

ТЕРМОДИНАМИКА ХЕМОСОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
И ПАРОВ ВОДЫ ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

Н.Ф.Стась, Г.Г.Савельев, В.В.Нахалов,
А.С.Гузенберг, А.М.Рябкин

(Представлена научным семинаром кафедры
общей и неорганической химии)

В последние годы в химической промышленности получают широкое распространение адсорбционные способы осушки газов и очистки их от нежелательных примесей. В связи с этим актуальными являются поиски новых адсорбентов., в особенности регенерируемых, которые можно использовать многократно.

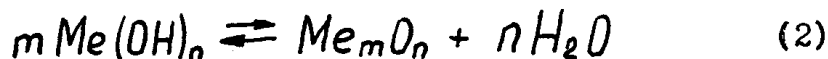
Окислы щелочных и некоторых щелочноземельных металлов давно используются для поглощения углекислого газа и влаги, однако они являются адсорбентами разового использования, так как образующиеся при адсорбции карбонаты и гидроокиси разлагаются при высоких температурах: карбонаты лития, натрия, калия, бария, стронция – более 1000°C, кальция – около 900°C.

Наряду с этим имеются металлы, карбонаты и гидроокиси которых разлагаются при сравнительно невысоких температурах, поэтому сорбенты на основе окислов этих металлов могут быть легко регенерированы. В связи с этим изучение адсорбционных свойств окислов имеет, как научное, так и практическое значение.

Для предварительной оценки перспективности окислов, как регенерируемых адсорбентов углекислого газа и паров воды, проведены термодинамические расчеты равновесия систем окисел металла-углекислый газ и окисел металла – вода и зависимости положения равновесия от внешних условий: температуры и давления.

Изобарно-изотермические потенциалы и константы равновесия обратимых реакций





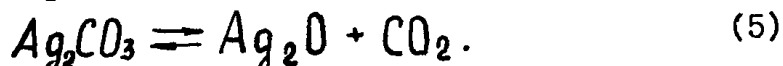
при различных температурах рассчитывались по формулам (1):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - \Delta C_{p, 298} T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right), \quad (3)$$

$$\lg K_p = \Delta G_T^\circ / 4,573 T, \quad (4)$$

где ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , $\Delta C_{p, 298}$ — тепловой эффект (кал/моль), изменение энтропии (кал/моль.град) и изменение теплоемкости (кал/моль.град) при протекании реакций в стандартных условиях; T — температура, °К. Полученные при этом по формуле (4) значения K_p численно равны парциальному давлению углекислого газа и паров воды в соответствующей системе при данной температуре. В расчетах использовались стандартные значения термодинамических функций, взятые из справочников [2,3].

Последовательность и интерпретацию результатов расчетов можно показать на примере системы



Согласно закону Гесса, изменение энтальпии, энтропии и теплоемкости при протекании данной реакции в стандартных условиях составляет соответственно 19,53 ккал/моль, 40,15 кал/моль.град и - 2,26 кал/моль.град. Изменение изобарно-изотермического потенциала при 25°C составляет 7559 кал/моль, а константа равновесия $2,9 \cdot 10^{-6}$.

Положительное значение величины ΔG° означает, что данная реакция при температуре 25°C может протекать справа налево и что при этой температуре возможно поглощение углекислого газа окисью серебра. При стехиометрическом соотношении компонентов хемосорбция возможна до остаточного давления углекислого газа $2,9 \cdot 10^{-6}$ атм ($2,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.).

При 100°C равновесное давление CO_2 в данной системе составляет 1,6 мм рт.ст. Следовательно, при этой температуре окись серебра может поглощать углекислый газ, если его парциальное давление в очищаемом газе будет более 1,6 мм рт.ст. и, наоборот, карбонат серебра будет разлагаться, если из системы производить откачку до парциального давления углекислого газа, меньшего этой величины.

При температуре 215°C равновесное давление углекислого газа составляет 760 мм рт.ст., следовательно, при этой температуре возможно полное разложение карбоната серебра.

Результаты расчетов равновесия реакций углекислого газа и воды с окислами двенадцати различных по свойствам металлов сведены в таблицу.

Т а б л и ц а
Парциальное давление углекислого газа и паров воды
в реакциях разложения карбонатов и гидроокисей не-
которых металлов

Реакция	Парциальное давление (атм) при температуре (°C)			
	25	100	200	300
$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{CO}_2$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	4,23	221	2915
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,51	17,5
$\text{BeCO}_3 \rightleftharpoons \text{BeO} + \text{CO}_2$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,99
$\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,16	20,4	477
$\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,43
$\text{HgCO}_3 \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{CO}_2$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,18
$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}_2$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	4,6
$\text{CoCO}_3 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{CO}_2$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,15	8,4
$\text{NiCO}_3 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{CO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	1,08	33,1
$\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{CO}_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,57
$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,12	4,29
$\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,12	8,95	167
$\text{Be(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1,70	64,6	692
$\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,33	83,1	871
$\text{Mn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,55	71,9
$\text{Fe(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	7,53	134
$\text{Co(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,39	87,5	1300
$\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,81	35,7	573

Из таблицы видно, что при температуре 25°C равновесие всех реакций, за исключением реакции между окисью бериллия и углекислым газом, сдвинуто в сторону поглощения CO_2 и H_2O окислами металлов с образованием соответствующих карбонатов и гидроокисей. При этой температуре термодинамически наиболее вероятно поглощение CO_2 окислами марганца, кадмия, магния, свинца и железа, а паров воды - окислами магния и марганца. Термическое разложение кар-

бонатов и гидроокисей указанных металлов – регенерация адсорбентов возможна при 150–250° в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} атм.

Меньшим химическим сродством к углекислому газу и воде обладают окиси меди, цинка, никеля. Однако и эти окислы при комнатной температуре можно использовать для осушки и очистки газов; их преимущество заключается в том, что регенерация термодинамически возможна при 88–120° при атмосферном давлении и еще более низких температурах (30–70°) – при откачке до 10^{-2} атм.

Что касается окиси бериллия, то к результатам расчета системы $\text{BeO} - \text{CO}_2$ следует отнестись критически. Из расчетов следует, что образование карбоната бериллия при 25° термодинамически невозможно, однако из литературы известно о существовании этого соединения и имеются методики его синтеза [4,5]. Возможно, найденные нами в единственном справочнике [2] стандартные термодинамические константы карбоната бериллия определены неточно. С другой стороны, не исключена возможность, что цитированные методики, включающие ряд операций в водных растворах, приводят к образованию не карбоната, а основной углекислой соли.

Окончательные выводы об использовании окислов металлов в качестве регенерируемых адсорбентов CO_2 и H_2O можно будет сформулировать после экспериментальных исследований кинетики адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Крестовников, В.Н.Вигдорович. Химическая термодинамика. Металлургиздат, М., 1962.
2. Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, М., 1971.
3. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1968.
4. С.Д.Шаргородский, О.И.Шор. Укр.хим.ж., 20, 357, 1954.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, ред. Г.Брауэр. ИЛ, М., 1956.