

Термодинамическая оценка возможности применения оксидов и карбоната щелочноземельных металлов для улавливания диоксида серы

А.В Жебель , В.В Шаповалов
Донецкий национальный технический университет

Источник: Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів/ Збірка доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів. Т.1,С.25-26 – Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, 2009 - 295 с.

Донецкая область имеет значительный производственный потенциал, в ней сконцентрировано более 2000 предприятий топливно-энергетической, металлургической, химической и других отраслей промышленности. Результатом антропогенной деятельности связанной с промышленным производством стало значительное ухудшение состояния окружающей среды и загрязнение атмосферы частности. Выбросы диоксида серы в Украине составляют около 1,02 млн. тонн, из них 0,36 млн. тонн приходится на Донецкую область. В связи с этим представляется актуальным поиск веществ, способных активно фиксировать двуокись серы из газовых смесей

Для получения количественных оценок, возможности осуществления сорбции диоксида серы различными соединениями, были осуществлены термодинамические расчеты реакций. Сделать вывод о возможности протекания реакции между химическими соединениями, можно используя данные об изменении энергии Гиббса в ходе этой реакции. Термодинамический потенциал определяется разницей между энтальпийным (ΔH) и энтропийным ($T\Delta S$) факторами, действующими на систему в ходе химического взаимодействия:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. При $\Delta G < 0$ процесс может протекать, при $\Delta G > 0$ процесс протекать не может (другими словами, если энергия Гиббса в начальном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот - то не может). Если же $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия. Анализ уравнения позволяет установить, какой из факторов, представляющих энергию Гиббса, ответственен за направление протекания химической реакции:

- $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ всегда, и реакция возможна при любой температуре;
- $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ всегда, и реакция невозможна ни при каких условиях;
- В остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала; при комнатной температуре, когда значение T небольшое, значение $T\Delta S$ также небольшое, и изменение энтальпии больше $T\Delta S$. Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермическое реакции становятся осуществляемым. [3]

Для расчета энергии Гиббса начальными данными являются значения изменений энтальпии и энтропии химической реакции при определенной температуре. В расчетах принималась температура 298 К, при которой рассчитывались значения энтальпии и энтропии реакций. Расчет сделан для оксидов и карбонатов ряда Mg - Ca - Sr - Ba, проявляют сорбционную активность, фосфатов и нитратов этих металлов, которые могут быть использованы как модифицирующие добавки поглотителей, а также некоторых соединений щелочных металлов, которые могут использоваться как активаторы процесса сорбции диоксида серы соединениями щелочноземельных металлов. Данные, полученные при расчете энергии Гиббса, сведены в таблицу.

Таблица 1 - Данные расчета термодинамических оценок сорбционной активности соединений щелочноземельных металлов

№	Реакция	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
1	$\text{MgO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3$	-116,54	-188,91	-60,24
2	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$	-227,40	-186,4	-171,85
3	$\text{SrO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SrSO}_3$	-299,80	-189,53	-243,32
4	$\text{BaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3$	-351,80	-199,6	-292,32
5	$\text{MgO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4$	-386,40	-286,15	-301,13
6	$\text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$	-492,00	-283,615	-407,48
7	$\text{SrO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrSO}_4$	-555,10	-283,315	-470,67
8	$\text{BaO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$	-611,50	-289,115	-525,34
9	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4 + 2\text{NO}_2$	-130,90	159,7	-178,49
10	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{NO}_2$	-122,50	145,6	-165,89
11	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SrSO}_4 + 2\text{NO}_2$	-102,50	159,2	-149,94
12	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NO}_2$	-113,70	149,9	-158,37
13	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{MgSO}_3 + 0,5\text{P}_4\text{O}_{10}$	94,06	-560,5	261,09
14	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{CaSO}_3 + 0,5\text{P}_4\text{O}_{10}$	12,00	-561,67	179,38
15	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{SrSO}_3 + 0,5\text{P}_4\text{O}_{10}$	-33,62	-	-
16	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{BaSO}_3 + 0,5\text{P}_4\text{O}_{10}$	-	-	-
17	$2\text{LiNO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$	-106,32	204,372	-167,22
18	$2\text{NaNO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$	-84,90	148,5	-129,15
19	$2\text{KNO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$	-80,94	141,63	-123,15
20	$\text{MgCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3 + \text{CO}_2$	-15,85	-14,01	-11,68
21	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$	-50,01	-26,00	-42,26
22	$\text{SrCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SrSO}_3 + \text{CO}_2$	-65,21	-18,90	-59,58
23	$\text{BaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3 + \text{CO}_2$	-99,91	-27,80	-91,63
24	$\text{MgCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CO}_2$	-285,71	-111,12	-252,60
25	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$	-314,61	-123,21	-277,89
26	$\text{SrCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrSO}_4 + \text{CO}_2$	-320,51	-112,42	-287,01
27	$\text{BaCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2$	-359,61	-117,32	-324,65

Из полученных термодинамических оценок видно, что энергия Гиббса реакций с двуокись серы в ряде соединений Mg - Ba меньше 0, за исключением фосфатов, что определяет их инертность по отношению к SO₂. При рассмотрении ряда Mg - Ca - Sr - Ba энергия Гиббса закономерно убывает, как следствие в многокомпонентных системах приоритет в реакции иметь соединения металлов с большим молекулярным весом. Из этого следует, что термодинамически возможно применение всех оксидов и карбонатов щелочноземельных металлов для фиксации диоксида серы из газовых смесей. Полученные данные $\Delta G < 0$ для нитратов щелочных металлов (при $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$), свидетельствуют о возможности их применения для активации соединений щелочноземельных металлов для поглощения диоксида серы.