

С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко

**ПОЛУЧЕНИЕ
СВЯЗАННОГО АЗОТА
В ПЛАЗМЕ**

УД76-14770-э-76-89134ау

Издательское объединение «Вища школа»
Головное издательство
Киев — 1976

Получение связанного азота в плазме. Ганз С. Н., Пархоменко В. Д. Издательское объединение «Вища школа», 1976, 192 с.

В монографии приведены общие сведения о низкотемпературной плазме и методах ее получения, рассмотрены физико-химические основы окисления азота в плазме, показано влияние технологических параметров на процесс окисления азота воздуха, описана опытно-промышленная установка для синтеза монооксида азота.

В отдельных главах приведены термодинамические основы и кинетика процессов синтеза цианистого водорода, дициана, нитрида фосфора и цианамиды кальция. Дано обоснование наиболее оптимальных технологических параметров процессов этих производств и конструкций плазменных аппаратов, а также дана экономическая оценка плазменных методов синтеза указанных продуктов.

Монография предназначена для широкого круга инженерно-технических работников химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, для аспирантов.

Табл. 46. Ил. 69. Библиогр. 80.

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии
Зав. редакцией Т. С. Антоненко

Г 20504—160
М211(04)—76 305—76

© Издательское объединение «Вища школа», 1976.

Непрерывное развитие производства связанного азота является важнейшим условием повышения продуктивности сельского хозяйства и успешной работы многих отраслей промышленности.

В настоящее время основой почти всех продуктов связанного азота является синтетический аммиак. Эта отрасль химической промышленности достигла наиболее высокого технического совершенства и основывается на фундаментальных теоретических исследованиях. Однако производство аммиака базируется на углеродном сырье, запасы которого ограничены. Кроме того, синтез аммиака — это сложное многостадийное производство, требующее больших капитальных затрат и дорогостоящих материалов.

Непрерывно возрастающая потребность сельского хозяйства и промышленности в продуктах связанного азота ставит перед исследователями новые задачи — найти дешевые источники сырья, разработать эффективные высокоскоростные методы производства с максимальной степенью использования сырьевых материалов при наименьших капитальных и эксплуатационных затратах. Одним из таких способов является плазмохимический метод связывания атмосферного азота с другими элементами.

В настоящей работе представлены теоретические и экспериментальные данные исследований по получе-

нию азотных соединений: оксидов азота, цианистых соединений, цианамида кальция и нитрида фосфора, синтезированных в низкотемпературной плазме.

Основным компонентом для синтеза всех азотных соединений в плазме является азот.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Плазма представляет собой ионизированную газообразную систему, состоящую из атомов, молекул, ионов и электронов. Общий заряд плазмы равен нулю.

Физические свойства плазмы значительно отличаются от свойств газов. Если газообразные вещества являются изоляторами электрического тока, не излучают свет и не испытывают влияния магнитных сил, то плазма, наоборот, является хорошим проводником электрического тока, излучает свет и подвержена влиянию магнитного поля.

Основными особенностями плазмы, которые могут быть использованы в химической технологии, являются: высокие температуры, концентрация большого количества энергии в малом объеме и воздействие ионизированного газа на многие химические и физические процессы.

В зависимости от степени ионизации $[\alpha = \frac{n_i}{N}]$, где n_i — количество ионов; N — общее число частиц] можно получить высокотемпературную ($\alpha = 100\%$) и низкотемпературную ($\alpha = 1\%$) плазмы.

Температура последней находится в пределах $5-50 \cdot 10^3$ °K.

За счет химических реакций можно достигнуть температуры до 5500°C, при этом степень ионизации получаемых продуктов незначительна. За счет освобождения энергии ядерных связей можно получить плазму с температурой 10^6-10^9 °K. Проблемы высокотемпературной плазмы относятся к термоядерному синтезу и звездной динамике. Область между температурами, достигаемыми в результате химических и термоядерных реакций, занимает низкотемпературная плазма, которая находит все более широкое применение в промышленности.

Плазма может быть *изотермической* и *неизотермической*. В изотермической плазме температуры электронного и молекулярного газов равны и роль электрического поля состоит в сообщении плазме энергии, достаточной для поддержания высокой температуры. В изотермической плазме основным источником заряженных частиц становится термическая ионизация газа, при которой большая часть электронов и ионов образуется при соударениях между нейтральными молекулами или атомами, а не при столкновениях с электронами. В такой плазме между нейтральными молекулами газа, с одной стороны, и ионами и электронами, с другой стороны, устанавливается равновесие. Концентрации различных частиц определяются термодинамическим равновесием и могут быть подсчитаны, если известны соответствующие константы равновесия и температуры, по обычным формулам термодинамики. Механизм химических реакций внутри изотермической плазмы не отличается от механизма реакций, протекающих при высокой температуре, созданной в системе любым другим способом. В этом случае имеет место термическая активация реакций.

По иному характеризуется состояние в *неизотермической* плазме, например, в плазме тлеющего или электронно-ионного разряда, ВЧ- и СВЧ-плазме температура электронного газа значительно превышает температуру молекулярную [1]. Здесь концентрации частиц, из которых некоторые могут быть химически активными, определяются не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием, возникающим вследствие конкуренции различных процессов образования и расходования частиц. Поэтому, в зависимости от соотношения скоростей противоположно направленных процессов, концентрации частиц плазмы могут существенно отличаться от термодинамического равновесия, значительно превышая последние. В этом случае целесообразнее говорить о специфической электрической активации реакций.

Получение изотермической плазмы возможно в электрических дугах, *неизотермической* — в ВЧ- и СВЧ-разрядах [2]. Условием существования изотермической плазмы является ее квазинейтральность, когда общий заряд плазмы равен нулю, т. е. когда

сохраняется равенство объемных концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц. Всякое разделение зарядов в плазме приводит к возникновению мощных электрических полей, возникающих из-за флуктуаций заряженных частиц; электрическое поле автоматически выравнивает концентрацию зарядов противоположного знака. Следовательно, квазинейтральность плазмы электрической дуги объясняется отсутствием сил, достаточных для существенного нарушения ее электрического равновесия.

Плазма излучает большое количество энергии, что обусловлено, главным образом, столкновением между частицами плазмы.

Для плазменных источников характерны три вида *излучения*: *дискретное*, возникающее при внутриатомном переходе электрона с одного уровня на другой, *рекомбинационное* и *тормозное*, возникающие при высоких температурах [3].

Явление рекомбинации электрона с ионом заключается в том, что свободный электрон захватывается ионом и переходит в связанное состояние. При этом освобождается энергия, равная сумме кинетической энергии свободного электрона и энергии его связи.

Тормозное излучение плазмы наблюдается при мгновенном изменении скорости заряженных частиц. Это приводит к возникновению электромагнитного излучения, энергия которого заимствуется из кинетической энергии частиц. Другими словами, электрон может при столкновении с атомом потерять часть своей энергии, которая излучается в виде фотона.

Получение низкотемпературной плазмы может быть достигнуто различными методами: в импульсных и искровых разрядах, при взрывах тонких металлических проволочек под действием сильного тока, в ударных и детонационных волнах, при ядерных взрывах, а также в электрических дугах. В настоящее время в электрических дугах удалось получить стационарное состояние плазмы с температурой до 20 000°C и выше.

Электрической дугой называется газовый разряд, характеризующийся током более 1 а и относительно низкими катодным и анодным падениями потенциалов (несколько десятков вольт). Стабильно горящий дуговой разряд поддерживается в результате приэлек-

тродных процессов самой электрической дуги. Протекание тока в электрической дуге обусловлено высокой температурой газа. Под воздействием электрического поля, возникающего между электродами, электроны движутся от катода к аноду, положительные ионы — наоборот. Скорости движения электронов во много раз превышают скорости ионов. В результате столкновения электронов с тяжелыми ионами и нейтральными частицами кинетическая энергия электронов превращается в энергию хаотического теплового движения. Свойства низкотемпературной плазмы использованы для получения многих веществ, в том числе и соединений азота (оксидов азота, цианистых соединений, нитридов и др.).

Все эти соединения азота получают в азотной или воздушной плазме и являются исходными веществами для получения многих удобрений и других продуктов связанного азота (см. схему).

Так, из оксидов азота можно получить нитриты и нитраты K, Na, Ca, Mg и другие вещества.

Из цианистых соединений HCN и $(CN)_2$ получают цианамид кальция, оксамид, мочевины, тиомочевину и другие высококонцентрированные азотные удобрения.

Нитрид фосфора является медленнорастворимым сверхконцентрированным удобрением, но при гидролизе из него можно получить легко растворимые в воде различные азотно-фосфорные удобрения.

В этой книге представлены термодинамические основы и кинетические закономерности процессов получения в плазме оксидов азота, цианистых соединений, цианамидов кальция, нитрида фосфора; разработаны технологические методы и плазменная техника для осуществления этих процессов.

В первой главе приведены результаты исследований по синтезу монооксида азота в плазме, во второй и третьей главах — данные теоретических и экспериментальных исследований по получению цианистых соединений HCN и $(CN)_2$.

В четвертой главе даны сведения о механизме и скорости процесса синтеза нитрида фосфора в плазме из элементарных азота и фосфора.

Пятая глава посвящена исследованиям кинетики процесса получения цианамидов кальция из оксида

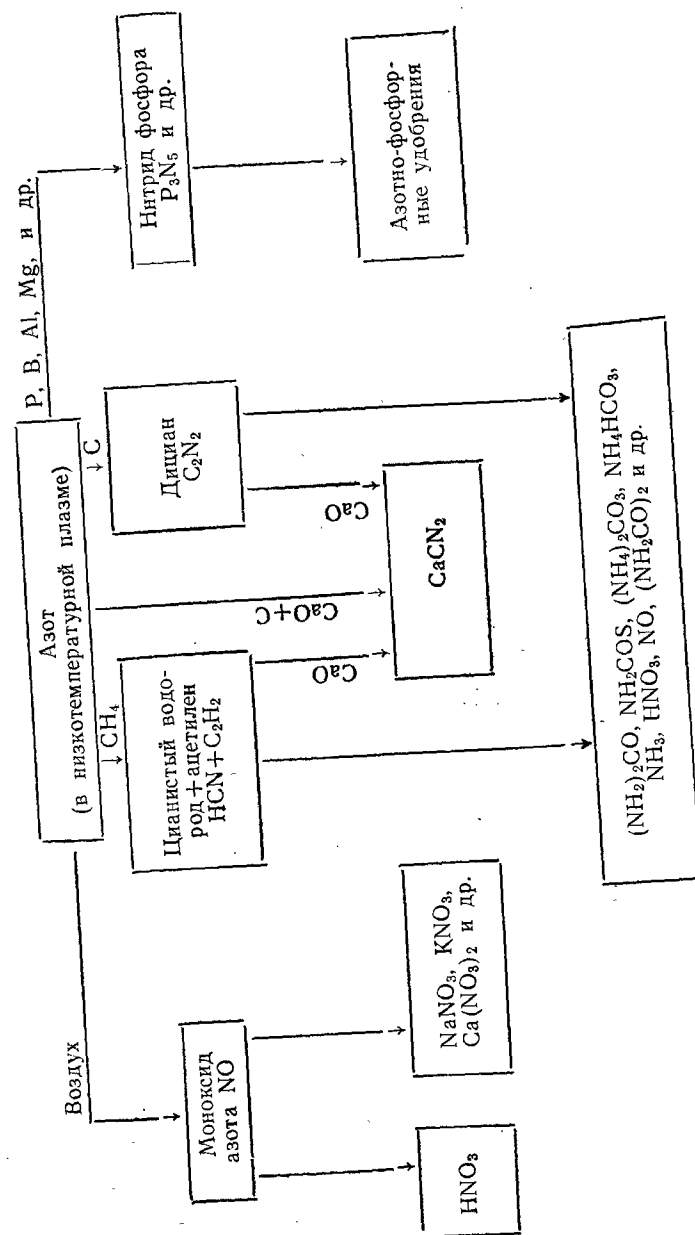


Схема. Получение связанного азота с помощью низкотемпературной плазмы.

кальция; цианистого водорода и дициана, синтезированных в плазме.

В теоретических и экспериментальных исследованиях принимали участие кандидаты технических наук А. И. Руденко, А. П. Мельник, Ю. И. Краснокутский, В. К. Макоид, О. И. Полянчиков, В. И. Федоров, П. И. Сорока, Б. И. Мельников, Н. И. Александров.

В рукописи использованы материалы статей и диссертаций, выполненных под руководством профессора С. Н. Ганза, доцента В. Д. Пархоменко и канд. техн. наук Ю. И. Краснокутского.

СИНТЕЗ МОНОКСИДА АЗОТА В ПЛАЗМЕ

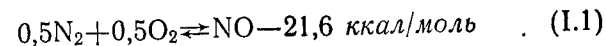
Первые исследования по получению монооксида азота из воздуха в электрической дуге были начаты в XVIII ст. (1781—1884) Д. Кавендишем и Дж. Пристли [4, 5].

Позднее, в XIX ст., этот способ был осуществлен в промышленном масштабе благодаря работам выдающихся исследователей и инженеров Л. Ловджоя и М. Брэдли, Т. Биркеланда и Д. Эйде, братьев П. и Л. Паулинг, Л. Н. Мосцицкого, А. И. Горбова, В. Ф. Миткевича и других, создавших оригинальные конструкции электродуговых печей. В этих установках получали газ с содержанием 1—2% оксидов азота при средних энергетических выходах до 1,3 г-моль NO на 1 квт·ч [4].

В XX ст. электродуговой метод фиксации азота был вытеснен более экономичным методом — синтезом аммиака —, который в настоящее время обеспечивает получение более 98% связанного азота.

Несмотря на техническое совершенство этого метода, в СССР и за рубежом вновь начаты интенсивные исследования по прямой фиксации атмосферного азота с применением низкотемпературной плазмы.

Окисление азота при высоких температурах протекает по уравнению:



I. 1. Константа равновесия K_p реакции определяется для реакции (I. 1) из равенства:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{0,5} p_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad (\text{I.1.2})$$

или

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \quad (I.1.3)$$

Впервые зависимость концентрации образующегося монооксида азота от температуры была определена В. Г. Нернстом, Ф. Фиком, К. Еллинеком и Ф. Габером [4, 5, 6], которые изучили равновесие этой реакции при температурах до 2000°С.

На основании этих работ были найдены уравнения изохоры реакции взаимодействия азота с кислородом при более высоких температурах:

$$\text{по Нернсту: } K_p = -\frac{9452}{T} + 1,0884; \quad (I.1.4)$$

$$\text{по Габеру: } K_p = -\frac{9460}{T} + 1,0740. \quad (I.1.5)$$

Распространенность уравнений (I.1.4) и (I.1.5) на область температур до 3000°С в дальнейшем была подтверждена экспериментально.

Равновесную концентрацию NO можно определить из зависимости:

$$K_p = \frac{X^2}{(79,2 - 0,5X)(20,8 - 0,5X)} \cdot \frac{X^2}{1647}, \quad (I.1.6)$$

где X — концентрация монооксида азота, %; 79,2 и 20,8 — концентрации азота и кислорода в воздухе, %.

После определения значения константы равновесия по Нернсту (I.1.4), уравнение (I.1.6) для воздуха примет вид:

$$\lg X = -\frac{4726}{T} + 2,152, \quad (I.1.7)$$

а для соотношения $N_2 : O_2 = 1 : 1$

$$\lg X = -\frac{4726}{T} + 2,243. \quad (I.1.8)$$

Так как прямой синтез монооксида азота возможен только при высоких температурах, то при расчете равновесной концентрации следует учитывать диссоциацию молекул азота и кислорода.

Е. И. Еремин и А. Н. Мальцев рассчитали равновесную систему для атмосферного давления с учетом диссоциации молекул.

Л. С. Полак с сотрудниками рассчитали процесс окисления азота с учетом диссоциации кислорода на атомы для воздуха и эквимолекулярной азотно-кислородной смеси в интервале температур 2000—5000°К для давлений 0,1; 1 и 10 атм.

По этим расчетам равновесная концентрация монооксида азота в зависимости от температуры имеет максимум при атмосферном давлении в интервале температур 3 100—3 400°К.

В диапазоне температур 2000—2500°К давление не оказывает заметного влияния на равновесие системы. С повышением температуры (выше 2500°К) давление все сильнее влияет на равновесие.

Так как термодинамические расчеты синтеза NO проведены для ограниченного числа компонентов, участвующих в реакции, и в сравнительно узком диапазоне температур и давлений, нами проведены расчеты с учетом применения различных плазменных сред в более широком диапазоне температур и давлений [7, 8].

Кинетические закономерности процесса образования монооксида азота. Скорость образования монооксида азота в зависимости от температуры при атмосферном давлении впервые была определена К. Еллинеком [7, 8]. Полученные им данные представлены в табл. I.1.

Таблица I.1

Зависимость скорости образования половины равновесной концентрации NO от температуры

Температура, °К	1500	1700	1900	2100	2300	2500	2900
Время, сек	$1,1 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$	5	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-5}$

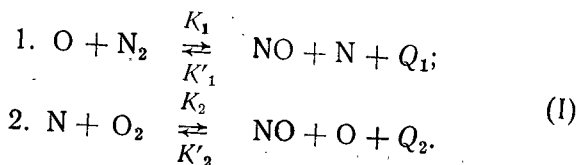
Я. Б. Зельдович, Н. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [9, 10] изучали кинетику реакции

окисления азота при горении многих горючих веществ.

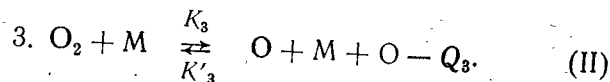
Авторами было установлено, что образование монооксида азота зависит от концентрации кислорода и азота в продуктах реакции и от температуры реакции, но не связано с природой горючего.

Физическое тепло предварительного подогрева исходной смеси эквивалентно химической энергии взрыва. Во всех опытах выход монооксида азота был ниже равновесного при максимально достигнутой температуре. Это говорит о термической природе реакции окисления азота, не зависящей от способа нагревания азотно-кислородной смеси.

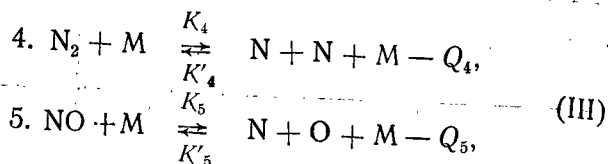
Реакция окисления азота протекает по цепному неразветвленному механизму [9, 10]:



Концентрация атомарного кислорода, который является инициатором цепи, в процессе реакции остается постоянной и определяется равновесием реакции диссоциации кислорода:



При этом значительную роль при высоких температурах играют следующие реакции:



где М — какая-либо частица системы.

По К. Рею, значения констант равновесия реакции

(I—III) определяются из уравнений (для воздуха в пределах температур 3000—8000°K):

$$K_{p1} = 4,5 \exp \left(-\frac{75000}{T} \right);$$

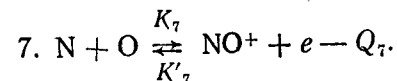
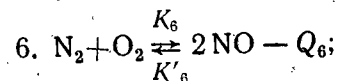
$$K_{p2} = 4,16 \exp \left(-\frac{32020}{T} \right);$$

$$K_{p3} = 1,2 \cdot 10^3 T^{-0.5} \exp \left(-\frac{118000}{T} \right); \quad (\text{I.1.9})$$

$$K_{p4} = 18 \exp \left(-\frac{224900}{T} \right);$$

$$K_{p5} = 4,0 \exp \left(-\frac{150000}{T} \right).$$

Дополнительно учтены реакции:



Константы равновесия этих реакций определяются по уравнениям:

$$K_{p6} = 19 \exp \left(-\frac{42980}{T} \right); \quad (\text{I.1.10})$$

$$K_{p7} = 3,6 \cdot 10^{-10} T^{1.5} \exp \left(-\frac{63000}{T} \right).$$

Значения энергий диссоциации E_d кислорода, азота и монооксида азота на атомы при абсолютном нуле соответственно равны [4, 10, 11]: $E_{d3} = 117\,973$ кал/моль; $E_{d4} = 225\,072$ кал/моль и $E_{d5} = 150\,043$ кал/моль.

Исходя из этих значений, тепловые эффекты реакций (I) выражаются такими цифрами: $Q_1 = 75\,029$ кал/моль и $Q_2 = 32\,070$ кал/моль.

При цепном механизме процесса окисления азота абсолютные значения констант скорости реакций

образования и разложения монооксида азота соответственно рассчитываются по уравнениям:

$$K = \frac{1,1 \cdot 10^3}{V(O_2)} \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек}, \quad (I.1.11)$$

$$K' = \frac{53}{V(O_2)} \exp\left(-\frac{92000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек}, \quad (I.1.12)$$

где (O_2) — мгновенная концентрация кислорода, $г/см^3$.

Энергия активации реакции образования монооксида азота складывается из энергии, необходимой для образования одного атома кислорода, и энергии активации для первой реакции цепи. Эффективное значение энергии образования одного атома кислорода в температурном диапазоне 2000—5000°K равно 61 ккал/моль.

Н. Глик и др. [4, 11], исследуя кинетику образования монооксида азота в интервале температур 2000—3000°K в ударной трубе нашли значение энергии активации образования монооксида азота $E = 135 \pm 5$ ккал/моль и зависимости константы скорости этой реакции от температуры.

Энергия активации реакции (I.1.1) ($E_1 = E = 74 \pm 5$ ккал/моль) совпадает с ее тепловым эффектом.

Уравнение скорости реакции (изменения мгновенной концентрации во времени $\frac{d(NO)}{dt}$) образования — разложения монооксида азота, приведенное в некоторых работах [10, 11], для интервала температур 2000—3000°K имеет вид:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{5 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right)}{V(O_2)} \{[NO]^2 (NO)^2\} \quad (I.1.13)$$

Характерное время реакции τ , за которое образуется равновесное количество монооксида азота, выражается уравнением [6, 19]:

$$\tau = \left\{ \frac{5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right)}{V(O_2)} [NO] \right\} \text{ сек.} \quad (I.1.14)$$

С учетом реакции разложения монооксида азота за

время τ образуется примерно 75% монооксида азота от равновесного количества. В уравнениях (I.1.13) и (I.1.14)

$$[NO] = 8 \frac{V(O_2)(N_2)}{3} \exp\left(-\frac{43000}{RT}\right);$$

$[NO]$ — равновесная концентрация монооксида азота, моль/л; (O_2) , (N_2) , (NO) — мгновенные концентрации кислорода и азота, моль/л; τ — время, сек.

Л. С. Полак и В. С. Щипачев [6, 19] показали применимость кинетического уравнения Я. Б. Зельдовича и других авторов для температур 3000—4500°K. Авторы интерпретировали это уравнение в следующем виде, предполагая отсутствие разложения NO:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{8,45 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right)}{V(O_2)}, \quad (I.1.15)$$

где (O_2) , (N_2) , (NO) — мгновенные концентрации компонентов, моль/см³.

А. И. Розловский [12, 13] считает, что процесс прямой фиксации азота протекает со сверхравновесными выходами. Этому способствует ионизация компонентов без значительного повышения среднemasовой температуры реакции с образованием ионов азота и кислорода, которые быстро реагируют с молекулярным азотом или кислородом с малой или нулевой энергией активации и образуют монооксид азота.

Разложение монооксида азота. К. Елинек впервые экспериментально определил скорость разложения монооксида азота в интервале температур 690—1750°С при атмосферном давлении и на основании найденной закономерности рассчитал скорость этой реакции для более высоких и низких температур. Эти данные приведены в табл. I.2.

В дальнейшем кинетику разложения монооксида азота изучали и многие другие исследователи.

Кинетические уравнения Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [11, 14, 10] для обратимой реакции окисления азота имеют вид:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{2 K'_1 K'_2 K_{p1} V(O_2)}{K'_2 (O_2) + K_1 (NO)} \{[NO]^2 - (NO)^2\}, \quad (I.1.16)$$

Зависимость времени релаксации NO от температуры

Таблица 1.3

Температура, °К	Время релаксации, сек	Температура, °К	Время релаксации, сек
1000	$2,2 \cdot 10^{12}$	2300	$5,3 \cdot 10^{-3}$
1700	140	3000	$7,8 \cdot 10^{-5}$
2000	1	4000	$7,2 \cdot 10^{-7}$

некоторыми критическими значениями скорости охлаждения G_K (град/сек) и температуры (T_K °К), которые могут быть определены по уравнениям:

$$G_K = \left(\frac{dT}{dt} \right) = -1,06 \cdot 10^8 RT_K \sqrt{(N_2)} \exp \left(\frac{10+500}{RT_K} \right), \quad (I.1.22)$$

$$(NO)_{оп} = [NO] = 8 \frac{\sqrt{(O_2)(N_2)}}{3} \exp \left(-\frac{43000}{RT_K} \right). \quad (I.1.23)$$

где (O_2) и (N_2) — мгновенные концентрации компонентов, моль/л; $[NO]$ — равновесная концентрация монооксида азота, моль/л; $(NO)_{оп}$ — концентрация монооксида азота, найденная из опыта, моль/л.

В уравнении (I.1.22) знак минус показывает, что температура изменяется в сторону охлаждения. Сопоставление значений G_K , (NO) , найденных по уравнениям (I.1.22) и (I.1.23), с величиной реальной скорости охлаждения $\Psi_{T=T_K}$ позволяет оценить режим каждого эксперимента. Если соблюдается равенство $G_K = \Psi_{T=T_K}$, то выход монооксида азота лимитируется скоростью охлаждения и имеет место оптимальный режим закалки.

Если $G_K \ll \Psi_{T=T_K}$, то выход NO лимитируется низкой скоростью реакции синтеза, ввиду недостаточной температуры нагрева азотно-кислородной смеси.

Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий методами теории подобия установили зависимость выхода монооксида азота (при взрывах смесей, содержащих азот и кислород) от скорости охлаж-

дения системы, предполагая мгновенный подъем температуры до максимального значения, и дальнейшего протекания процесса разложения монооксида азота при охлаждении газовой смеси [16].

Л. С. Полак с сотрудниками [6, 11, 19] получили в результате интегрирования кинетического уравнения Зельдовича, Садовникова и Франк-Каменецкого следующую оптимальную функцию для скорости закалки монооксида азота:

$$\frac{dT}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} \exp \left(-\frac{86000}{RT} \right) \frac{([NO]^2 - (NO)^2)(T_{нач} - T_{кон})}{\sqrt{[O_2]}}, \quad (I.1.24)$$

где $[NO]$ — равновесная концентрация монооксида азота, моль/см³; $[O_2]$ — равновесная концентрация кислорода, моль/см³; (NO) — текущая концентрация монооксида азота, моль/см³.

Уравнение (I.1.24) получается при предположении, что разложение монооксида азота при закалке происходит равномерно, т. е.

$$\frac{d(NO)}{dt} = \text{const} = \frac{0,05 (NO)_{нач}}{T_{нач} - T_{кон}} \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{сек}), \quad (I.1.25)$$

где $T_{нач}$ — температура в начале закалки, °К; $T_{кон}$ — температура в конце закалки, °К; $(NO)_{кон}$ — концентрация монооксида азота в конце закалки, моль/см³; $(NO)_{нач}$ — концентрация монооксида азота в начале закалки, равная его равновесной концентрации при температуре $T_{нач}$, моль/см³.

Авторами [6, 11, 7] определено, что наибольшая скорость закалки $T = T_{нач}$ должна быть в пределах $10^6 - 10^8$ град/сек. Эта скорость снижается до значений порядка 10^4 град/сек при 1800°К.

В настоящее время существует ряд методов закалки монооксида азота: охлаждение газа в трубчатых холодильниках за счет теплообмена с жидкостью; впрыскивание жидкости в высокотемпературный поток газа; смешение высокотемпературного потока с холодным

газом; расширение в сопле Лаваля; в кипящем слое; магнитно-гидродинамический метод с одновременным получением электроэнергии и др.

На основании вышеприведенных теоретических основ высокотемпературного синтеза NO нами были проведены дополнительные теоретические и экспериментальные исследования с целью определения наиболее оптимальных технологических параметров процесса синтеза NO — температуры, давления, состава и концентраций исходных газовых смесей, объемных скоростей газа.

При расчете равновесных выходов монооксида азота учитывались следующие составы исходных газовых смесей:

а) различные соотношения $N_2 : O_2$;

б) система $N-O-H$, в случае ввода в плазму воды;

в) система $N-O-H-C$, в случае ввода в плазму углеводородов.

При подаче в плазму паров воды предполагалось, что после синтеза при охлаждении газов пары воды сконденсируются, вследствие чего повысится концентрация NO в газе.

При подаче в плазму углеводородов учитывалось, что во время сгорания их выделяется большое количество тепла, за счет которого можно уменьшить расход электроэнергии на образование плазмы.

В экспериментальных исследованиях, в качестве плазмообразующих газов были испытаны воздух, аргон, чистый азот, аргоно-азотная смесь, воздух с добавками воды, метана, диоксида углерода, монооксида азота.

1. 2. Расчет равновесных выходов NO при различных соотношениях $N_2 : O_2$. В расчете приняты следующие обозначения: n_A и n_B — соответственно количество килограмм-молекул азота и кислорода в исходной смеси и X — количество килограмм-молекул монооксида азота в равновесной смеси. В состоянии равновесия содержание азота и кислорода в газовой смеси соответственно равно $(n_A - \frac{X}{2})$ и $(n_B - \frac{X}{2})$ кг-моль, а общее количество килограмм-молекул: $(n_A - \frac{X}{2}) + (n_B - \frac{X}{2}) =$

$=1$, тогда константа равновесия характеризуется уравнением:

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{ин}} \right). \quad (1.2.1)$$

Для реакции в газовой фазе $bB + cC + \dots \rightleftharpoons rR + sS + \dots$:

$$K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_B^b p_C^c}, \quad (1.2.2)$$

$$K_n = \frac{n_R^r n_S^s}{n_B^b n_C^c}, \quad (1.2.3)$$

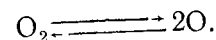
где P — общее давление в системе; $p_B^b, p_C^c, p_R^r, p_S^s$ — парциальные давления соответствующих компонентов в равновесной смеси; n_B, n_C, n_R, n_S — число молей соответствующих компонентов; $\Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots + n_{ин})$ — число молей инертного газа.

Уравнение 1.2.2 приобретает вид:

$$K_{p1} = \frac{X}{\left(n_A - \frac{X}{2}\right)^{0.5} \left(n_B - \frac{X}{2}\right)^{0.5}}. \quad (1.2.4)$$

Из уравнения (1.2.1) методом последовательных приближений находим X и состав равновесной смеси при температурах от 2000 до 2500°K для азотно-кислородных смесей различного состава.

При температурах выше 2600°K необходимо учитывать диссоциацию кислорода на атомы по уравнению:



Тепловой эффект этой реакции $Q = 117\,973$ ккал/кг-моль.

Константа равновесия реакции выражается уравнением:

$$K_{p2} = \frac{p_{O_2}^2}{p_{O_2}}. \quad (1.2.5)$$

В диапазоне температур 2600—4000°K можно пренебречь диссоциацией азота. При этих условиях был произведен расчет на 1 кг-моль исходной смеси: n_A и n_B — количество килограмм-молекул азота и кислорода, $n_A + n_B = 1$. Обозначим: X — количество килограмм-молекул монооксида азота, Y — количество килограмм-молекул атомарного кислорода в равновесной смеси, тогда азота и кислорода в состоянии равновесия соответственно будет: $(n_A - \frac{X}{2})$ и $(n_B - \frac{X}{2} - \frac{Y}{2})$ кг-моль.

В соответствии с уравнением (I.2.1) при атмосферном давлении уравнение (I.2.4) приобретает вид:

$$K'_{P_1} = \frac{X^2}{(n_A - \frac{X}{2})(n_B - \frac{X}{2} - \frac{Y}{2})}; \quad (I.2.6)$$

$$K'_{P_2} = \frac{Y}{(n_B - \frac{X}{2} - \frac{Y}{2})(1 - \frac{Y}{2})}. \quad (I.2.7)$$

Из этого уравнения определяем:

$$Y = \frac{4(n_A n_B - 0,5 X - X^2 \frac{1}{K'_{P_1}} - 0,25)}{2 n_A - X}. \quad (I.2.8)$$

Для определения X и Y задаемся наиболее вероятным значением X . Подставляя его в уравнение (I.2.7), находим Y , после чего X и Y подставляем в уравнение (I.2.6) и получаем величину K_{P_2} . Повторяем аналогичный расчет несколько раз и на основании результатов строим график в виде кривой. Затем интерполяцией определяем значение X , отвечающее K_{P_2} при данной температуре. Подставляя найденное значение X в уравнение (I.2.8), определяем Y .

Состав продуктов нагрева азотно-кислородных смесей в молярных процентах в состоянии равновесия определяем по уравнениям:

$$NO = \frac{X \cdot 100}{1 + \frac{Y}{2}} = \frac{2 X}{2 + Y} \cdot 100, \quad (I.2.9)$$

$$O_2 = \frac{2 n_B - X - Y}{2 + Y} \cdot 100, \quad (I.2.10)$$

$$N_2 = \frac{2 n_A - X}{2 + Y} \cdot 100, \quad (I.2.11)$$

$$O = \frac{2 Y}{2 + Y} \cdot 100. \quad (I.2.12)$$

Равновесная концентрация монооксида азота в зависимости от температуры имеет максимум при атмосферном давлении в интервале температур 3100—3400°K. Недостаточный нагрев или перегрев реагирующей системы относительно оптимальной температуры приводит к уменьшению содержания монооксида азота в равновесной смеси. В интервале температур 2000—2500°K давление не оказывает заметного влияния на равновесие системы. С увеличением температуры выше 2500°K давление все значительнее влияет на равновесный выход монооксида азота. Это происходит потому, что реакция диссоциации кислорода протекает с увеличением объема, следовательно, повышение давления будет сдвигать равновесие реакции в сторону повышения концентрации молекулярного кислорода. Поэтому с повышением давления оптимальная температура процесса окисления азота сдвигается в сторону более высоких температур. Результаты расчета для системы $N - O$ приведены на рис. I.1, а и I.1, б.

Термодинамический расчет системы $O - H - N$. При расчете равновесия системы элементов $H - O - N$ были рассмотрены в качестве исходных компонентов смеси азота с водой при соотношении $H_2O : N_2 = 1; 2; 4$, а также смеси воды с азотно-кислородными смесями (близкими по составу к атмосферному воздуху) с соотношением $H_2O : (0,2O_2 + 0,8N_2) = 0; 0,1; 0,2; 1,0; 2,5; 4,0$ в интервале температур 3200—6000°K, при давлениях 10, 5 и 1 *атм*.

При расчете равновесия системы $H - O - N$ учтены 17 соотношений и радикалов, образуемых этими компонентами: $O_2; O_3; H_2; OH; HO_2; H_2O; H_2O_2; N_2; N_3; NO_2; N_2O; NH; NH_2; NH_3; N_2H_4; HNO$.

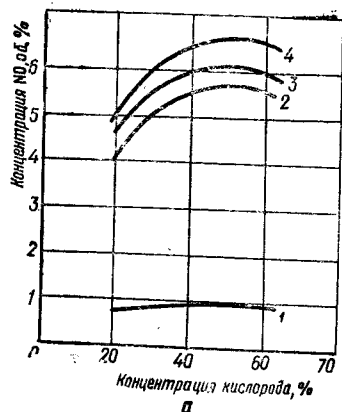


Рис. I. 1. а. Зависимость равновесной концентрации NO от соотношения $N_2 : O_2$ при $T^\circ K$:
1 — 2000; 2 — 3000; 3 — 8200; 4 — 8500.

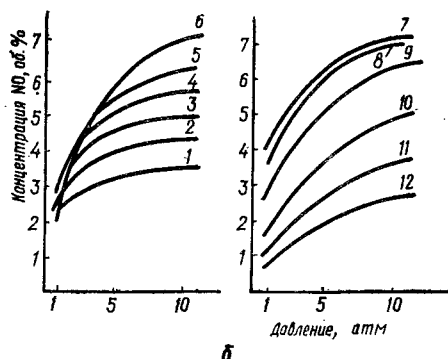


Рис. I. 1. б. Зависимость равновесной концентрации NO от давления для смеси $0,2O_2 + 0,8N_2$ при $T^\circ K$:
1 — 3200; 2 — 3300; 3 — 3400; 4 — 3500; 5 — 3600;
6 — 3800; 7 — 4000; 8 — 4100; 9 — 4500; 10 — 5000; 11 — 5500; 12 — 6000.

ты при нагревании ведут себя как идеальные газы. В таком случае законы сохранения вещества, энергии, закон действующих масс и закон Дальтона полностью определяют состояние системы.

Состав и термодинамические свойства равновесных продуктов однозначно зависят от элементарного состава, температуры и давления. Этот вывод является следствием ранее установленного Я. Б. Зельдовичем [17] положения о том, что для смеси реагирующих газов система уравнений, вытекающих из закона действующих масс и сохранения вещества, при заданных T и P имеет всегда только одно положительное решение. Предположим, что в системе установлено тепловое и химическое равновесие, система теплоизолирована а температура и давление смеси распределены равномерно.

В расчетах принимаем, что газообразные продук-

В соответствии с этим, определяющими уравнениями системы будут:
уравнение, выражающее закон Дальтона,

$$P_r = p_H + p_O + p_N + \sum_1^i p_i; \quad (I.2.13)$$

уравнения элементарного материального баланса

$$\frac{\sum N}{\sum O} = \frac{p_H + \sum_1^i m p_i}{p_O + \sum_1^i c p_i}, \quad (I.2.14)$$

$$\frac{\sum N}{\sum O} = \frac{p_N + \sum_1^i n p_i}{p_O + \sum_1^i c p_i}; \quad (I.2.15)$$

уравнение, связывающее константы равновесия реакций разложения компонентов на элементы с парциальными давлениями элементов

$$p_i = \frac{p_H^m p_N^n p_O^c}{K_{p_i}}, \quad (I.2.16)$$

где p_H , p_O , p_N , p_i — соответственно парциальные давления атомарных водорода, кислорода, азота и i -го компонента равновесной смеси, атм; m , n , c — стехиометрические коэффициенты.

При использовании уравнения (I.2.16) для расчета равновесия многокомпонентной смеси газов при повышенном давлении необходимо учитывать отклонения от законов идеального газа. Но как показывают расчеты, увеличение плотности газа в 50 раз (по отношению к нормальной) вызывает изменение константы равновесия не более чем на 9%, поэтому в интервале давлений $P = 1 - 10$ атм изменение констант равновесия K_p невелико и не приводит к значительным погрешностям.

Приведенную нами систему нелинейных уравнений (I.2.13, I.2.16) решали методом последовательных

приближений, включающих подбор одновременно трех неизвестных p_H , p_O , p_N . Ход решения системы заключается в подборе значений неизвестных, подстановке их в уравнение (I. 2. 16) с последующей проверкой правильности решения с помощью уравнений (I.2.13 и I.2.15).

После определения парциальных давлений компонентов равновесной системы определяли их молярные доли в состоянии равновесия из соотношения:

$$\chi_i = \frac{p_i}{P_r}, \quad (I.2.17)$$

где P_r — общее давление равновесной смеси, *ата*; p_i — парциальное давление i -го компонента, *ата*.

По этой методике рассчитан равновесный состав газов для температур 3200, 3400, 3500, 3600, 3700, 4000, 5000 и 6000°K. В результате расчета установлено, что парциальные давления некоторых компонентов смеси незначительны (не превышают порядок 10^{-5}) и поэтому в расчетах не учтены.

Максимальные значения концентраций NO в равновесной смеси для всех соотношений между исходными веществами получены в интервале температур 3500—3600°K. Равновесный состав азотно-водяной и азотно-кислородно-водяной плазмы (в объемных процентах) при $P=1$ *ата* представлен в табл. I.4, из которой видно, что при увеличении содержания воды в исходных смесях концентрации монооксида азота в равновесной смеси уменьшаются.

Зависимость равновесной концентрации NO от температуры при $P=1$ *ата* для различных соотношений воды в исходной смеси представлена на рис. I.2. Равновесные кривые имеют перегиб с максимумом для азотно-водяной смеси при $T=3600^\circ K$, а для воздушно-водяной смеси — при $T=3500^\circ K$. Полученные кривые показывают, что с увеличением количества воды в исходной смеси равновесная концентрация оксидов азота снижается, причем для смесей воды с воздухом это снижение значительнее по сравнению со смесью воды с азотом. Так, кривая равновесия смеси вода : воздух = 4 при температуре выше 3400°K лежит ниже кривой для смеси вода : азот = 4.

Таблица I. 4

Равновесный состав азотно-водяной и азотно-кислородно-водяной плазмы при $P=1$ *ата*

Состав равновесной смеси, об. %	Состав исходной смеси, об. %									
	H ₂ O : воздух					H ₂ O : N				
	0	0,1	0,2	1,0	2,5	4,0	1,0	2,0	4,0	
Температура 3500°K										
H	14,5010	6,1520	9,3000	17,980	21,597	22,800	19,900	22,180	23,600	
O	0,0186	13,640	13,3500	12,250	11,896	11,820	8,5500	9,7800	10,600	
O ₂	8,7727	0,0172	0,0160	0,0116	0,0084	0,0069	0,0130	0,0103	0,0078	
H ₂	—	7,7618	7,4352	6,2604	5,9041	5,8286	3,0498	3,9903	4,6876	
OH	—	1,0964	2,5055	9,3651	13,512	15,059	11,472	14,251	16,135	
H ₂ O	—	4,2380	6,2707	11,124	12,976	13,611	8,5934	10,956	12,634	
	71,601	1,6383	3,6642	12,568	17,609	19,500	10,746	15,269	18,736	
	5,0270	61,044	53,4670	27,894	14,557	9,7982	35,034	21,992	12,451	
		4,3659	3,9992	2,6506	1,8595	1,5158	2,0733	1,8799	1,3323	
	99,921	99,954	100,010	100,100	99,920	99,941	99,433	100,31	100,33	
Температура 3600°K										
H	—	7,3550	11,2900	22,050	26,390	27,860	24,180	26,800	28,500	
O	16,950	16,060	15,6300	14,750	14,310	14,450	10,650	12,100	13,100	
O ₂	0,293	0,0269	0,0250	0,0178	0,0129	0,0105	0,0203	0,0158	0,0118	
H ₂	7,3365	6,5863	6,2385	5,5566	5,3764	5,3319	2,8963	3,7387	4,3822	
OH	—	1,0083	2,3758	9,0623	12,981	14,467	10,898	13,387	15,140	
H ₂ O	—	3,8660	5,7800	10,663	10,543	13,187	8,4351	10,022	12,229	
	70,692	1,0920	2,5040	9,0139	12,701	14,097	7,8263	10,923	13,375	
	4,9730	59,601	61,646	26,195	13,500	9,0396	33,817	20,543	11,440	
		4,3266	3,9196	2,6343	1,860	1,5161	2,1612	1,9139	1,5762	
	99,981	99,926	99,911	99,934	99,894	99,961	100,88	100,05	99,726	

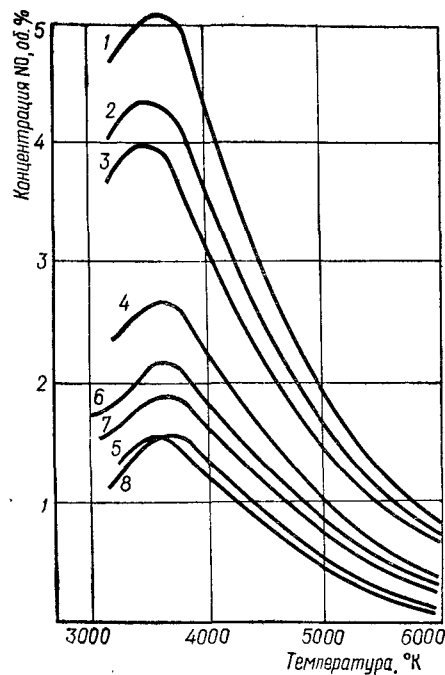


Рис. 1. 2. Зависимость равновесной концентрации NO от температуры для различных соотношений H_2O :воздух.

1 — воздух; 2 — H_2O :воздух=0,1; 3 — H_2O :воздух=0,2; 4 — H_2O :воздух=1; 5 — H_2O :воздух=4; 6 — H_2O : N_2 =1; 7 — H_2O : N_2 =2; 8 — H_2O : N_2 =4

ная концентрация NO в равновесной смеси при $P=1$ атм достигает 2,16%, что значительно ниже равновесной концентрации NO, полученного из воздуха.

При охлаждении равновесной системы часть компонентов образуют пары воды, которые конденсируются при охлаждении газовой смеси и выводятся из системы. При этом относительная концентрация монооксида азота в оставшейся газовой смеси резко возрастает. Состав конечной газовой смеси после конденсации паров воды представлен в табл. I.5 и I.6.

В табл. I.5 приведены данные для смесей воды и азота, в табл. I.6 — для смесей воды с воздухом. Указанные в таблицах температуры соответствуют тем,

Увеличение давления во всех случаях способствует образованию повышенных концентраций NO, но характер влияния добавок воды остается прежним. Результаты расчетов равновесных концентраций (в объемных процентах) для всех соотношений при $P=10$; 5 и 1 атм в интервале температур 3200—6000°K представлены на рис. 1. 3, из которого видно, что увеличение содержания воды в исходной смеси снижает равновесную концентрацию NO. Так, при соотношении вода: азот =

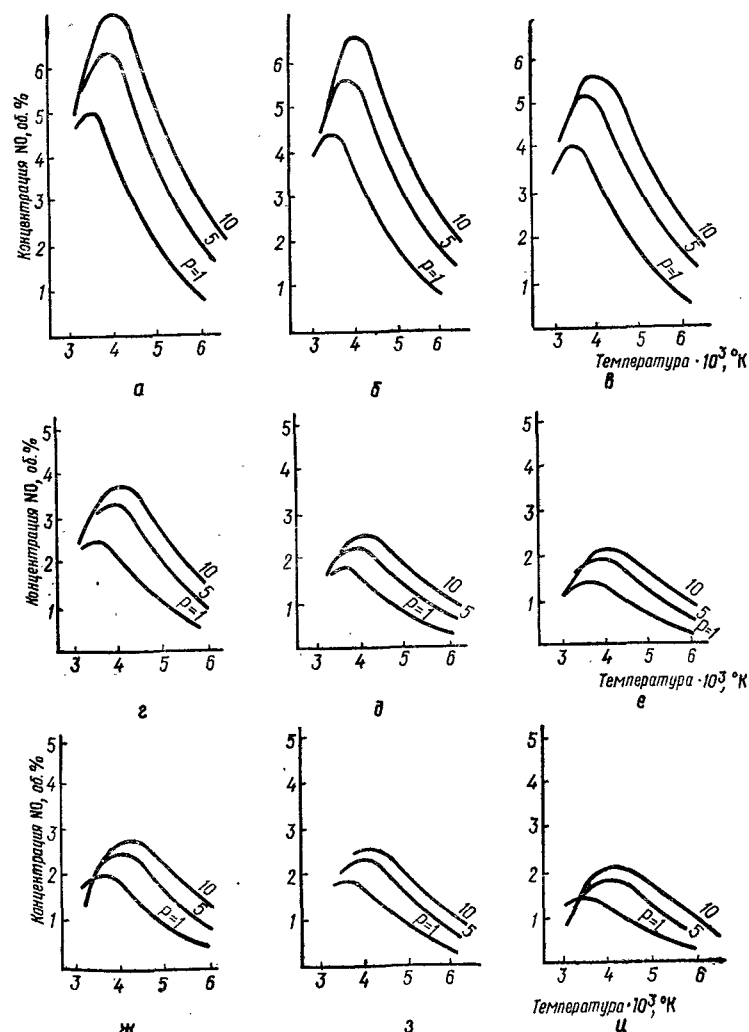


Рис. 1. 3. Зависимость концентрации NO от температуры, давления и состава исходного газа:

(вода: воздух) а — 0,1; б — 0,1:1; в — 0,2:1; г — 1:1; д — 2,5:1; е — 4:1; (вода: азот) ж — 1:1; з — 2:1; и — 4:1.

Таблица 1.5

Состав конечной газовой смеси, полученной в азотно-водяной плазме после конденсации паров воды

Температура равновесия, °K	Исходная смесь (H ₂ O:N ₂ =1:1)			Исходная смесь (H ₂ O:N ₂ =4:1)		
	Состав смеси после конденсации воды, об. %					
	H ₂	N ₂	O	H ₂	N ₂	NO
3200	3,75	92,46	3,79	13,75	79,85	6,40
3500	6,27	88,50	5,23	10,50	79,70	9,80
3600	6,08	88,30	5,62	9,85	79,40	10,75
3700	6,06	88,00	5,94	11,28	77,60	11,12
4000	5,94	88,14	5,92	11,42	77,10	11,48
5000	2,50	94,40	3,10	6,42	87,05	6,53
6000	2,03	96,49	1,48	3,90	93,25	2,85

Таблица 1.6

Состав конечной газовой смеси, полученной в азотно-кислородно-водяной плазме после конденсации паров воды

Температура равновесия, °K	Исходная смесь (H ₂ O:O ₂ :N ₂ =0,1:0,2:0,8)			Исходная смесь (H ₂ O:O ₂ :N ₂ =4:0,2:0,8)		
	Состав смеси после конденсации воды, об. %					
	O ₂	N ₂	NO	O ₂	N ₂	NO
3200	17,60	77,55	4,85	15,35	76,43	8,22
3400	17,31	77,32	5,37	14,82	74,80	10,38
3500	17,21	77,26	5,53	14,42	74,10	11,48
3600	17,18	77,20	5,62	13,56	74,00	12,44
4000	17,45	77,50	5,05	10,65	75,50	13,85
5000	18,65	78,90	2,36	16,30	76,66	7,04
6000	19,41	79,46	1,13	18,45	78,61	2,94

при которых газовая смесь находилась в состоянии термодинамического равновесия. Из данных этих таблиц видно, что при увеличении количества воды в исходной смеси концентрации NO в охлажденном газе резко возрастает и достигает 11,48% для смеси H₂O:NO=4 и 13,85% — для смеси H₂O:(0,2O₂+0,8N₂)=4, причем максимальные значения концентраций монооксида азота сдвигаются в сторону более высоких температур.

С повышением температуры в равновесной системе увеличивается количество компонентов, переходящих при охлаждении в конденсат, чем и объясняется увеличение концентраций NO в охлажденной газовой смеси. Следовательно, вода в азотно-кислородной смеси играет роль разбавителя, уменьшая тем самым возможность образования монооксида азота. Кроме того, на разложение воды расходуется большое количество энергии. Полученные данные при расчете термодинамического равновесия системы H—O—N говорят о нецелесообразности введения воды в воздушную или азотную плазму, хотя при конденсации паров воды можно получить в конечном газе высокие концентрации NO.

Определение равновесного состава четырехкомпонентной системы C—H—O—N. Нами был произведен термодинамический расчет системы, включающей четыре компонента O, H, C, N, в интервале температур 2000—6000°K при P=1; 5 и 10 атм. В качестве горючего, добавляемого к газу, принят метан. Расчет произведен для следующих соотношений компонентов:

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₄	1	5	10	20	50	5	10	20	5	10
O ₂	20	20	20	20	20	40	40	40	60	60
N ₂	80	80	80	80	80	60	60	60	40	40

При расчете равновесия были учтены 34 соединения и радикалы, образуемые элементами C, H, O, N: C₂, C₃, CO, CO₂, C₃O₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₄, HCO, H₂CO, HCN, CN, C₂N₂, O₂, O₃, H₂, OH, HO₂, H₂O, H₂O₂, N₂, N₃, NO, NO₂, HNO, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄.

Расчет равновесия произведен методом последовательных итераций по специально разработанному алгоритму на ЭВМ «Минск-22». При этом была разработана специальная методика вычислений с большими и малыми числами, позволяющая оперировать с числами любой положительной или отрицательной степени.

В качестве исходных уравнений для расчета равновесия приняты:

уравнение полного давления

$$P_r = p_c + p_H + p_O + p_N + \sum_1^i p_i, \quad (1.2.18)$$

уравнение материального баланса по элементам

$$\frac{\sum N}{\sum C} = \frac{p_N + \sum_1^i n p_i}{p_C + \sum_1^i q p_i}, \quad (1.2.19)$$

$$\frac{\sum N}{\sum H} = \frac{p_N + \sum_1^i n p_i}{p_H + \sum_1^i m p_i}, \quad (1.2.20)$$

$$\frac{\sum N}{\sum O} = \frac{p_N + \sum_1^i n p_i}{p_O + \sum_1^i c p_i}, \quad (1.2.21)$$

и уравнение химического равновесия, связывающее константы равновесия реакции диссоциации соединений и радикалов на атомы с парциальными давлениями атомов

$$p_i = \frac{p_C^q p_H^m p_O^c p_N^n}{K_{p_i}}, \quad (1.2.22)$$

где P_r — общее давление компонентов равновесной системы, *ата* (для нашего случая $P_r = 10; 5$ и 1 *ата*); p_c, p_H, p_O, p_N, p_i — парциальные давления соответственно атомарных углерода, водорода, кислорода, азота и i -го радикала, *ата*; m, n, c, q — стехиометрические коэффициенты.

В связи с тем, что нами учитываются 34 соединения, входящие в равновесную смесь, в системе уравнений будет 34 уравнения вида (1.2.22), поэтому решение системы уравнений (1.2.18, 1.2.21) путем сведения к одному или нескольким алгебраическим уравнениям, является сложной задачей.

Сущность решения уравнений (1.2.18 и 1.2.21) сводится к подбору значений p_H, p_O, p_N, p_C за счет последовательных итераций с последующим определением 34 значений парциальных давлений компонентов, входящих в равновесную смесь. Проверка правильности решения выполняется сравнением полученных значений P_r (расчетным) с P_r (заданным) и проверкой соотношений

$$\frac{\sum N}{\sum C}, \frac{\sum N}{\sum H}, \frac{\sum N}{\sum O}.$$

Расчет начинается с произвольно выбранных значений p_C, p_H, p_O, p_N с проверкой значений параметра P_r .

Расчет считается оконченным, если полученные расчетные значения $\left(\frac{\sum N}{\sum C}\right)', \left(\frac{\sum N}{\sum H}\right)'$ и $\left(\frac{\sum N}{\sum O}\right)'$ отличаются от заданных не более чем на $\pm 0,5\%$.

Результаты расчета, характеризующие зависимость равновесной концентрации монооксида азота от температуры для смесей разного состава при давлениях 1, 5 и 10 *ата*, представлены на рис. 1.4. Из этого рисунка

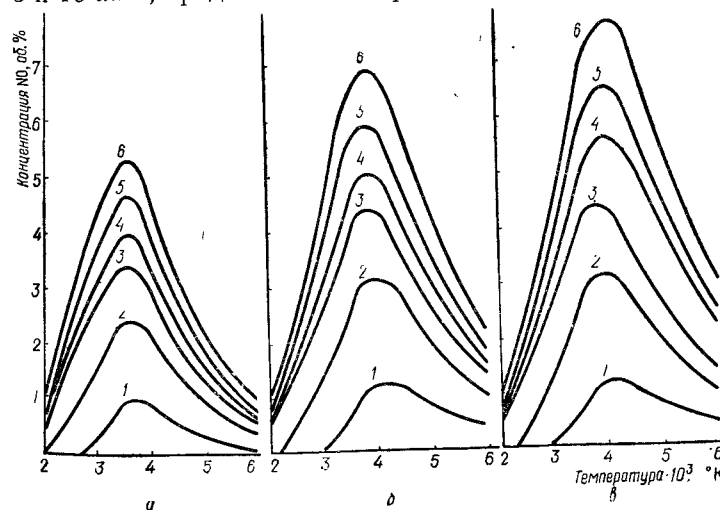


Рис. 1. 4. Зависимость равновесной концентрации NO от температуры, состава газа (система C—H—O—N) и давления P :

а — 1 *ата*; б — 5 *ата*; в — 10 *ата*.

Для кривых 1, 2, 3, 4, 5, 6 соотношения $CH_4:O_2:N_2$ равны соответственно 20:20:80; 20:40:60; 5:20:75; 10:40:60; 1:20:80; 5:60:40.

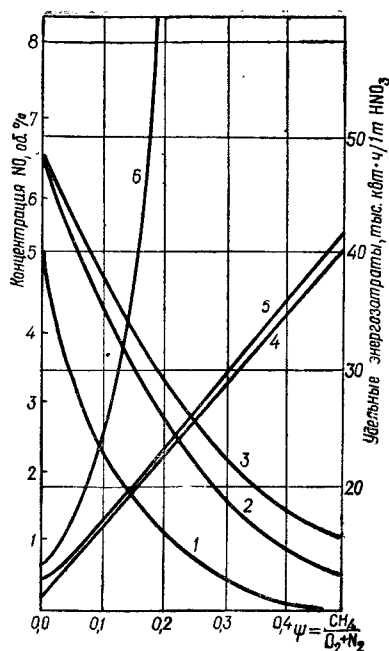


Рис. 1. 5. Зависимость удельных энергозатрат от количества добавляемого CH_4 при температуре синтеза 3500°K и $P=1 \text{ атм.}$

кривые 2 и 3 соответственно — от добавок метана к обогащенным азотокислородным смесям $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 0,4 : 0,6$ и $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 0,6 : 0,4$.

Из данных, приведенных на рис. 1.4 и 1.5 видно, что любые добавки CH_4 к азотно-кислородным смесям приводят к снижению концентрации NO . В результате расчета установлено, что при увеличении добавок метана к азотно-кислородным смесям *удельные затраты электроэнергии (энергозатраты)* на нагрев газа снижаются, но учитывая, что при этом снижается концентрация монооксида азота, энергозатраты на единицу связанного азота возрастают, что видно из кривых 4, 5 и 6 (см. рис. 1.5.). Эти кривые показывают зависимость энергозатрат (в тыс. $\text{квт} \cdot \text{ч/т HNO}_3$) от добавок метана к азотно-кислородным смесям при температуре 3500°K и давлении $P=1 \text{ атм.}$

видно, что все кривые имеют перегиб в точках, соответствующих максимальным концентрациям, причем, при повышении давления концентрации монооксида азота увеличиваются и максимумы кривых сдвигаются в сторону более высоких температур. Анализ кривых показывает, что увеличение добавок метана к азотно-кислородной смеси снижает равновесную концентрацию монооксида азота при других равных условиях. Это иллюстрируется также кривыми, представленными на рис. 1.5. Кривая 1 характеризует здесь зависимость концентрации NO от добавок метана к воздуху;

Кривая 6 показывает зависимость энергозатрат от состава метано-воздушной смеси, а кривые 5 и 4 соответственно — от смесей метана с кислородно-азотной смесью при соотношениях $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 0,4 : 0,6$ и $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 0,6 : 0,4$.

Следовательно, добавка метана к азотно-кислородным смесям во всех случаях снижает выход монооксида азота в состоянии равновесия.

Увеличение добавок метана приводит к возрастанию энергозатрат на единицу связанного азота.

Влияние добавок NO к плазме на выход монооксида азота. Интерес представляет также влияние небольших добавок монооксида азота к плазме на процесс синтеза NO . При подогреве воздуха до температур $2000\text{—}2500^\circ\text{K}$ в процессе горения, а также при использовании некоторых методов выделения оксидов азота из газовой смеси, в последней остается некоторое количество NO , поэтому целесообразно эту газовую смесь направлять в плазмотрон, что позволяет избежать выбросов NO в атмосферу.

Нашими опытами установлено, что добавки небольших количеств монооксида азота к воздуху повышают концентрацию NO в выходящих нитрозных газах, пока в системе не установится кинетическое равновесие (когда скорость разложения монооксида азота равна или превосходит скорость его образования).

1. 3. Экспериментальное определение выходов NO в зависимости от технологических параметров процесса. Выше было показано, что решающее влияние на выход монооксида азота оказывают температура (вкладываемая удельная мощность), давление, время пребывания газа в зоне разряда, размер и геометрия камеры, расстояние между электродами и другие факторы.

Ниже приводятся данные по определению влияния этих факторов в случае применения воздушной плазмы с подачей воздуха непосредственно в плазму.

Влияние этих параметров на выход монооксида азота исследовалось на установке с двухэлектродным плазмотроном постоянного тока с фиксированной длиной дуги. Питание дуги осуществлялось от двух

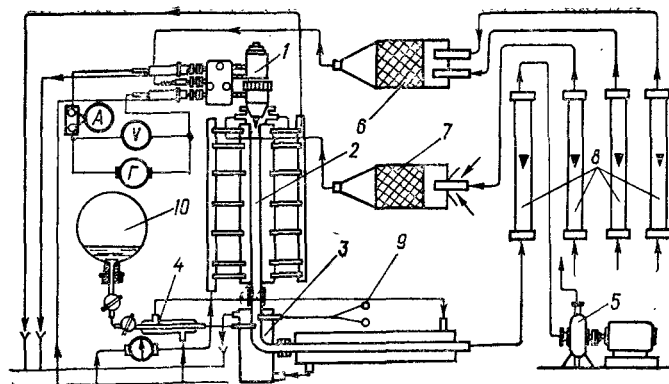


Рис. 1. 6. Схема опытной установки для синтеза монооксида азота в плазменной струе:

1 — плазмотрон; 2 — реактор; 3, 4 — холодильники; 5 — газодувка-экстаузер; 6, 7 — смесители; 8 — ротаметры; 9 — измерение температуры отходящих газов; 10 — колбовый анализ на NO.

последовательно включенных генераторов постоянного тока, имеющих независимое возбуждение от автономных трансформаторов.

Напряжение холостого хода изменялось от 0 до 500 в, сила тока равнялась 15 а.

Для определения тепловых потерь с охлаждающей водой плазмотрон колориметрировался. Расход воды, подаваемой на охлаждение камеры плазмотрона, электродов и холодильника контролировался расходомерами, а температура воды до и после плазмотрона замерялась с помощью ртутных термометров.

В этих опытах была применена схема опытной установки, показанная на рис. 1.6 и плазменный реактор, показанный на рис. 1.7. Суммарное напряжение холостого хода источников питания составляло 820 в при допустимой силе тока 250—800 а. Электрическая дуга возбуждалась высокочастотным стартером. В схеме была предусмотрена защита источников питания и измерительных приборов от токов высокой частоты и защита стартера дуги от источников постоянного тока. Стабилизация электрической дуги осуществлялась магнитовихревым способом. Рабочее напряжение и

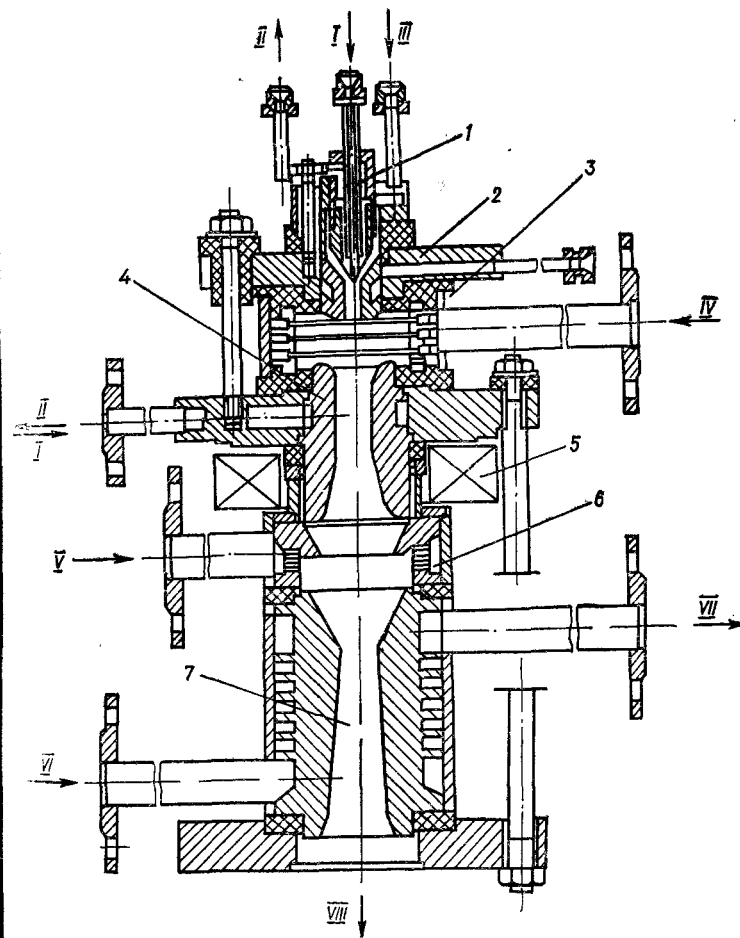


Рис. 1. 7. Плазменный реактор:

1 — катод; 2 — дежурный анод; 3 — электродуговая камера; 4 — основной анод; 5 — магнитная катушка; 6 — закалочное устройство; 7 — смесительная камера; I, II — вход и выход воды; III — чистый азот; IV — плазмообразующий газ; V — закалочный газ; VI, VII — вход и выход охлаждающего воздуха; VIII — выход газа из реактора.

сила тока электрической дуги плазмотрона измерялись вольтметром и амперметром класса 0,5. Установка включала приборы контроля и регулирования расходов, давлений и температур технологических потоков.

Среднемассовая температура газа в зоне реакции определялась расчетным методом, а опытное значение удельной энергии — по формуле:

$$N' = \frac{UI\eta}{n} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг-моль}, \quad (1.3.1)$$

где U — напряжение, в; I — сила тока, а; UI — мощность электрической дуги плазмотрона, кВт; $UI\eta$ — мощность, переданная потоку газа в плазмотроне, кВт; n — расход газа (через плазменный реактор), кг-моль/ч; η — термический коэффициент полезного действия плазмотрона, который определялся по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{(g_k \Delta t_k + g_a \Delta t_a + g_q \Delta t_q)}{680}, \quad (1.3.2)$$

где g_k ; g_a ; g_q — расход воды на охлаждение катода, анода и других узлов плазмотрона, $\text{дм}^3/\text{ч}$; Δt_k , Δt_a , Δt_q — разность температур воды, охлаждающей катод, анод и другие части плазмотрона, $^{\circ}\text{C}$.

Влияние температуры. Ранее было установлено, что кривая, характеризующая зависимость концентрации монооксида азота от температуры, имеет перегиб при $T=3500\text{--}3600^{\circ}\text{K}$, когда максимальные концентрации монооксида азота достигают $\sim 5\%$ для воздуха при давлении 1 атм.

Опытные данные хорошо согласуются с расчетной кривой, хотя максимум опытно полученных концентраций сдвигается в сторону более высоких температур, что связано, по-видимому, с ошибками в определении среднемассовой температуры и неравномерностью распределения температуры по сечению канала камеры плазмотрона.

На рис. 1.8 показана зависимость концентрации монооксида азота от температуры, полученную при работе с камерами разных диаметров (от 2 до 15 мм). Характерно, что концентрации оксидов азота, полученные в камерах меньшего диаметра, приближаются к термодинамически возможным концентрациям, в то время, как в камерах большего диаметра, даже при высоких среднемассовых температурах (больших затратах энергии), концентрации NO удалены от рав-

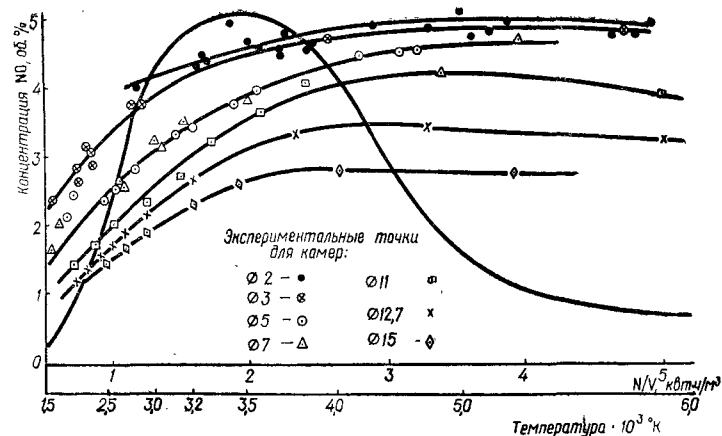


Рис. 1. 8. Зависимость концентрации NO в газе от среднемассовой температуры плазмы при работе с камерами разных диаметров.

новесных. Отклонение экспериментально полученных концентраций монооксида азота от равновесных значений объясняется неравномерным распределением температур по сечению камеры, а также несовершенством закалки, особенно при больших мощностях тока.

Зависимость концентрации монооксида азота в газе от удельной мощности. Для практических целей, связанных с проектированием и эксплуатацией плазменных установок, особый интерес представляет зависимость выхода монооксида азота от удельной мощности, вкладываемой в плазму. В связи с этим исследовалась зависимость концентрации монооксида азота от удельной мощности, выражаемой параметром $\frac{N}{W}$, который представляет собой отношение эффективной мощности, вложенной в дугу разряда с учетом теплотерь с охлаждающей водой, к объемной скорости газа. Объемная скорость газа — это расход воздуха при нормальных условиях (м^3), отнесенный к объему реакционной камеры (м^3) в единицу времени (ч).

В результате проведенных опытов установлена зависимость концентрации монооксида азота от удель-

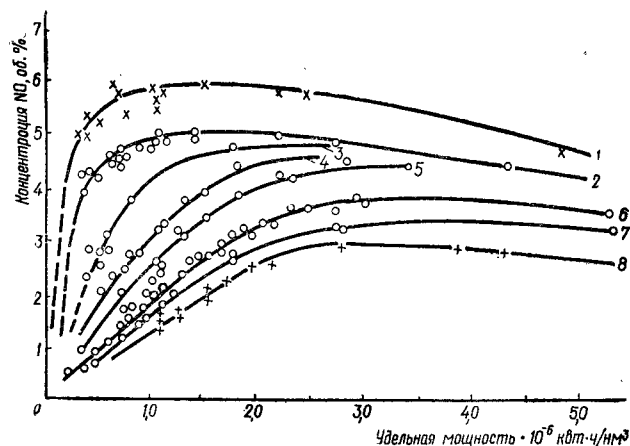


Рис. 1. 9. Зависимость концентрации NO от удельной мощности N/W для камер с диаметрами:

1 — $\varnothing=1,5$ мм; 2 — $\varnothing=2,0$ мм; 3 — $\varnothing=3,0$ мм; 4 — $\varnothing=5,0$ мм;
5 — $\varnothing=7,0$ мм; 6 — $\varnothing=11,0$ мм; 7 — $\varnothing=12,7$ мм; 8 — $\varnothing=15,0$ мм.

ной мощности. Полученные данные представлены на рис. 1.9. В этих опытах были исследованы камеры диаметром от 1,5 до 15 мм. Реакторы с диаметрами от 11 до 15 мм представляли собой цилиндрическую камеру, а с диаметрами 1,5—7 мм имели форму конуса.

Характер кривых на рис. 1.9 напоминает кинетическую зависимость концентрации NO от удельной мощности, причем с уменьшением диаметра камеры эффективность разряда возрастает. При работе с конусной камерой, имеющей диаметр в наиболее узком сечении 1,5 мм, получены значения концентраций NO, превышающие 5%, в то время, как в камере диаметром 11 мм при тех же затратах энергии концентрация NO не превышает 2—3%.

Следует отметить, что при уменьшении диаметра конусной камеры в малом сечении до 1—1,5 мм резко возрастает гидравлическое сопротивление камеры и снижается коэффициент полезного действия (к. п. д.) плазмотрона до 0,4—0,5. Все кривые имеют перегиб, выраженный в большей или меньшей степени для разных камер. При $\frac{N}{W} \geq 2$ наблюдается падение концентраций NO, что связано, по-видимому, с увеличением скорости разложения монооксида азота.

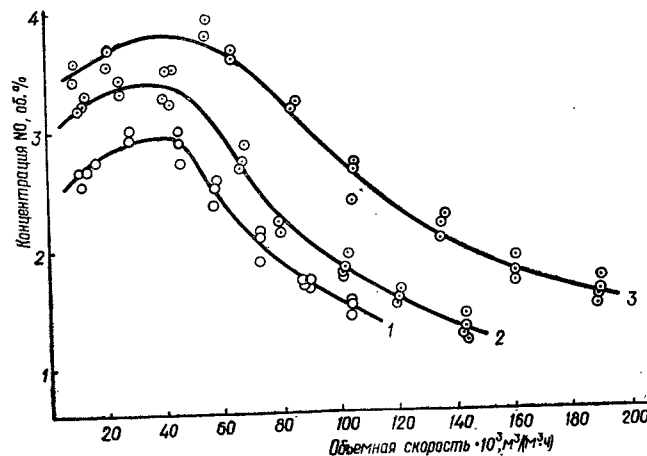


Рис. 1. 10. Зависимость концентрации NO от объемной скорости газа W для камер с диаметрами:

1 — $\varnothing=15,0$ мм; 2 — $\varnothing=12,7$ мм; 3 — $\varnothing=11,0$ мм.

Влияние объемной скорости газа. Зависимость концентрации NO от объемной скорости газа показана на рис. 1.10.

Исследования проводились на плазмотроне с цилиндрическими камерами из хромомagneзита. Диаметр камер составлял 11; 12,7 и 15 мм, а длина — 20 мм при постоянной мощности разряда, равной $\sim 0,38$ кВт. Кривые имеют перегиб, соответствующий максимуму концентраций при определенном значении W ; при этом для камер меньшего диаметра при прочих равных условиях получены большие концентрации NO. Наличие максимума на кривых концентраций характеризует влияние кинетического фактора на процесс синтеза монооксида азота. Несмотря на уменьшение концентраций NO при увеличении объемной скорости газа производительность плазмотрона растет (зависимость выхода NO от W на рисунке не показана) при одновременном уменьшении энергозатрат на единицу продукта.

Ввиду того, что время пребывания газа в зоне разряда ($\tau = \frac{1}{W}$) является величиной обратной объемной скорости газа, полученные зависимости характеризуют

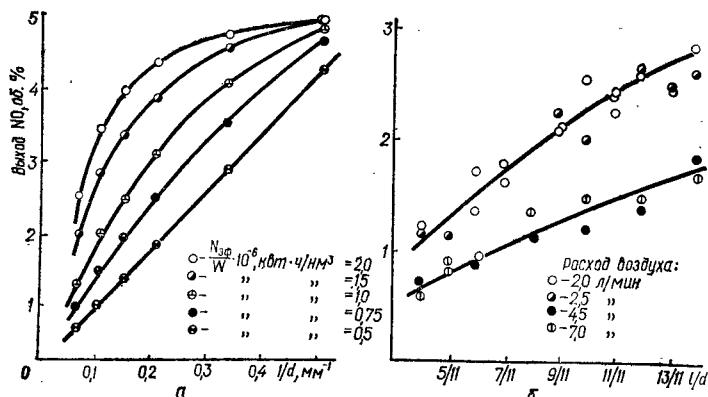


Рис. 1. 11. Влияние геометрических параметров реакционной камеры на выход монооксида азота: а — зависимость выхода NO от диаметра камеры; б — отношение l/d .

ют процесс с точки зрения времени контакта воздуха с дугой.

Влияние геометрических параметров камеры. Из рис. 1.8; 1.9 и 1.10 видно, что на процесс синтеза монооксида азота в плазме влияют размер и форма реакционной камеры.

А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин и С. И. Борисова [18], исследуя синтез монооксида азота в тлеющем разряде в трубках разного диаметра, показали, что равновесно-стационарная концентрация монооксида азота является линейной функцией обратной величины диаметра (l/d).

Результаты наших исследований представлены на рис. 1.11. При малых удельных мощностях характер влияния l/d на концентрацию монооксида азота имеет прямолинейную зависимость; при увеличении мощности ($\frac{N}{W} \geq 1$) эта зависимость уже является более сложной и выражается линиями с постоянно увеличивающейся кривизной $R=f(\frac{N}{W})$. Увеличение расстояния между электродами при других равных условиях способствует увеличению концентрации монооксида азота (рис. 1.11, б). Эта зависимость имеет почти прямолинейный характер и проявляется более резко при малых расходах воздуха. Предельным расстоянием между

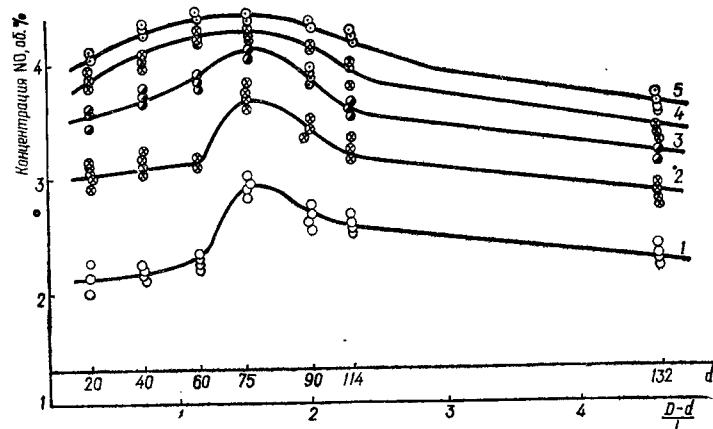


Рис. 1. 12. Зависимость концентраций NO от угла конуса камеры. Для кривых 1; 2; 3; 4; 5 N/V равно соответственно: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0.

электродами в условиях нашего опыта явилось расстояние 15 мм при диаметре камеры 11 мм. Дальнейшее увеличение расстояния приводило к обрыву дуги ввиду малой вкладываемой мощности.

В связи с применением конусных камер плазмотрона нами было исследовано влияние геометрического параметра $\frac{D-d}{L}$ (т. е. угла раствора конусной части) на процесс синтеза NO. С этой целью была изготовлена серия камер с постоянным диаметром меньшего отверстия конуса ($d=2$ мм) и разными диаметрами большого сечения конуса D при постоянной длине конуса L , а затем при постоянном D с изменением длины L . Было исследовано 7 камер с диапазоном углов раствора конусной части от 20° до 132° . Результаты экспериментов представлены на рис. 1.12. Исследования проводились на разных уровнях удельной мощности (т. е. мощности, отнесенной к расходу газа в $\text{мм}^3/\text{ч}$). Анализируя характер кривых, можно сделать вывод, что наиболее оптимальной является камера, у которой угол при вершине конуса соответствует 75° .

При исследовании влияния геометрических параметров камеры плазмотрона нами изучалось также влияние диаметра камеры на степень использования энергии дуги. Чем больше диаметр камеры плазмотро-

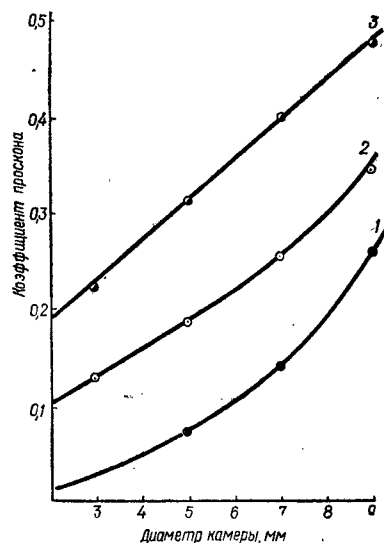


Рис. 1. 13. Зависимость коэффициента проскока K от диаметра камеры d .

Для кривых 1; 2; 3 $\frac{N}{W} \cdot 10^{-6}$ квт·ч/мм³ равно соответственно: 1,8; 0,9; 0,5.

ной. На рис. 1.13 показана экспериментальная зависимость «коэффициента проскока» K от диаметра реакционной камеры и вкладываемой мощности. При малых удельных мощностях коэффициент проскока, или степень использования тепла дуги, находится в линейной зависимости от величины диаметра (кривая 3) камеры. Чем выше коэффициент K , тем больше «проскок» и тем меньше степень использования тепла дуги. Таким образом становится понятным преимущество конусных камер с малым выходным сечением по отношению к цилиндрическим камерам. В конусной камере холодные пристеночные слои воздуха по мере приближения к узкому сечению канала все больше приближаются к столбу дуги, нагреваясь до высоких температур. Такое распределение потока воздуха способствует более равномерному нагреву всей массы газа при интенсивном отборе тепла от столба дуги.

Кроме того замечено, что уменьшение выходного

на, тем явственнее наблюдается неравномерность распределения температуры по сечению камеры. Так, при среднемассовой температуре 3100°K вдоль цилиндра температура газа равна ~3500°K, а у стенки — около 1000°K. При таком распределении температур пристеночные слои воздуха нагреваются меньше по сравнению со слоями, прилегающими к столбу дуги, т. е. часть воздуха «проскакивает» не соприкасаясь с дугой. При различных мощностях, а также при различных диаметрах величина «проскока» будет раз-

отверстия конусной камеры до диаметра менее 2 мм приводит к возрастанию давления в камере и при $\frac{N_{эф}}{v} \leq 0,8$ квт·ч/м³ наблюдается неустойчивый разряд электрической дуги. По мере увеличения проходного сечения камеры плазматрона область неустойчивого горения дуги сдвигается в сторону меньших значений $\frac{N_{эф}}{v}$ и при $d=15$ мм дуга обрывается только при 0,4—0,5 квт·ч/м³.

Исходя из опытных данных можно сделать вывод, что зависимость концентрации NO от $\frac{N_{эф}}{v}$ характеризуется эмпирическим уравнением:

$$X = a + b \cdot \frac{N_{эф}}{v} + c \left(\frac{N_{эф}}{v} \right)^2, \quad (1.3.3)$$

где $\frac{N_{эф}}{v}$ — расход электроэнергии с учетом теплопотерь при охлаждении плазматрона водой, квт·ч/м³.

Значения коэффициентов a , b и c определяли по методу наименьших квадратов. Расчетами установлено, что константы a , b , c для уравнений, описывающих зависимость X от $\frac{N_{эф}}{v}$ для камер разных диаметров d , отличаются друг от друга и имеют значения, приведенные в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Значения коэффициентов a , b , c

Диаметр камеры, мм	2	7	11	12,7	15
a	0,87	0,43	0,41	0,21	0,02
b	1,91	1,79	1,47	1,54	1,50
c	-0,222	-0,195	-0,160	-0,175	-0,171

В связи с тем, что константы уравнения (1.3.3) изменяются с изменением диаметра камеры плазматрона, установим их взаимосвязь.

Для этого строим графическую зависимость величин a , b , c от изменений d , которая может быть аппроксимирована прямыми линиями, уравнения которых имеют вид:

$$a = k d + f, \quad (1.3.4)$$

$$b = m d + n, \quad (1.3.5)$$

$$c = \varphi d + \varepsilon, \quad (1.3.6)$$

где $f, n, \varepsilon, k, m, \varphi$ — геометрические параметры прямых линий.

Значения констант, входящих в уравнения (1.3.4—1.3.6), определяем по методу наименьших квадратов и в результате расчетов находим:

$$a = 0,96 - 0,06; \quad (1.3.7)$$

$$b = 2,03 - 0,04; \quad (1.3.8)$$

$$c = 0,005 - 0,233. \quad (1.3.9)$$

Тогда зависимость концентрации монооксида азота от удельного расхода энергии при синтезе его из воздуха при атмосферном давлении в камерах разного диаметра d описывается уравнением:

$$X = 0,96 - 0,06 d + (2,03 - 0,04 d) \frac{N_{эф}}{v} + (0,005 - 0,233) \left(\frac{N_{эф}}{v} \right)^2. \quad (1.3.10)$$

Пользуясь этой зависимостью, можно рассчитать концентрации NO для камер диаметром 0,1; 2; 5; 7; 9; 11; 12,7; 15; 20; 25 и 30 мм.

Отклонения расчетных значений X по уравнению (1.3.10) от опытных не превышает 5—6%, что указывает на хорошую сходимость расчетных и опытных данных.

Коэффициент использования энергии дуги является величиной обратной величине коэффициента проска.

Анализ опытных данных показал, что K возрастает при увеличении $\frac{N_{эф}}{v}$ и уменьшении диаметра камеры. С целью определения функциональной зависимости K от d и $\frac{N_{эф}}{v}$ аппроксимируем полученную зависи-

мость параболой, уравнение которой для камеры каждого диаметра имеет вид:

$$K = a' + b' \cdot \frac{N_{эф}}{v} + c' \left(\frac{N_{эф}}{v} \right)^2. \quad (1.3.11)$$

Значения констант a', b', c' в уравнении (1.3.11) для каждой камеры определяем по методу наименьших квадратов. Полученные значения констант представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Значения коэффициентов a', b', c'

Диаметр камеры, мм	3	5	7	8
a'	1,6083	1,3211	1,1664	0,9972
b'	1,0415	0,9000	0,8000	0,7196
c'	0,8617	0,7277	0,6458	0,5434

Как видно из приведенных данных, с изменением диаметра камеры изменяются все константы уравнения (1.3.11). С целью определения характера зависимости констант a, b, c от изменений размера камеры строим графическую зависимость этих констант от диаметра камеры, которая выражается прямыми линиями в полулогарифмических координатах. Уравнения, описывающие эту зависимость, имеют вид:

$$\lg a = m d + n,$$

$$\lg b = p d + q,$$

$$\lg c = e d + f,$$

где m, p, e, n, q, f — геометрические параметры прямых линий.

При определении зависимости констант a, b и c от диаметра камеры плазмотрона используем метод наименьших квадратов и в результате расчетов находим:

$$a = \exp (0,6958 - 0,0782);$$

$$b = \exp (0,2141 - 0,0612);$$

$$c = \exp (0,0587 - 0,0732).$$

Тогда зависимость $K = f\left(\frac{N_{эф}}{v}d\right)$ выразится эмпирическим уравнением:

$$K = \exp(0,6953 - 0,0782 d) + \exp(0,2141 - 0,0612 d) \left(\frac{N_{эф}}{v}\right) + \exp(0,0587 - 0,0731 d) \left(\frac{N_{эф}}{v}\right)^2. \quad (1.3.12)$$

Отклонения данных, полученных по этой формуле от экспериментальных значений не превышают 4,5%.

Уравнение (1.3.12) справедливо при $\frac{N_{эф}}{v} \leq 4$ и $d \leq 25$ мм. Для определения общих закономерностей зависимости коэффициента использования энергии дуги от газодинамического режима плазмотрона нами методом расчетов установлена взаимосвязь между коэффициентом K , удельным расходом энергии и газодинамическим критерием (Re).

Из полученных данных следует, что коэффициент K возрастает при увеличении $\frac{N_{эф}}{v}$ и изменении Re до величины приблизительно 2000. При дальнейшем увеличении $\frac{N_{эф}}{v}$ коэффициент K почти не изменяется, что может быть объяснено усилением турбулизации потока, которое приводит к выравниванию температур газа по сечению реактора.

Связь коэффициента K с $\frac{N_{эф}}{v}$ и критерием Re выражается уравнением:

$$K = 0,0106 Re^{0,6468} + (1,8581 \lg Re - 3,309) \left(\frac{N_{эф}}{v}\right) + 0,3006 Re^{0,1646} \left(\frac{N_{эф}}{v}\right)^2. \quad (1.3.13)$$

Уравнение (1.3.13) справедливо при $\frac{N_{эф}}{v} \leq 4$ и $200 \leq Re \leq 2000$.

В связи с тем, что при $Re \geq 2000$ коэффициент K практически не меняется, можно считать, что этот режим обеспечивает достаточное выравнивание температур газа по сечению реактора, в результате чего энергия электрического разряда используется с наибольшей эффективностью.

При работе плазмотрона в режиме при $Re \leq 2000$ необходимо учитывать неравномерность распределения температур по сечению реактора.

Функциональная зависимость концентрации NO от энергозатрат $\frac{Nd}{v}$ квт·ч/м³ газа определяется соотношением:

$$X = 0,4687 + 2,618 \left(\frac{Nd}{v}\right) - 0,3728 \left(\frac{Nd}{v}\right)^2. \quad (1.3.14)$$

Это уравнение справедливо при $\frac{Nd}{v} \leq 4$ и $Re \geq 2000$ и получено по экспериментальным данным с учетом закалки оксидных газов в водяном трубчатом холодильнике.

Полученная зависимость (1.3.14) позволяет определить ожидаемую среднемассовую концентрацию NO при синтезе ее из воздуха под атмосферным давлением.

Влияние давления. Реакция синтеза монооксида азота из молекул N_2 и O_2 протекает без изменения объема. Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления не должно оказывать влияния на ход реакции. Однако, согласно нашим расчетам и данным других авторов [18, 19] увеличение давления способствует образованию повышенных концентраций монооксида азота, достигающих 10% при давлении 10 атм и $T = 4500 - 4700^\circ K$.

Такое явление объясняется тем, что при повышенных давлениях в значительной мере подавляется процесс диссоциации NO, что способствует образованию его повышенных концентраций. При давлении выше 10 атм концентрация NO в газе повышается незначительно [5, 19], поэтому наши исследования ограничались верхним пределом давления (10 атм).

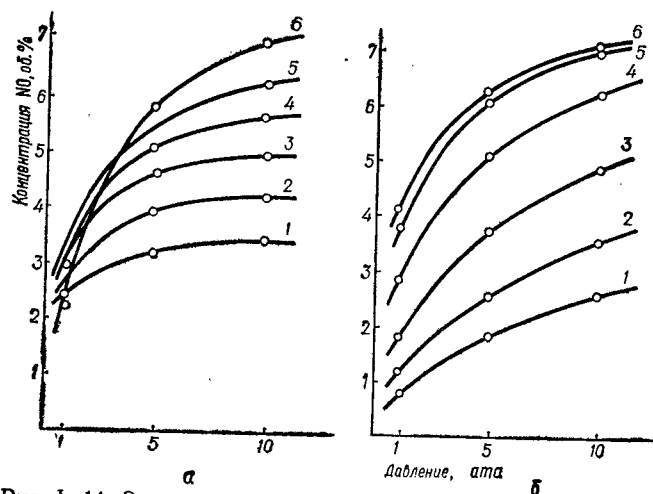


Рис. 1.14. Зависимость концентрации NO от давления при различных температурах:

1 — 3200°K, 2 — 3300, 3 — 3400, 4 — 3500, 5 — 3600, 6 — 3800 (а); 1 — 6000°K, 2 — 5500, 3 — 5000, 4 — 4500, 5 — 4100, 6 — 4000 (б).

На рис. 1.14 показана зависимость концентрации образующегося монооксида азота от давления при различных температурах процесса. Из графика видно, что при повышении давления концентрация NO повышается, причем одни и те же концентрации могут быть получены при одинаковых давлениях, но при разных температурах. Это подтверждается экстремальным характером зависимости концентрации NO от температуры.

Нами произведены расчеты по определению необходимых расходов газа, объемов реактора и расходов мощности для проведения синтеза монооксида азота при повышенных давлениях с учетом условий процесса ($T^{\circ}\text{K}$, время τ). Результаты расчетов представлены на рис. 1.15. Пользуясь кривыми (рис. 1.15, а) и задаваясь расходом воздуха (в $\text{нм}^3/\text{ч}$), можно определить оптимальный объем реактора, работающего при повышенном давлении. На рисунке изображены две серии кривых: I серия построена при условии оптимального времени установления равновесия реакции; II серия — по нашим экспериментальным данным, т. е. при условиях получения максимальных концентраций NO.

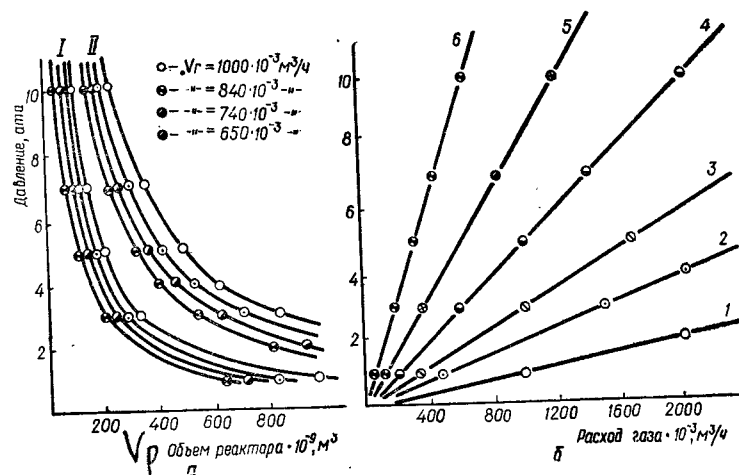


Рис. 1.15. Взаимосвязь между объемом реактора V_r , расходом газа V_g и давлением P :

I — $T=3600^{\circ}\text{K}$, $\tau=2,92 \cdot 10^{-4}$ сек, II — $T=5000^{\circ}\text{K}$, $\tau=6,4 \cdot 10^{-4}$ сек (а); 1 — $V_r=2590 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=1005 \cdot 10^{-3}$), 2 — $V_r=1295 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=503 \cdot 10^{-3}$), 3 — $V_r=862 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=335 \cdot 10^{-3}$), 4 — $V_r=516 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=210 \cdot 10^{-3}$), 5 — $V_r=310 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=121 \cdot 10^{-3}$), 6 — $V_r=168 \cdot 10^{-3}$ ($V_g=63,5 \cdot 10^{-3}$) (б).

Пользуясь рис. 1.15, б, можно определить расход газа, являющийся оптимальным для заданного давления.

Номограмма для расчета выходов монооксида азота в плазме на основе экспериментальных данных. Вышеприведенные данные по получению монооксида азота в плазме из азотно-кислородных смесей позволяют установить зависимость концентраций монооксида азота на выходе от основных параметров процесса — температуры, давления и состава газовой смеси. Определение влияния каждого из перечисленных параметров в отдельности затруднено в связи с тем, что концентрация монооксида азота находится в сложной функциональной зависимости от условий синтеза, поэтому выбор оптимальных условий процесса является сложной задачей.

Для определения совместного воздействия основных физико-химических параметров на процесс синтеза монооксида азота в плазме нами на основе опытных

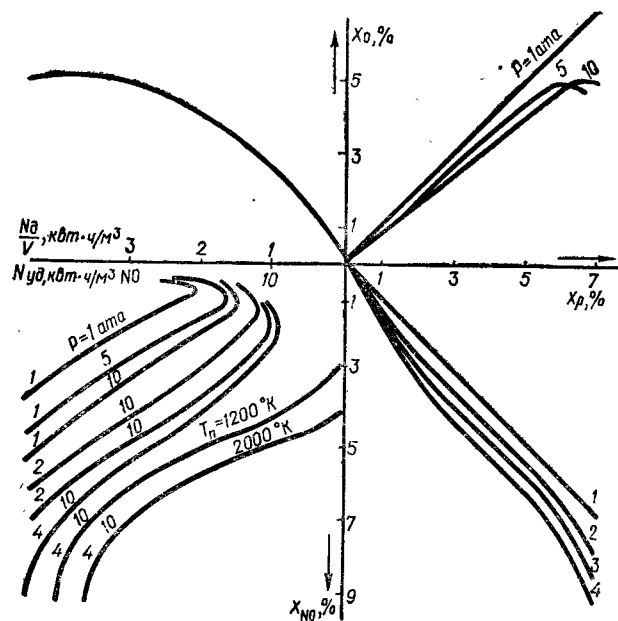


Рис. 1.16. Номограмма, характеризующая зависимость концентрации монооксида азота и удельных энергозатрат от температуры, давления и состава газа:
1 — воздух; 2 — $0,3\text{O}_2 + 0,7\text{N}_2$; 3 — $0,4\text{O}_2 + 0,6\text{N}_2$; 4 — $0,5\text{O}_2 + 0,5\text{N}_2$.

данных построена номограмма, представленная на рис. 1.16.

В первой гранке номограммы представлена зависимость экспериментально полученных концентраций NO (в об. %) от энергозатрат $\frac{N_d}{v}$ (в $\text{квт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ газа) при синтезе монооксида азота из воздуха под давлением 1 *атм*.

Для сравнения на рисунке указаны среднемассовые температуры, до которых газ нагревался при соответствующих затратах электроэнергии.

Представленная зависимость $X = f\left(\frac{N_d}{v}\right)$ получена при условии закалки синтезированного монооксида азота в трубчатом водяном холодильнике.

На второй гранке дана зависимость концентрации монооксида азота от давления, построенная в координатах X_0 и X_P [концентрация NO (в об. %), полученного при синтезе из воздуха под давлением]. Взаимосвязь между X_0 и X_P выражается линиями ($P = 1 \text{ атм}$, $P = 5 \text{ атм}$ и $P = 10 \text{ атм}$), представляющими собой геометрическое место точек с координатами X и X_P .

Значения концентраций X_P определялись по экспериментально найденному уравнению:

$$X_P = X P^e, \quad (1.3.15)$$

$$\text{где } e = 0,1561 - 0,0892 \left(\frac{N_d}{v}\right) + 0,0213 \left(\frac{N_d}{v}\right)^2.$$

На третьей гранке номограммы показано влияние состава азотно-кислородной смеси на концентрацию монооксида азота при обогащении воздуха кислородом.

Зависимость концентрации монооксида азота от содержания в смеси кислорода построена в координатах X_P и X_{NO} , где X_{NO} — концентрация монооксида азота с учетом температуры, давления и состава смеси при синтезе NO из азотно-кислородной смеси.

Значения X_{NO} определялись по экспериментально найденному уравнению (на основе наших опытных данных):

$$X_{\text{NO}} = X_P (X_{\text{O}_2})^m, \quad (1.3.16)$$

$$\text{где } X_{\text{O}_2} \text{ — концентрация кислорода в смеси, } m = 0,6348 - 0,3153 \frac{N_d}{v} + 0,06 \left(\frac{N_d}{v}\right)^2.$$

Влияние добавок кислорода к смеси рассматривалось при концентрации O_2 не более 50%, так как дальнейшее обогащение смеси кислородом нецелесообразно.

Состав изученных азотно-кислородных смесей обозначен на чертеже.

С целью определения энергозатрат на единицу получаемого продукта на IV гранке нанесена зависимость энергозатрат от условий процесса и концентраций получаемого монооксида азота. Здесь показано влияние предварительного подогрева газа до температур 1200—2000°K и расход энергии, а также влияние энергозатрат на синтез монооксида азота из воздуха при $P = 1,5$ и 10 *атм* и при обогащении воздуха

кислородом (только для давления 10 *атм*), в зависимости от среднемассовых концентраций NO.

Ключ к чтению номограммы показан на чертеже. Пользуясь данными номограммы, можно быстро определить наиболее оптимальные условия проведения синтеза NO.

1.4. Сравнение эффективности некоторых методов закалки монооксида азота. Целью этих исследований явилось определение эффективности ряда методов закалки монооксида азота при постоянных конструктивных, гидродинамических и физико-химических условиях.

Изучение методов закалки монооксида азота охлаждением газа в водяном трубчатом теплообменнике; распыленной водой; разбавленной азотной кислотой; холодным газом и частью охлажденного нитрозного газа, циркулирующего в системе, показало высокую эффективность этих методов. Закалка монооксида азота разбавленной кислотой является эффективной и потому, что способствует обогащению нитрозного газа оксидами азота за счет разложения азотной кислоты небольшой концентрации, которая образуется в цикле. В зависимости от конкретных технологических условий можно применять любой из вышеперечисленных методов закалки монооксида азота.

Сравнение эффективности некоторых методов закалки показано в табл. I.9.

1.5. Опытно-промышленная установка для получения монооксида азота в плазме. На основании проведенных исследований в лабораторных условиях была спроектирована и построена установка с плазмотроном мощностью 600 *квт*.

В процессе эксплуатации установки были испытаны электродуговые плазмотроны-реакторы двух типов: вертикальный плазмотрон с осевым потоком плазмы и горизонтальный плазмотрон коаксиального типа.

Устройство реактора с осевым потоком плазмы, мощностью 500—600 *квт*, аналогично реактору, показанному на рис. I.7.

С целью отработки работоспособной конструкции плазмотрона нами был испытан плазмотрон коаксиального типа мощностью 500—600 *квт* постоянного тока с магнитной стабилизацией электрической дуги.

Таблица I.9

Эффективность некоторых методов закалки монооксида азота			
Метод закалки	Концентрация монооксида азота в смеси на выходе из реактора, % (анализ)	Термодинамическая концентрация монооксида азота на выходе из реактора, %	Выход монооксида азота · 10 ⁻³ кг·моль/квт·ч
Охлаждение газа в водяном трубчатом теплообменнике	4,27—4,37	5,36	1,35—1,38
Охлаждение газа распыленной водой	4,86—4,93	5,36	1,5—1,56
Охлаждение газа 10%-ным раствором азотной кислоты	6,08—6,18	6,80	1,5—1,52
Охлаждение газа 20%-ным раствором азотной кислоты	7,22—7,35	8,35	1,48—1,5
Охлаждение газа холодной азотно-кислородной смесью (30% кислорода)	2,52—2,6	2,44	1,75—1,8
Охлаждение газа частью охлажденного нитрозного газа, рециркулирующего в системе	4,35—4,42	5,36	1,37—1,40

Плазмотрон мощностью 500 кВт работал при силе тока на дуге 900—1000 а и при одновременном воздействии на дугу сильного магнитного поля порядка 10—15 тыс. э.

В процессе эксплуатации установки поддерживался следующий постоянный режим: расход газа — 200 нм³/ч, мощность на дуге — 510 кВт, сила тока — 1200 а, напряжение на дуге — 425 в, падение напряжения на балластном реостате — 235 в, коэффициент полезного действия плазмотрона ~ 0,7, среднemasсовая температура плазмы ~ 3400°К.

В процессе длительной эксплуатации системы было установлено, что содержание монооксида азота в выходящем газе достигает 4—4,5%.

При работе плазмотрона в течение 28—30 ч не было заметно эрозии электродов плазмотрона в окислительной среде воздушной плазмы.

Плазмотрон этого типа легко поддается плавной и тонкой регулировке по технологическим и электрическим параметрам.

1.6. Комбинированный плазменно-каталитический метод производства оксидов азота. Плазменный метод получения оксидов азота с дальнейшей переработкой их в азотную кислоту имеет большие перспективы в связи с тем, что этот метод базируется на неисчерпаемом источнике сырья — атмосферном воздухе — и является технологически наиболее простым и доступным.

С целью получения высоких концентраций NO в газе нами разработан метод комбинированного двухступенчатого получения оксидов азота, сущность которого состоит в следующем.

В первой ступени монооксид азота получается в плазмотроне под давлением $P = 10$ атм. При этом давлении и среднemasсовой температуре 2500—3700°С получается устойчивая концентрация NO, равная 6—6,5%.

Закалка оксидов азота осуществляется циркуляционным нитрозным газом. После закалки нитрозный газ охлаждается в теплообменнике и котле-утилизаторе до 250°С и направляется во вторую ступень, где к нитрозному газу добавляется 11—12% аммиака, после чего газ направляется в конвертор. Здесь протекает процесс конверсии NH₃ в NO. В результате этого про-

цесса газ обогащается монооксидом азота, концентрация которого на выходе из контактного аппарата достигает 15—16%.

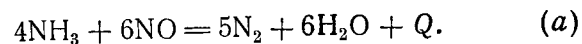
Полученный высококонцентрированный по оксидам азота газ после охлаждения до 25—30° С направляется в абсорбер, в результате чего получается 65—67%-ная азотная кислота.

После абсорбции хвостовые газы (NO + N₂ + O₂ + пары воды) смешиваются со свежей воздушно-кислородной смесью и направляются в плазмотрон для получения воздушной плазмы и для закалки продуктов реакции.

Таким образом получается полностью замкнутая система без отходов.

Для образования оксидов азота в систему непрерывно вводится соответствующее количество воздуха, аммиака, кислорода и воды. Конечным продуктом является азотная кислота.

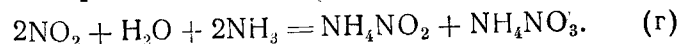
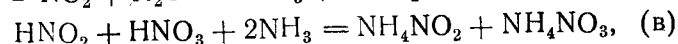
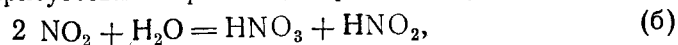
Монооксид азота при определенных условиях взаимодействует с аммиаком с дефиксацией азота по реакции:



Константа равновесия этой реакции характеризуется уравнением:

$$K_p = \frac{P^4_{\text{NH}_3} P^6_{\text{NO}}}{P^5_{\text{N}_2} P^6_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (1.6.1)$$

При взаимодействии диоксида азота с аммиаком в присутствии паров воды протекают реакции:



Нитрит аммония полностью разлагается при температурах выше 55—56°С. Нитрат аммония разлагается при более высоких температурах.

Для определения значений константы равновесия реакции (а) мы воспользовались уравнением изобары Вант-Гоффа

$$d \ln (K_p) = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (1.6.2)$$

Тепловой эффект реакции дефиксации азота при взаимодействии NH_3 с NO определяется по уравнению Кирхгофа

$$\frac{d(\Delta H)}{dt} = \Delta C_p, \quad (1.6.3)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции при постоянном давлении;

ΔC_p — сумма молярных теплоемкостей.

Окончательный вид уравнения для вычисления теплового эффекта реакции (а) при любых температурах:

$$\Delta H_T = 429,7 + 4,42 T + 36,2 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,426 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.6.4)$$

Расчет константы равновесия производился по развернутому уравнению изобары Вант-Гоффа. Из полученных данных следует, что с повышением температуры дефиксация азота интенсивно возрастает.

При температурах ниже 100°C реакция $\text{NO} + \text{NH}_3$ не протекает, но уже при температуре 200°C равновесие реакции сдвигается вправо.

С целью определения степени дефиксации азота при смешении NO с NH_3 нами были проведены исследования по определению влияния на реакцию (а) температуры, времени контакта NO с NH_3 и концентраций компонентов.

При проведении экспериментальных работ в качестве основных переменных были приняты:

X_1 — среднемассовая температура газовой смеси, $^\circ\text{C}$; X_2 — время взаимодействия компонентов, сек; X_3 — концентрация NH_3 в исходном газе, %; X_4 — концентрация $\text{NO} + \text{NO}_2$, %; Y — степень дефиксации азота, %. Эксперименты проводились при следующих условиях: t — 240 — 330°C ; τ — 1 — 2 сек; C_{NH_3} — 8 — 10% ; $C_{\text{NO}+\text{NO}_2}$ — 8 — 10% .

Опыты показали, что чем выше температура, тем интенсивнее протекает реакция взаимодействия NO с NH_3 и тем больше степень дефиксации азота. Отдельная серия опытов для газа указанного состава была проведена при 300°C в интервале 1 — 5 сек. Из опытов следует, что с увеличением времени взаимодей-

ствия NO с NH_3 степень дефиксации азота растет пропорционально времени.

Используя опытные данные, нами найдено уравнение для определения степени дефиксации азота в зависимости от X_1 , X_2 , X_3 и X_4 .

Для системы NH_3 — NO зависимость степени дефиксации азота от температуры характеризуется уравнением:

$$Y = a t^b, \quad (1.6.5)$$

где a и b — коэффициенты; t — температура;

$$\lg Y = \lg a + b \lg t.$$

После подстановки опытных значений получаем:

$$1,695 = 3 \lg a + 6,748;$$

$$3,32 = 3 \lg a + 7,844.$$

В результате

$$Y_1 = 0,002 t^{1,48}. \quad (1.6.6)$$

Аналогично находим степень дефиксации азота в зависимости от исходной концентрации аммиака C_{NH_3} в газе:

$$Y_2 = 0,525 C_{\text{NH}_3}^{1,38}. \quad (1.6.7)$$

Зависимость степени дефиксации азота от исходной концентрации NO в газе описывается уравнением:

$$Y_3 = 0,0201 C_{\text{NO}}^{0,78}. \quad (1.6.8)$$

Степень дефиксации азота от времени взаимодействия NH_3 с NO определяется из уравнения:

$$Y = 3,09 \tau^{1,09}. \quad (1.6.9)$$

Для системы NH_3 — NO_2 зависимость степени дефиксации азота от температуры характеризуется уравнением:

$$Y'_1 = 10^{1,97 - 0,007 t}. \quad (1.6.10)$$

Зависимость степени дефиксации азота от исходной концентрации аммиака определяется из равенства:

$$Y_2' = 0,0563 C_{\text{NH}_3}^{1,11}, \quad (I.6.11)$$

а от концентрации O_2 в газе

$$Y_3' = 0,0164 C_{O_2}^{1,5}. \quad (I.6.12)$$

Уравнение зависимости степени дефиксации азота от времени взаимодействия компонентов имеет вид:

$$Y_4' = 0,965 \tau^{1,48}. \quad (I.6.13)$$

На основании опытных данных определены значения констант скоростей реакций взаимодействия аммиака с NO и NO_2 в присутствии воды.

Для реакции $4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$ константа скорости определяется из уравнения:

$$K_{NO} = 158 e^{\frac{-3220}{T}}, \quad (I.6.14)$$

откуда $E = 6440$ ккал/моль.

Для реакции взаимодействия NH_3 с NO_2 зависимость K_{NO_2} от температуры выражается уравнением:

$$K_{NO_2} = 2,27 \cdot 10^{-2} e^{\frac{2150}{T}}, \quad (I.6.15)$$

откуда $E = 4300$ ккал/моль.

Из опытных данных следует, что при температурах до $100^\circ C$ реакция взаимодействия NH_3 с NO с дефиксацией азота практически не протекает. Выше $100^\circ C$ начинается заметное ускорение процесса дефиксации азота, вследствие интенсификации взаимодействия NH_3 с NO .

Реакция $2NO_2 + H_2O + 2NH_3 = NH_4NO_2 + NH_4NO_3$, наоборот, интенсивно протекает при температурах от 40 до $150^\circ C$ и затухает при более высоких температурах.

Приведенные данные показывают, что при совмещении плазменного и каталитического методов полу-

чения оксидов азота можно получить высококонцентрированный по оксидам азота газ и на основе этого резко интенсифицировать процесс получения азотной кислоты повышенной концентрации в замкнутой циркуляционной системе.

Список литературы

1. Арцимович А. А. Элементарная физика плазмы. М., Атомиздат, 1969.
2. Аксенов В. П. и др. СВЧ-плазматрон и некоторые возможные области его применения в химии.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М., «Наука», 1965.
3. Болотов А. В. и др. Экспериментальное исследование электрической дуги при вихревой стабилизации в цилиндрическом канале переменного сечения. М., Изв. СО АН СССР, серия техн. наук, № 3, 1957, вып. 1.
4. Атрощенко В. И. и др. Курс технологии связанного азота. М., «Химия», 1969.
5. Ганз С. Н. и др. Плазма в химической технологии. К., «Техника», 1969.
6. Полак Л. С. и др. Вопросы оптимизации процесса получения оксидов азота в плазменной струе.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М., «Наука», 1965.
7. Ганз С. Н. и др. Получение связанного азота в плазме. К., 1967, [УкрНИИТИ].
8. Ганз С. Н. и др. К вопросу окисления азота воздуха в плазме.— «Химическая промышленность Украины», 1970, № 2.
9. Зельдович Я. Б. и др. Окисление азота при горении. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
10. Зельдович Я. Б. и др. Окисление азота в атомном реакторе с высокотемпературными тепловыделяющими элементами.— В сб.: Фиксация атмосферного азота. М., ОНТИ, 1963, [ГИАП].
11. Гуляев Г. В. и др. Кинетика и термодинамика образования оксидов азота в плазменной струе.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М., «Наука», 1965.
12. Розловский А. И. Кинетика высокотемпературного распада окиси азота.— В сб.: Фиксация атмосферного азота. М., ОНТИ, 1963, [ГИАП].
13. Розловский А. И. Вопросы кинетики высокотемпературных гомогенных газовых реакций. Автореф. докт. дис. М., 1964.
14. Франк-Каменецкий Л. А. Лекции по физике плазмы. М., Атомиздат, 1968.
15. Пидхеллаури Е. Н. и др. Связывание атмосферного азота в плазме высоковольтного дугового разряда. Тезисы доклада на Всесоюзном семинаре «Применение низкотемпературной плазмы и технологии неорганических веществ и порошковой металлургии». К., 1968.

16. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Л. А. Окисление азота при горении. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
17. Зельдович Я. Б., Гольданский В. И., Дзантиев Б. Г.—В сб.: Фиксация атмосферного азота. М., 1963, [Сектор НТИ ГИАП].
18. Мальцев А. Н., Еремин Е. Н., Борисова С. И. Орли поверхности при синтезе окиси азота в тлеющем разряде.—«Вестник Моск. ун-та», 1967, № 2.
19. Шипачев В. С. Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1966.

Глава II

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА И АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ

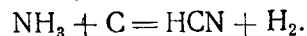
Свойства, применение и методы получения HCN. Получение ацетилена и цианистого водорода из дешевого углеводородного сырья (метана, газового конденсата, пропан-бутановых смесей и др.) и азота является перспективной и важной проблемой химической технологии. В ряде технологических процессов (например, синтез акрилонитрила) ацетилен и цианистый водород служат исходными продуктами, что делает целесообразным совместное их получение. Кроме того, при температуре 900—950°C HCN интенсивно взаимодействует с оксидом кальция, образуя цианамид кальция — ценное удобрение и сырье для ряда органических синтезов.

Цианистоводородная (синильная) кислота представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, напоминающим запах горького миндаля, смешивается во всех отношениях с водой, спиртом, глицерином, бензолом, эфиром, хлороформом, дихлорэтаном и некоторыми другими веществами. Диоксид углерода и сероводород практически нерастворимы в синильной кислоте.

HCN горит светлым пламенем и в смеси с воздухом образует взрывчатые смеси: нижний предел взрываемости — 5,6%; верхний — 12,8%.

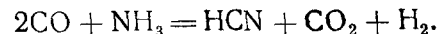
Синтетическая синильная кислота была впервые

получена в 1971 г. действием аммиака на древесный уголь, нагретый до 1000°C:



Этот метод не приобрел промышленного значения.

Более применимым оказался синтез синильной кислоты из аммиака и монооксида углерода на катализаторе. Реакция в этом случае протекает по суммарному уравнению:



Синтез HCN из аммиака, воздуха и газообразного углерода (например, метана) с применением в качестве катализатора платины или платинового сплава разработан А. Андрусовым в 1933 г. [1]. Этот метод получил широкое применение в промышленности. При синтезе по методу Андрусова реакция протекает по следующему суммарному уравнению:



В последние годы разрабатываются новые высокотемпературные методы получения цианистого водорода. Синильную кислоту получают взаимодействием азота и водорода с твердыми частицами графита при температурах 1722—2250°K [2]. Наилучшие результаты (выход до 2,18% HCN) получены при температуре 2261°K, времени реакции 0,022 сек и соотношении между исходными азотом и водородом 1:1. Значительно более высокие выходы продукта (до 10,7% HCN) получают, пропуская смесь азота и аммиака в соотношении 1:1 через слой сферических частиц графита.

Наибольший интерес для промышленности представляет метод «Шевиниган» [3]. По этому методу аммиак взаимодействует с метаном (пропаном) в псевдоожигенном слое частиц кокса при температуре 1370—1650°C. Нагрев осуществляется электрическим током, который пропускают через кипящий слой частиц с помощью графитовых электродов, что обеспечивает равномерное распределение температуры в реакционной зоне. Реакционные газы содержат до 25% HCN и H₂. По литературным данным [3], на 1 кг

цианистого водорода расходуется 0,64 кг пропана, 0,74 кг аммиака и 6,0 квт·ч электроэнергии.

К недостаткам этих методов следует отнести относительно дороговизну исходного сырья, в особенности аммиака. В этой связи плазменный метод синтеза HCN имеет значительные преимущества. При плазменном методе получения цианистого водорода в качестве сырья используют азот и углеводороды — метан (пропан), попутные нефтяные газы и др. Одновременно с цианистым водородом получают ацетилен, водород, дициан и другие продукты.

Комплексная переработка углеводородов в азотной плазме представляет большой интерес для промышленности. Этот процесс в последние годы изучается очень интенсивно, так как дает возможность непосредственно получать продукты связанного азота, минуя синтез аммиака [7, 9—14].

Термодинамический расчет системы C—N—H. Ограниченность исходных термодинамических данных не позволяла первым исследователям учесть все возможные реакции, протекающие в этой сложной системе. Так, В. Крейз и Н. Маккей вычислили выходы цианистого водорода при различных температурах, вплоть до 3500°K. Однако в этих расчетах не учтена диссоциация водорода на атомы. Так, при 3000°K в атомарном состоянии находится около 1,94% водорода, а при 3500°K — 24,13%, что оказывает влияние на выход HCN. В этих условиях необходимо учитывать разложение ацетилена, цианистого водорода и метана на элементы.

Советскими учеными Н. И. Кобозевым, С. С. Васильевым, Л. С. Казарновским выполнены расчеты этой системы с учетом диссоциации составляющих ее веществ.

В результате глубокого изучения термодинамических свойств индивидуальных веществ с помощью современных спектроскопических, масспектрометрических, радиационных и других методов исследования появились новые, более точные данные для расчета высокотемпературных процессов [4].

На основании этого позднее выполнен более глубокий термодинамический анализ процесса получения цианистого водорода из углеводородов и азота при

температурах 1000—6000°K [5]. В расчете учтены молекулы, атомы и радикалы, концентрации которых при равновесии имеют величину порядка более 10⁻³: C, C₂, C₃, N, N₂, H, H₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₄, C₃H, C₄H, C₄H₂, NH, NH₂, NH₃, CN, C₂N₂, HCN.

Можно предположить образование целого ряда других более сложных веществ и радикалов, содержащих большее число атомов углерода, водорода и азота, однако, как показали предварительные расчеты, концентрации последних невелики и для технологических расчетов могут не учитываться. Многоатомные же частицы углерода (C₂ и C₃) и углеводородные радикалы могут оказывать существенное влияние на равновесие.

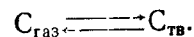
Термодинамическая система расчетов состояла из уравнений вида

$$K_{p_i} = \frac{p_i}{p_H^m p_C^n p_N^s},$$

где K_{p_i} — константа равновесия синтеза i -го вещества из элементов H, C и N; p_H, p_C, p_N — парциальные давления элементов; p_i — парциальное давление i -го вещества; m, n, s — стехиометрические коэффициенты реакций синтеза.

Остальными уравнениями приняты уравнения общего давления и уравнения элементарного баланса.

Поскольку в системе имеется углерод, возможно образование твердой фазы в виде C_{тв}, если температура ниже точки сублимации. В этом случае следует добавить уравнение фазового перехода:



В качестве определяющих параметров выбраны: общее давление в системе P и величины, выражающие отношение общих количеств водорода и азота к углероду в исходных веществах, S и Q .

Расчетные варианты приведены в табл. II.1.

Если длительность процесса меньше 10⁻² сек, углерод не успевает конденсироваться и реакция протекает в газовой фазе. Такое состояние системы принято называть квазиравновесным. В этих условиях могут

Варианты термодинамических расчетов

Таблица II. 1

Параметры	Расчетные варианты	Равновесие I	Квазиравновесие						
			II	III	IV	V	VI	VII	VIII
P		1	1	1	1	1	1	0,1	10
S		4	1	4	7	4	4	4	4
Q		1	1	1	1	2	6	1	1
									30
									4
									1

быть получены более высокие концентрации полезных продуктов. Опытные данные [1], полученные при реализации процесса на плазменной установке, соответствуют квазиравновесному состоянию. Поэтому анализ системы Н—С—N проводился частично для условий равновесия и в основном для квазиравновесного состава в интервале температур 1000—5000°K.

Результаты расчета равновесного состава системы для значений $S = 4$, $Q = 1$ и $P = 1$ представлены на рис. II.1 сплошными линиями, а квазиравновесного —

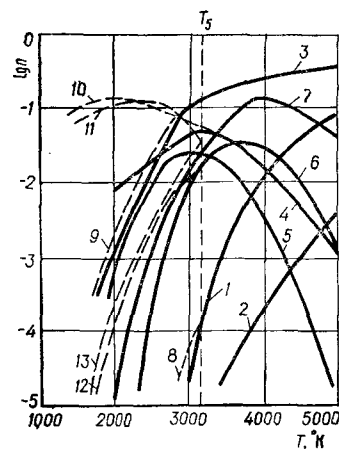


Рис. II. 1. Равновесный и квазиравновесный составы системы Н—С—N при $S = 4$, $Q = 1$ и $P = 1$.

Равновесие: 1 — C; 2 — N; 3 — H; 4 — C_2H_2 ; 5 — HCN; 6 — C_2H ; 7 — CN.
Квазиравновесие: 8 — C; 9 — H; 10 — C_2H_2 ; 11 — CHN; 12 — C_2H ; 13 — CN.

штриховыми. Температура сублимации углерода — 3150°K.

При условии равновесия кривые парциальных давлений основных продуктов — ацетилена (кривая 4) и цианистого водорода (кривая 5) — проходят через четко выраженные максимумы в интервале температур 3000—3200°K.

В условиях квазиравновесия получаются значительно более высокие концентрации полезных продуктов C_2H_2 и HCN (кривые 10 и 11) в области более низких температур. Максимум кривой ацетилена соответствует температуре 1600—1800°K, а цианистого во-

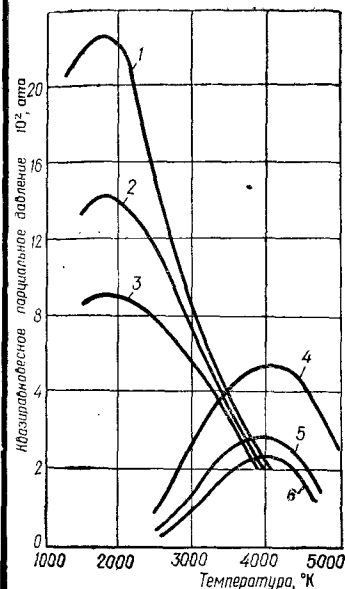


Рис. II. 2. Квазиравновесные парциальные давления ацетилена и этилена для $Q = 1$ и $P = 1$.

При $S = 1$: 1 — C_2H_2 , 4 — C_2H ; при $S = 4$: 2 — C_2H_2 , 5 — C_2H ; при $S = 7$: 3 — C_2H_2 , 6 — C_2H .

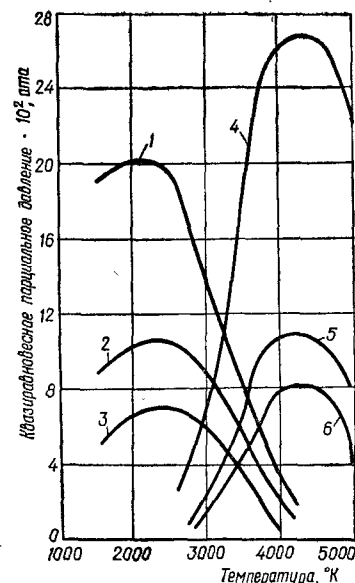


Рис. II. 3. Квазиравновесные парциальные давления HCN и CN для $Q = 1$ и $P = 1$.

При $S = 1$: 1 — HCN, 2 — CN; при $S = 4$: 3 — HCN, 5 — CN; при $S = 7$: 4 — HCN, 6 — CN.

дорода — 2000—2500°K. Сравнивая данные видно, что целесообразнее проводить процесс в состоянии квазиравновесия, в этом случае высокие концентрации полезных продуктов получаются при более низких температурах.

Влияние температуры и исходного углеводородного сырья на квазиравновесный состав системы показано на рис. II.2 и II.3. Если $S = 1$, то число атомов углерода в исходном сырье равно числу атомов водорода. Это соотношение достигается, если источником углерода и водорода служат жидкие углеводороды или же при работе с испаряющимся графитовым электродом. Величина $S = 4$ соответствует метану, а $S = 7$ — эквимолекулярной смеси метана с аммиаком, используемой в промышленности для синтеза HCN. На рис. II.2 приведены парциальные давления углеводородных соединений (C_2H ; C_2H_2). Величина соотношения между

водородом и углеродом влияет лишь на абсолютные значения парциальных давлений C_2H_2 и C_2H , ход кривых остается прежним, причем, большим значениям соответствуют меньшие значения парциальных давлений.

Несколько иначе исследуемое соотношение влияет на парциальное давление этилена: последнее максимально для $S = 4$, а при $S = 1$ уменьшается.

Максимум кривой C_2H_2 наблюдается при $T \approx 2000^\circ K$, а этилена — при $T \approx 4000^\circ K$. Квазиравновесные парциальные давления цианистых соединений (HCN; CN) приведены на рис. II.3. Цианистый водород образуется в низкотемпературной области с максимумом в области температур 2200—2600°K. Максимальное парциальное давление радикала CN имеет место при температуре 4000—4500°K.

Исследуемый параметр в значительной мере влияет на величины парциальных давлений веществ. При $S = 1$ $p_{HCN} = 0,202$, а при $S = 4$ $p_{HCN} = 0,107$.

Влияние соотношения между азотом и метаном на квазиравновесные парциальные давления компонентов показаны на рис. II.4 и II.5. Соотношение между азотом и метаном в исходной реакционной смеси определяется параметром Q . Для исследования приняты значения Q , равные 1, 2 и 6, соответствующие соотношениям $N_2 : CH_4 = 0,5$; 1 и 3. Парциальные давления C_2H_2 и C_2H приведены на рис. II.4. Как видно из хода кривых рисунка этинил значительно более термостоек, чем ацетилен и максимальные выходы последнего сдвинуты в область более высоких температур. Увеличение количества азота в исходной смеси приводит лишь к уменьшению выходов ацетилена и этинила. Азот для этих соединений является инертным разбавителем.

Влияние соотношения между азотом и метаном на парциальные давления HCN и CN показано на рис. II.5. Увеличение количества азота способствует росту парциальных давлений цианистых соединений. Для HCN и CN максимальные выходы достигаются при $Q=2$, дальнейшее увеличение количества азота в исходной смеси приводит к уменьшению p_{HCN} и p_{CN} .

С целью определения влияния общего давления в системе на квазиравновесные парциальные давле-

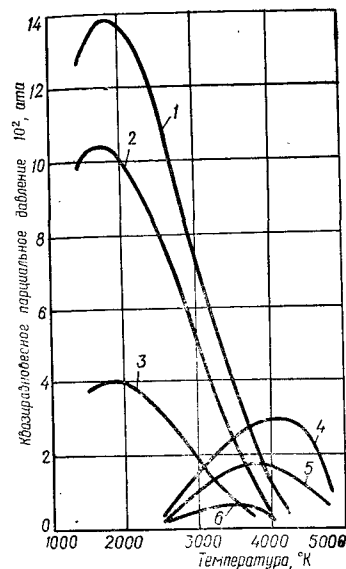


Рис. II. 4. Влияние соотношения Q между азотом и метаном на квазиравновесные парциальные давления C_2H_2 и C_2H .

При $Q=1$: 1 — C_2H_2 , 4 — C_2H ; при $Q=2$: 2 — C_2H_2 , 5 — C_2H ; при $Q=6$: 3 — C_2H_2 , 6 — C_2H .

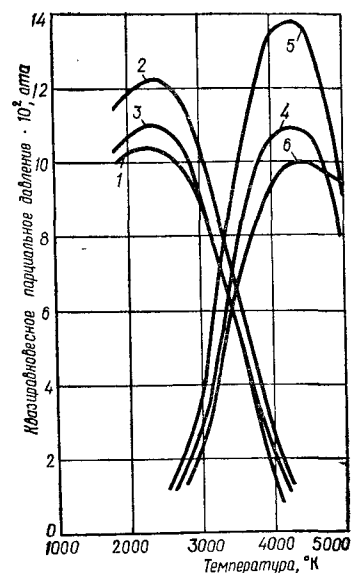


Рис. II. 5. Влияние соотношения Q между азотом и метаном на квазиравновесные парциальные давления HCN и CN.

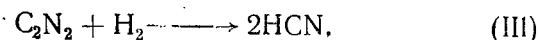
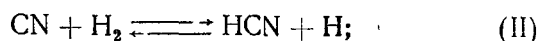
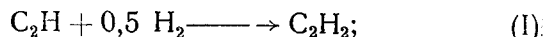
При $Q=1$: 1 — HCN, 4 — CN; при $Q=2$: 2 — HCN; 5 — CN; при $Q=6$: 3 — HCN; 6 — CN.

ния компонентов произведен расчет для давлений от 0,1 до 30 атм. Анализ данных показывает, что увеличение давления в исследованном интервале не приводит к существенному повышению выходов полезных продуктов. Максимумы выходов сдвигаются в область более высоких температур, причем для C_2H , C_2H_4 , HCN, C_4H и C_2N_2 возрастают, а для C_2H_2 , CN и C_3H снижаются. Общее количество побочных продуктов увеличивается. Оптимальным давлением является 1 атм.

На рис. II.1—II.5 приведены данные расчетов при высоких температурах. Известно, что HCN и C_2H_2 при низких температурах неустойчивы. С целью сохранения образовавшихся при высоких температурах продуктов применяют быстрое охлаждение (закалку)

реакционной смеси до температур, при которых скорость разложения пренебрежимо мала.

Второй неперменной стадией плазмохимического процесса является закалка продуктов реакции с последующим охлаждением смеси до комнатной температуры. При этом образовавшиеся в условиях высоких температур атомарные азот и водород ассоциируют в молекулы, газообразный углерод конденсируется в твердую фазу, а образование дополнительных количеств продуктов возможно за счет реакции:



Реальность протекания реакции (I) доказана Л. С. Полаком с сотрудниками при изучении системы С—Н. Согласно литературным данным [6] скорость прямой реакции образования цианистого водорода по реакции (II) в данных условиях намного больше скорости обратной реакции, а процесс (III) протекает в две стадии: вначале дициан разлагается до циана,

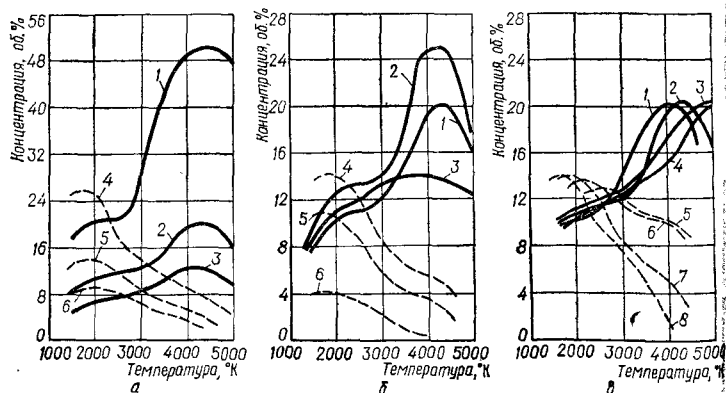


Рис. II. 6. Зависимость концентрации продуктов реакции от температуры, вида сырья и давления:

а — для $P=1$ и $Q=1$ при $S=1$: 1 — HCN, 4 — C_2H_2 ; при $S=4$: 2 — HCN, 5 — C_2H_2 ; при $S=7$: 3 — HCN, 6 — C_2H_2 ; б — для $P=1$ и $S=4$ при $Q=1$: 1 — HCN, 4 — C_2H_2 ; при $Q=2$: 2 — HCN, 5 — C_2H_2 ; в — для $S=4$ и $Q=1$ при $P=0,1$ атм.: 1 — HCN, 8 — C_2H_2 ; при $P=1$ атм.: 2 — HCN, 7 — C_2H_2 ; при $P=10$ атм.: 3 — HCN, 6 — C_2H_2 ; при $P=20$ атм.: 4 — HCN, 5 — C_2H_2 .

а последний взаимодействует с водородом по реакции (II). Поэтому для определения конечного состава газов пиролиза при нормальной температуре следует учитывать возможность названных вторичных взаимодействий.

Расчет выполнен для вариантов II—IX (см. табл. II. 1). Результаты расчета представлены на рис. II. 6. Вторичные реакции способствуют некоторому увеличению выхода ацетилена при температурах 3000—4000°K; количество образующегося цианистого водорода с увеличением температуры возрастает за счет реакции (II).

Целесообразность высокотемпературных синтезов предопределяется не только выходами продуктов, но и затратами энергии на получение единицы продукции. На основании данных о составе системы нами определены удельные энергозатраты на получение 1 кг смеси ацетилена и цианистого водорода. Последние приведены на рис. II.7.

Оптимум технологического режима может быть найден сопоставлением приведенных данных. Наиболее целесообразной температурой является 1600—2000°K; в этих условиях выходы продуктов максимальны, а энергозатраты минимальны. Соотношение азот : метан=1, отвечает минимуму энергозатрат, однако выходы ацетилена и цианистого водорода при этом

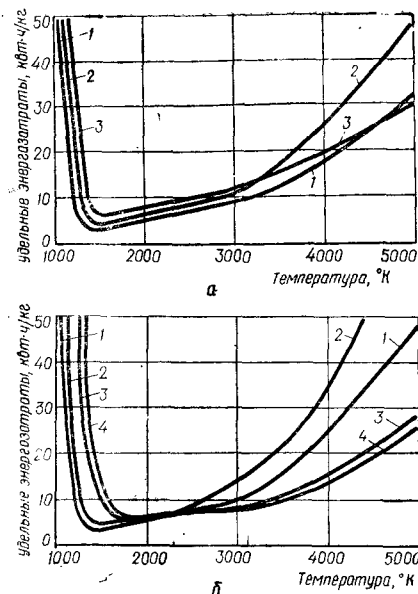


Рис. II. 7. Зависимость удельных энергозатрат:

а — от температуры и соотношения Q между азотом и метаном (1 — $Q=0,5$, 2 — $Q=1$, 3 — $Q=3$); б — от температуры и давления (1 — $P=0,1$ атм., 2 — $P=1$ атм., 3 — $P=10$ атм., 4 — $P=30$ атм.).

снижаются. По-видимому, выбор оптимального состава исходного сырья должен быть predetermined целевым назначением процесса. Если целью является получение C_2H_2 , то наиболее приемлемым соотношением азот : метан должно быть 0,5, если нужно получить HCN, то соотношение азот : метан должно быть равным 3. Оптимальное давление в системе равно 0,1—1 атм. В этом случае выходы продуктов максимальны, а энергозатраты минимальны.

Кинетика процесса получения HCN. В процессе синтеза цианистого водорода и ацетилена из метана в азотной плазме используется особенность азота при высоких температурах взаимодействовать с углеводородами с образованием цианистого водорода. При этом образуется также ацетилен, как продукт разложения углеводородов, непрореагировавших с азотом. На основе анализа высокотемпературного взаимодействия компонентов системы $H-C-N$ в одной из работ [7] обоснован механизм процесса (табл. II. 2), основой которого являются реакции разложения метана и взаимодействия азота с продуктами этого разложения. Так как процесс протекает при высоких температурах, когда возможно образование значительного количества активных частиц, атомов и радикалов, в механизме учтены диссоционные и рекомбинационные процессы, а также обменные реакции активных частиц с молекулами. Согласно принятому механизму проведены кинетические расчеты по определению изменения состава реагирующих компонентов во времени с учетом конкретных особенностей процесса синтеза цианистого водорода и ацетилена. Для определения условий процесса, необходимых для расчета, применена схема организации процесса, по которой процесс осуществляется в плазмохимическом реакторе, состоящем из трех электродуговых генераторов азотной плазмы, графитового цилиндра и закалочного устройства в виде водоохлаждаемого зонда.

При расчете кинетических закономерностей химических процессов смешение потоков не учитывается — предполагается, что оно происходит мгновенно.

Теплообмен с окружающей средой в данной задаче также не учитывается, так как рассматривается процесс, протекающий в графитовом реакторе, для кото-

Таблица II. 2

Механизм взаимодействия метана с азотной плазмой

Реакции	Константа скорости, 1/сек; k_1 (моль·сек); k_2 (моль ² ·сек)
$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$4,5 \cdot 10^{13}$ (—91000/RT)
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$2,57 \cdot 10^8$ (—40000/RT)
$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$1,7 \cdot 10^8$ (—30000/RT)
$N + C_2H_4 \rightarrow HCN + CH_3$	$10^{7,2}$ (—700/RT)
$N + C_2H_2 \rightarrow HCN + CH$	$10^{8,75} T^{0,5}$ (—2300 ± 200/RT)
$CH_3 + N \rightarrow HCN + H_2$	$10^{8,0}$
$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$10^{14,577} T^{-0,5}$ (—224900/RT)
$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	$10^{14,47} T^{-0,5}$ (—103500/RT)
$CN + M \rightarrow C + N + M$	$1,2 \cdot 10^{11}$ (—71000/T)
$HCN + M \rightarrow CN + M + H$	10^{13} (—105000/RT)
$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	$10^{12,6}$ (—134000/RT)
$CN + H_2 \rightarrow HCN + H$	10^8 (—7000/RT)
$HCN + H \rightarrow CN + H_2$	10^9 (—135000/RT)
$C + H_2 \rightarrow CH + H$	$10^{10,5}$ (—23000/RT)
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	10^{10}
$CH + CH \rightarrow C_2H_2$	10^{10}
$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$10^{10,42} T^{-0,5}$
$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$10^{12,78} T^{-1,0}$
$N + CH + M \rightarrow HCN + M$	$2,0 \cdot 10^9$
$H + CN + M \rightarrow HCN + M$	$2,0 \cdot 10^9$
$N + C + M \rightarrow CN + M$	$2,0 \cdot 10^9$
$H + C + M \rightarrow CH + M$	$2,0 \cdot 10^9$
$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	$2,0 \cdot 10^9$

рого потери тепла в окружающую среду незначительные. По предварительной оценке они составляют меньше 2%.

В целом, процесс протекает в условиях значительной неизотермичности, так как разложение углеводородов происходит по эндотермическим реакциям с большими затратами энергии. При этом характер изменения температуры в графитовом реакторе и закалочном зонде различны. В первом случае изменение температуры, если пренебречь потерями тепла во внешнюю среду, в основном протекает за счет изменения состава при неизменной суммарной энергии газовой смеси. В закалочном устройстве изменение температуры определяется условиями принудительного охлаждения. В связи с этим реактор условно разделен на две области: высокотемпературную и область закалки. Соответственно расчет состоит из двух частей, отличающихся законом изменения температуры. Для первой

стадии приняты изоэнтальпические условия, для второй — условия принудительного охлаждения.

В расчете учитывались следующие компоненты: CH_4 , N_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3 , CH , H_2 , CN , HCN , C_2 , N , C , H , M , где M нейтральный компонент бимолекулярных реакций диссоциации и тримолекулярных реакций рекомбинации, в качестве которой может быть любой компонент.

С целью определения влияния условий протекания процесса на состав конечных продуктов и характер кинетических кривых в расчетах принимались различные значения: температуры азотной плазмы, соотношения исходных компонентов и средней скорости охлаждения газовой смеси в закалочном зонде, которые представлены в табл. II. 3.

Таблица II. 3

Начальные условия расчетных вариантов

Вариант расчета	Соотношение	Температура метана, °K	Температура азотной плазмы, °K	Средняя скорость охлаждения, град/сек
I	3,0	300	7000	$2 \cdot 10^6$
II	3,0	300	6500	$2 \cdot 10^6$
III	3,0	300	6000	$2 \cdot 10^6$
IV	2,0	300	6500	$2 \cdot 10^6$
V	1,0	300	6500	$2 \cdot 10^6$
VI	3,0	300	6500	$2 \cdot 10^5$
VII	3,0	300	6500	$2 \cdot 10^7$

По этим данным определялись численные значения начальных условий расчетных вариантов. Начальный состав азотной плазмы определялся из числа молей азота по степени диссоциации [8], соответствующей принятой температуре азотной плазмы. Полезная энергия, подводимая к газовой смеси, рассчитывалась как сумма энтальпий азотной плазмы и холодного метана, взятых для существующих температур из табличных данных [4].

Процесс интегрирования в первой и второй области прекращался при приближении к химическому равновесию, когда скорости химических реакций приближались к нулю.

Для сравнения термодинамических расчетов системы $\text{H} - \text{C} - \text{N}$ с кинетическими, с целью определения достоверности выбранного механизма процесса, были проведены кинетические расчеты при постоянной температуре 3000° и 4000°K для соотношения $\text{N}_2 : \text{CH}_4 = 3,0$. Результаты этих расчетов в конце интегрирования представлены в табл. II. 4.

Таблица II. 4

Равновесный состав системы $\text{H} - \text{C} - \text{N}$, рассчитанный различными способами, об. %

Компоненты	T=3000°K		T=4000°K		
	Термодинамический расчет	Кинетический расчет	Термодинамический расчет	Кинетический расчет	Кинетический расчет (метод Рунге-Кутты)
N_2	50,4	49,9	39,0	36,1987	36,1837
N	0,001	0,001	0,11	0,5530	0,5512
H	8,14	8,8	43,5	43,7621	43,7610
H_2	26,8	25,5	7,5	5,5587	5,5737
C_2H_2	1,97	2,9	0,03	0,4224	0,4218
CN	9,1	8,96	1,22	1,7444	1,4728
HCN	3,2	3,34	9,25	11,6939	11,6529
C	0,005	0,17	0,5	0,0941	0,0942
C_2	0,002	0,05	0,06	0,0085	0,0084

Как видно из таблицы, наблюдается удовлетворительное совпадение результатов термодинамических и кинетических расчетов, что может служить подтверждением приемлемости выбранного механизма процесса.

В результате расчетов было получено изменение состава компонентов и температуры во времени для первой стадии процесса. Один из расчетных вариантов представлен на рисунке II. 8.

Как видно из хода кривых на рисунке, изменение температуры имеет сложный характер. После того, как установится температурное равновесие между смешивающимися компонентами, т. е. когда температура реагирующей смеси станет равной 3000°—4000°K, в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры азотной плазмы, в начале процесса происходит понижение температуры, а затем температура, пройдя через минимум, повышается. Понижение температуры в начале взаимодействия азота с мета-

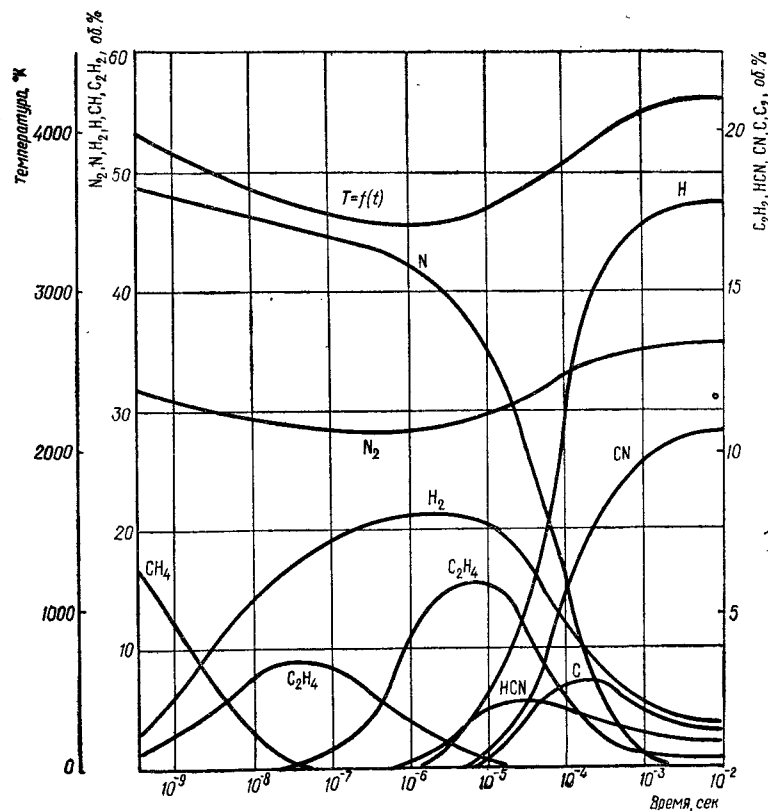


Рис. II. 8. Изменение состава компонентов и температуры во времени для первой стадии процесса.

Температура азотной плазмы 7000°K; $N_2 : CH_4 = 3,0$.

ном объясняется протеканием эндотермических реакций разложения метана и этилена. Дальнейшее повышение объясняется выделением тепла при рекомбинационных процессах.

Полученные расчетом кинетические характеристики первой стадии процесса показывают, что максимум концентрации ацетилена достигается за время 10^{-5} — 10^{-4} сек, а цианистого водорода — за 10^{-4} — 10^{-3} сек.

При расчете второй стадии процесса закалки в качестве начальных условий принимался состав компонентов, полученный в первой стадии при времени

реакций $3,3 \cdot 10^{-4}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$ сек. Расчет выполнялся аналогично предыдущему, но изменение температуры определялось по уравнению:

$$T = \frac{1}{a + bt}$$

Состав конечных продуктов реакций, полученный в конце интегрирования второй стадии для первых пяти вариантов расчета, представлен в табл. II. 5, а на рис. II. 9 показано изменение состава и температуры во времени для второго варианта при времени реакции в первой стадии $1,3 \cdot 10^{-3}$ сек.

Таблица II. 5

Расчетный состав продуктов реакции после охлаждения

Вариант расчета	Температура перед охлаждением, °K	Время реакции, сек	Состав продуктов реакции, об. %				
			N_2	H_2	C_2H_2	HCN	C_2
I	4000	$3,3 \cdot 10^{-4}$	52,0	30,0	1,7	15,8	0,5
	4180	$1,3 \cdot 10^{-3}$	51,5	30,3	1,2	16,4	0,6
II	3600	$3,3 \cdot 10^{-4}$	53,0	30,0	2,7	13,5	0,8
	3520	$1,3 \cdot 10^{-3}$	52,4	30,8	1,8	13,5	1,3
III	3068	$3,3 \cdot 10^{-4}$	55,0	31,0	4,3	8,3	1,4
	3154	$1,3 \cdot 10^{-3}$	54,3	31,9	2,9	8,3	2,6
IV	3248	$3,3 \cdot 10^{-4}$	43,0	38,07	5,0	13,3	0,7
	3300	$1,3 \cdot 10^{-3}$	42,6	38,6	3,9	13,2	1,7
V	2200	$3,3 \cdot 10^{-4}$	30,2	58,5	11,2	8,4	1,7
	2400	$1,3 \cdot 10^{-3}$	20,1	58,2	8,2	8,1	4,4

Как видно из рис. II. 9 при закалке в основном преобладают рекомбинационные процессы нестабильных частиц — атомов и радикалов в молекулы —, которые определяют конечный состав продуктов реакций после охлаждения.

Результаты расчета закалки при различных скоростях охлаждения для вариантов II, VI, VII приведены в табл. II. 6.

Из таблицы видно, что уменьшение скорости закалки от 10^7 до 10^5 град/сек уменьшает выход ацети-

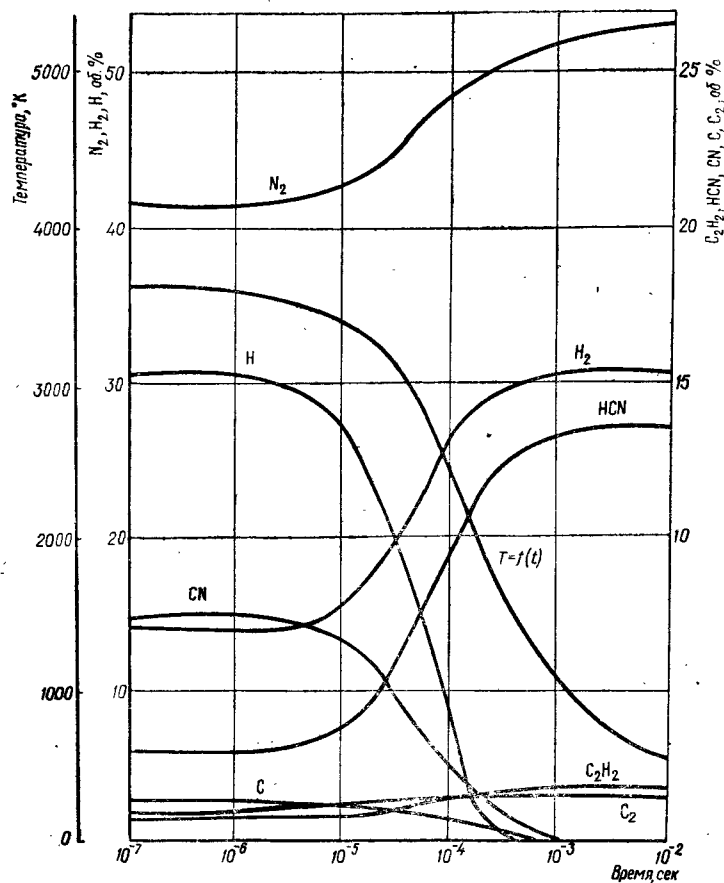


Рис. II. 9. Изменение состава компонентов и температуры во времени при охлаждении.
Температура азотной плазмы 6500°K; $N_2 : CN_4 = 3,0$; средняя скорость охлаждения — $2,0 \cdot 10^6$ град/сек.

лена и почти не изменяет выход цианистого водорода. Это подтверждает выводы, полученные в одной из работ [9], о том, что для сохранения концентраций ацетилена необходимо обеспечить скорость охлаждения не меньше 10^6 град/сек. Для цианистого водорода проведенные расчеты показывают, что скорость охлаждения может быть значительно меньше.

Таблица II. 6

Влияние скорости охлаждения на конечный состав продуктов реакции

Вариант	Средняя скорость охлаждения, град/сек	Состав продуктов реакции, об. %				
		N_2	H_2	C_2H_2	HCN	C_2
II	$2 \cdot 10^6$	52,4	30,8	1,8	13,5	1,3
VI	$2 \cdot 10^5$	52,0	31,5	1,1	13,5	1,9
VII	$2 \cdot 10^7$	52,5	30,9	1,9	13,4	1,3

Таблица II. 7

Получение цианистого водорода из элементов

Соотношение		Подвод электроэнергии, квт	Выход HCN ¹		Выход C_2H_2 ¹	
C:N	C:H		%	г/мин	%	г/мин
1:9,6	1:7,8	13,3	43,3	1,0	13,9	0,18
1:9,2	1:4,6	12,8	51,1	1,0	12,9	0,12 ²

¹ В пересчете на введенный углерод.

² Без применения воронки для заправки продуктов реакции.

Влияние технологических параметров на процесс получения HCN и C_2H_2 . Впервые экспериментальные работы по синтезу HCN и C_2H_2 проведены Н. В. Лейтнером [10] на плазмотроне постоянного тока.

Для получения цианистого водорода использовались следующие четыре способа:

1. Синтез из элементов осуществлялся в потоке азотной плазмы. Источником углерода служил расходный графитовый катод. Результаты экспериментов приведены в табл. II. 7.

Степень превращения углерода в цианистый водород достигал 50%, а в ацетилен — только 13,9% от введенного углерода. Выход других углеводородов не превышал 2% в пересчете на введенный углерод. Ни аммиак, ни гидразин не были обнаружены в газах пиролиза. По мнению авторов, недостатком процесса является малая скорость испарения графита (около

1 г/мин), что сказывается на производительности установки.

2. Цианистый водород получали из углерода и аммиака в азотной плазме. Аммиак вдували через питательное устройство в пламя азотной плазмы. Источником углерода служил расходуемый графитовый катод, скорость испарения которого составляла 1,0—1,5 г/мин.

Аммиак в азотной плазме количественно разлагался на азот и водород. Результаты аналогичны опытам с водородом. Данные эксперимента представлены в табл. II. 8.

Таблица II. 8

Получение цианистого водорода из углерода и аммиака

Соотношение		Подвод электроэнергии, кВт	Выход HCN ¹		Выход C ₂ H ₂ ¹	
C:N	C:H		%	г/мин	%	г/мин
1:7,8	1:2,8	13,3	33,8	1,0	—	—
1:10	1:6	13,6	37,3	1,0	6,9	0,1
1:9	1:6,7	12,9	39,0	1,0	16,7	0,2 ²

¹ В пересчете на введенный углерод.

² Без применения закалочной воронки.

Как и при синтезе из элементов, выход увеличивался в отсутствие закалочной воронки. Увеличение подачи углерода не повышало выхода цианистого водорода.

3. Сырьем для получения цианистого водорода служили азот и метан. Необходимые для реакции углерод и водород получали разложением метана в азотной плазме. Для синтеза использовали графитовые катоды и катоды из торированного вольфрама. Метан вдували в азотную плазму через распределительное кольцо. В некоторых случаях через 2—3 мин после начала реакции кольцо забивалось сажей. Эта трудность отпадала, если в качестве подающего устройства применяли кольца с отверстиями, направленными под углом 30° к оси пламени. Результаты опытов представлены в табл. II. 9. Все опыты проводились

Таблица II. 9

Получение цианистого водорода из метана и азота

Подача метана, л/мин	Соотношение		Подвод электро-энергии, кВт	Выход HCN ¹		Выход C ₂ H ₂ ²		Степень превраще-ния азота, %
	C:N	C:H		%	г/мин	%	г/мин	
Графитовые катоды								
2,0	1:4	1:2,5	12,7	31,5	1,5	40,3	0,9	9,17
4,0	1:3,1	1:2,9	12,2	21,1	1,4	39,4	1,3	6,82
2,0	1:7,7	1:3,6	12,5	45,7	1,2	45,6	0,6	5,8 ²

Катоды из торированного вольфрама

3,25	1:1,5	1:3,17	11,5	23,2	1,0	62,3	1,4	21,9
8,0 ^{1,2}	1:1	1:4	12,5	19,5	1,9	37,75	1,5	20,3

¹ В пересчете на введенный углерод.

² Катод из пиролитического графита.

³ Подача метана под углом 30° к оси пламени.

без дополнительной закалки газов с помощью закалочной воронки.

Экспериментально доказана возможность высокой степени превращения введенного углерода в получаемые продукты — цианистый водород и ацетилен.

4. Цианистый водород получали из аммиака и метана в аргоновой или азотной плазме. Аммиак и метан разлагались в плазме до элементов, поэтому реакция протекала при большом избытке водорода. Смесь аммиака и природного газа подавали в плазму перпендикулярно к оси пламени. Экспериментальные данные приведены в табл. II. 10.

В опытах степень превращения углерода в цианистый водород и ацетилен составляла 60—75%. Если плазмообразующим газом служил азот, то выход цианистого водорода в пересчете на введенный углерод достигал 50%.

Кроме цианистого водорода и ацетилена, газы пиролиза содержали 0,8% дициана и 2—5% углеводородов. Средний выход сажи составлял около 20% в пересчете на вводимый углерод.

Как видно из приведенных опытов, целесообразнее всего получать цианистый водород из метана в азотной плазме. В дальнейшем были проведены исследо-

Получение цианистого водорода из аммиака и метана

Таблица II. 10

Расход плазмооб- разующего газа, л/мин	Соотношение		Подвод электро- энергии, квт	Подача смеси $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$, л/мин	Выход HCN ³		Выход C_2H_2 ²		Примене- ние ок- ладко- вой порон- ки	Степень консервации азота, %
	C:N	C:H			%	г/мин	%	г/мин		
14,35	1:1	1:7,25	8,8	4,0	32,2	0,78	42,9	0,45	Да	—
15,75	1:1	1:6,7	8,6	6,0	31,9	1,15	30	0,52	Нет	—
11,9	1:1	1:7,0	9,9	10,0	30,8	1,86	39,75	1,18	Нет	—
11,9	1:0,97	1:6,8	9,2	10,0	28,55	1,74	44,1	1,3	Да	—
11,9	1:0,97	1:6,8	15,6	10,0	25,00	1,67	48,7	1,6	Нет	—
11,9 ¹	1:1,59	1:6,7	11,2	10,0 ²	36,00	2,2	25,7	0,7	Нет	—
Плазмообразующий газ — аргон										
7,0	1:8	1:7,1	15,5	4,0	47,2	1,13	21,6	0,25	Да	6,5
5,0	1:4,3	1:4,7	14,8	6,0	51,7	1,88	20,7	20,7	Нет	13,5
4,15	1:2,6	1:6,8	14,0	10,0	40,0	2,4	32,9	32,9	Нет	18,4

¹ В плазмообразующий газ добавляли 1,7 л/мин азота.² Смесь газов вводили под углом 30° к оси пламени.³ В пересчете на введенный углерод.

вания [1] по переработке природного газа в азотной плазме с получением цианистых соединений, ацетилена и водорода на усовершенствованной установке мощностью до 50 квт. В работе приведены результаты исследований процесса получения HCN, C_2H_2 , H_2 из пропан-бутановых смесей в азотной плазме.

Исследования синтеза ацетилена и цианистого водорода переработкой метана в азотной плазме проводились на установке, включающей следующие основные узлы: плазмотрон, теплообменники для продуктов реакции, пробоотборники, поглотитель — нейтрализатор HCN, ротаметры и газовые баллоны.

Эксперименты проводились на чистом азоте. Природный газ имел следующий состав (об. %):

воздух	—1,1
метан	—94,5
этан	—3,2
пропан	—0,8
другие компоненты	—0,4

Азот подавался непосредственно из баллонов в плазмотрон, где за счет тепла электрической дуги газ нагревался до температуры 3000—7000°K и вытекал из сопла в виде высокоскоростного потока азотной плазмы. Метан из баллонов вдувался в азотную плазму через 8 отверстий, диаметр которых 1 мм.

Расход газов и воды измерялся ротаметрами типа РС-3 и РС-5. Подача азота в зависимости от условий эксперимента составляла 0,3—5,0 м³/ч, подача метана 0,6—1,5 м³/ч.

Плазменный реактор охлаждался водой под давлением 3 ата. Температура воды на выходе из анода, катода и реакционной зоны измерялась ртутными термометрами. На анализ отбиралась часть газов, оставшаяся шла на очистку. Очистка от цианистых соединений достигалась пропусканием их через слой 30%-ного раствора NaOH в поглотителе. Очищенные газы выбрасывались в атмосферу.

Схема плазменного реактора представлена на рис. II. 10. В плазмотроне применена магнитно-вихревая стабилизация дуги. Напряжения на электродах колебалось в пределах 40—80 в, в зависимости от условий эксперимента, величина тока — от 100 до 300 а.

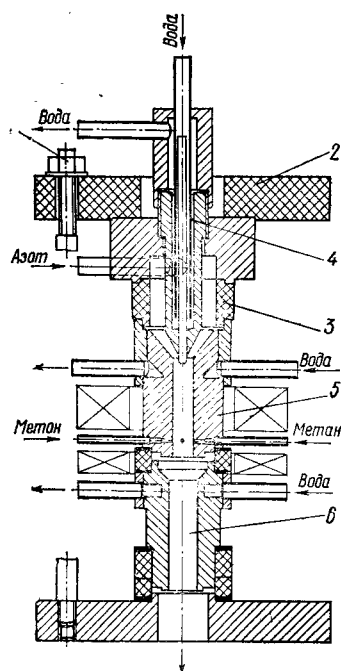


Рис. II. 10. Схема плазменного реактора.

электронейтральной. Электроизоляция реакционной камеры достигалась с помощью изолирующих асбестоцементных колец. Толщина стенок медных сопел во многом определяет эрозию деталей высокоскоростным потоком плазмы. В наших условиях наименьшая эрозия достигалась при толщине стенки 6—7 мм. Магнитная катушка установлена непосредственно в зоне действия дуги. Создаваемое ею магнитное поле составляло 200—300 гаусс.

Применялась зондовая закалка газов пиролиза. Зонд имел возможность перемещаться вдоль оси плазменного реактора с помощью передвижного устройства.

В первой серии опытов изучалось влияние конструктивных параметров на электрические характеристики плазмотрона.

Плазмотрон выполнен из отдельных секций, скрепленных стяжными болтами 1 с помощью накладных фланцев 2 и 3. Фланец 2 изготовлен из электроизоляционного материала — стеклотекстолита. Катод 4 вворачивался на резьбе в корпус катода. Зазор между электродами регулировался с помощью прокладок. Анод 5 и реакционная камера 6 изготовлены из меди. Между электродом и реакционной камерой устанавливался изолятор из асбестоцемента. Природный газ подводился в верхнюю часть реакционной камеры с помощью питательного кольца. Реакционная камера во избежание появления дуги между катодом и реакционной камерой сделана

Материальный и тепловой расчет процессов. Экспериментальные данные опытов обрабатывались на базе материального и теплового балансов следующим образом.

Исходные данные: G_{N_2} — расход азота, $нм^3/ч$; G_{CH_4} — расход метана, $нм^3/ч$; P_1, P_2 — давление азота и природного газа, $атм$; P_a — атмосферное давление во время опыта, $атм$; C_{N_2}, C_{H_2} — концентрации азота и водорода в газах пиролиза, об. %.

Пусть для i -го компонента: n_i — число молей до реакции, $г-моль/мин$; n'_i — число молей после реакции, $г-моль/мин$.

Тогда число молей азота на входе в плазмотрон составит:

$$n_{N_2} = \frac{G_{N_2} \cdot P_1 \cdot 1000}{22,4 \cdot 60 P_a} \text{ г-моль/мин}, \quad (II.1)$$

а число молей азота на выходе, включая азот, связанный в цианистый водород, будет равно:

$$n'_{N_2} = 0,5 C_{HCN} \sum n_i + C_{N_2} \sum n'_i \text{ г-моль/мин},$$

где $\sum n_i$ — общее количество молей газа пиролиза.

Из баланса по азоту определяли

$$\sum n'_i = \frac{0,745 G_{N_2} P_1}{P_a (0,5 C_{HCN} + C_{N_2})} \text{ г-моль/мин}. \quad (II.2)$$

В этом случае число молей i -го компонента газа пиролиза будет равно:

$$n'_i = C_i \sum n'_i \text{ г-моль/мин}.$$

Общая степень конверсии природного газа составит:

$$\alpha = \left(1 - \frac{n'_{CH_4} + 2n'_{C_2H_6} + 3n'_{C_3H_8}}{n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8}} \right) 100\%, \quad (II.3)$$

степень конверсии природного газа в ацетилен

$$\beta = \frac{2n'_{C_2H_2}}{n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8}} \cdot 100\%, \quad (II.4)$$

степень конверсии природного газа в цианистый водород

$$\gamma = \frac{n'_{\text{HCN}}}{n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_2\text{H}_2}} \cdot 100\%, \quad (\text{II.5})$$

степень конверсии азота в цианистый водород

$$\delta = \frac{n'_{\text{HCN}}}{2n_{\text{N}_2}} \cdot 100\%. \quad (\text{II.6})$$

Коэффициент увеличения объема равен:

$$\zeta = \frac{0,745 (G_{\text{N}_2} P_1 + G_{\text{CH}_4} P_2)}{\Sigma n'_i P_a} \quad (\text{II.7})$$

Баланс по углероду запишется следующим образом:

$$\frac{0,745 G_{\text{CH}_4} P_2}{P_a} = n'_{\text{CH}_4} + 2n'_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n'_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2n'_{\text{C}_2\text{H}_4} + \\ + 2n'_{\text{C}_2\text{H}_2} + n'_{\text{HCN}} + n'_{\text{C}}.$$

Из последнего уравнения определяется число молей сконденсированного углерода.

С целью определения тепловой эффективности ведения процесса, среднemasовой температуры в зоне реакции и удельных энергозатрат на производство единицы продукции составляется тепловой баланс процесса по данным калориметрирования плазменного реактора.

Приход тепла включает тепловую энергию электрической дуги плюс тепло, вносимое исходным сырьем:

$$Q_{\text{прихода}} = UI \cdot 0,86 + 60 \Sigma J_{0i} n_i, \quad (\text{II.8})$$

где J_{0i} — теплосодержание i -го компонента исходной газовой смеси, ккал/моль; n_i — число молей i -го компонента в исходной газовой смеси, г-моль/мин.

Расход тепла включает тепло, отведенное охлаждающей водой, и тепло, переданное реакционной смеси.

q_a ; q_k ; q_{p-z} — потери тепла соответственно на аноде, катоде и в реакционной зоне, ккал/ч; Δt_a ; Δt_k ; Δt_{p-z} — подогрев воды соответственно в аноде, катоде и реакционной зоне плазменного реактора, °C; $G_{a, a}$; $G_{a, k}$; G_{p-z} — количество воды, подаваемое на охлаждение анода, катода или реакционной зоны, л/мин; $J_{T, i}$ — теплосодержание 1 моля i -го компонента смеси при температуре реакции T°K, ккал/моль; n'_i — число молей i -го компонента газа пиролиза, г-моль/мин.

Тогда потери тепла в любом из элементов реактора составят:

$$q_i = 60 G_{a, i} \Delta t_i \text{ ккал/ч}, \quad (\text{II.9})$$

а общий расход тепла

$$Q_{\text{расхода}} = 60 \Sigma G_{a, i} \Delta t_i + 60 \Sigma J_{T, i} n'_i. \quad (\text{II.10})$$

Тепловой коэффициент полезного действия плазмотрона определяется из соотношения

$$\eta = 1 - \frac{q_a + q_k}{0,86 UI}, \quad (\text{II.11})$$

а к. п. д. реактора по уравнению

$$\eta' = 1 - \frac{q_a + q_k + q_{p-z}}{0,86 UI}. \quad (\text{II.12})$$

Тогда энергозатраты на 1 кг ацетилена составят:

$$q_1 = \frac{0,86 UI \eta' \cdot 1000}{26 n'_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot 60} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}, \quad (\text{II.13})$$

на 1 кг цианистого водорода

$$q_2 = \frac{0,86 UI \eta' \cdot 1000}{27 n'_{\text{HCN}} \cdot 60} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}, \quad (\text{II.14})$$

на 1 кг смеси продуктов HCN и C₂H₂

$$q_3 = \frac{0,86 UI \eta' \cdot 1000}{60 (26 n'_{\text{C}_2\text{H}_2} + 27 n'_{\text{HCN}})} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}, \quad (\text{II.15})$$

где 26 — молекулярная масса ацетилена; 27 — молекулярная масса цианистого водорода.

Удельную энтальпию азотной плазмы можно определить из уравнения:

$$W_a = \frac{UI\eta}{G'_{N_2}} \text{ квт} \cdot \text{ч/м}^3. \quad (\text{II } 16)$$

В общем случае расход любого газа пересчитывается на нормальные условия ($P_a = 1 \text{ атм}$; $t = 20^\circ\text{C}$) по формуле:

$$G'_{N_2} = \frac{G_i P_i (273 + t_i)}{P_a \cdot 293}, \quad (\text{II } 17)$$

где G_i ; P_i ; t_i — расход, давление и температура газа в рабочих условиях.

По теплосодержанию J определяется температура азотной плазмы или газовой смеси методом подбора.

Анализы продуктов плазмохимического синтеза осуществлялись методом газовой хроматографии на хроматографах ХЛ-4М.

Переработка природного газа в азотной плазме включает сложный комплекс различных процессов: истечение и перемешивание потоков, тепло- и массообмен в потоке, химическое взаимодействие и закалка продуктов реакции. Сложность заключается еще и в том, что все эти процессы протекают за очень короткий промежуток времени, порядка 10^{-3} сек , и в малом реакционном объеме.

Одновременное и равномерное протекание реакции по всему сечению потока возможно только при достаточно быстром образовании однородной по всему сечению смеси. При этом однородным должен быть не только состав, но и средний энтальпийный уровень смеси, т. е. прежде всего необходимо достаточно интенсивное перемешивание потоков реагентов. В противном случае [11] выходы продуктов лимитируются не скоростью протекания химических реакций, а термодиффузионным процессом.

Экспериментально показано [12], что при значениях числа Рейнольдса > 4000 турбулентность потока достаточна для хорошего перемешивания реагентов

в зоне реакции. В этих условиях переработка метана в азотной плазме протекает в кинетической области.

Соотношение между исходными реагентами и удельная энергия потока являются технологическими параметрами, определяющими выход полезных продуктов.

Рассмотрим влияние на технологический процесс синтеза HCN и C_2H_2 отношения между исходными реагентами и величиной удельной энергии потока $W_{\text{уд}}$, равной отношению мощности, подведенной к газу (в квт), к суммарному количеству поступающих реагентов (в $\text{м}^3/\text{ч}$)¹. Эти параметры приняты в качестве определяющих. Примененная в эксперименте методика предусматривала стабилизацию входных параметров — скорости, температуры газов и воды, а также формы и размеров электродуговой камеры. Мощность, вкладываемая в дугу, регулировалась изменением тока в пределах 160—300 а , при этом напряжение составляло 95÷60 в , а тепловой к. п. д. — 30÷50 %.

Образование цианистого водорода исследовано в пределах удельных полезных энергий $1,4 \div 2,8 \text{ квт} \cdot \text{ч/м}^3$, при соотношении азота к метану $N_2 : CH_4 = 0,5; 1; 2,6; 4; 4,8$. Подача азота составляла около 2,41 $\text{м}^3/\text{ч}$, природного газа — от 4,8 до 0,5 $\text{м}^3/\text{ч}$; объемная скорость газа регулировалась длиной реакционной зоны и составляла 200 000—500 000 ч^{-1} .

Результаты экспериментов приведены на рис. II.11. Кривые на рис. II. 11, а, б, в, г, д соответствуют сбалансированному соотношению между реагентами. Концентрация продуктов представлена как функция одного переменного — удельной энергии —, пределы изменения которой были ограничены техническими возможностями. Среднемассовая температура $T_{\text{ср-м}}$ в зоне реакции, рассчитанная по данным материального и теплового баланса, составляла (в $^\circ\text{K}$) для рис. II. 11, а — 1580—2000 $^\circ\text{K}$, для рис. II. 11, б — 1725—2710 $^\circ\text{K}$, для рис. II. 11, в — 2500—3400 $^\circ\text{K}$, для рис. II. 11, г — 2800—4300 $^\circ\text{K}$ и для рис. II. 11, д — 2650—4350 $^\circ\text{K}$, а максимумы выходов продуктов (для

¹ Здесь и далее объем газа приведен при нормальных условиях.

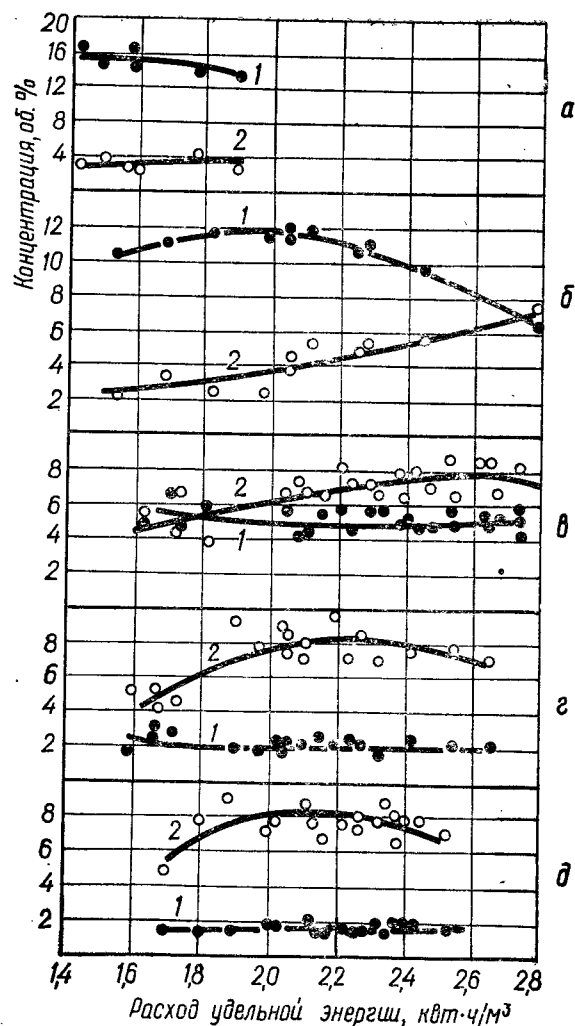


Рис. II. 11. Влияние расхода удельной энергии на концентрацию полученных продуктов.

1 — C_2H_2 ; 2 — HCN ; $N_2 : CH_4 = 0,5$ (а); $N_2 : CH_4 = 1$ (б); $N_2 : CH_4 = 2,6$ (в); $N_2 : CH_4 = 4$ (г); $N_2 : CH_4 = 4,8$ (д).

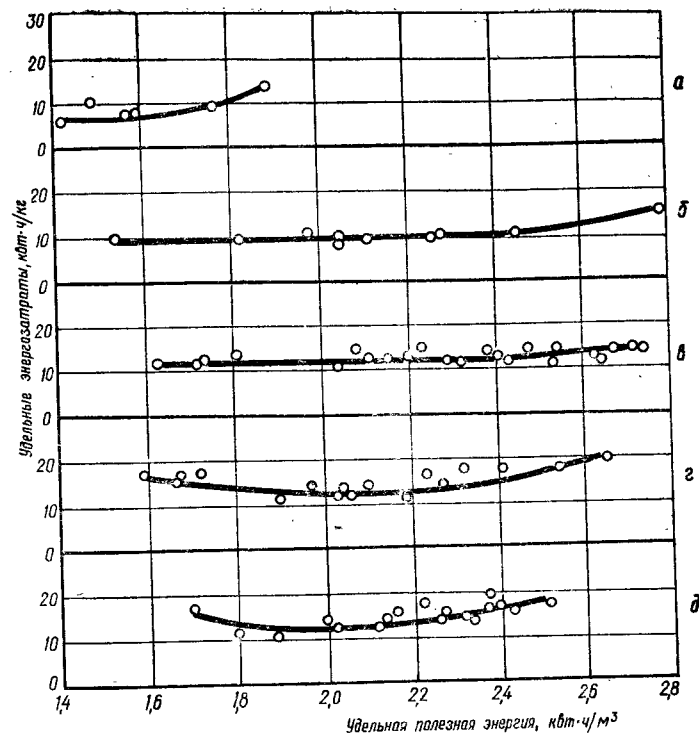


Рис. II. 12. Зависимость удельных энергозатрат на 1 кг смеси $HCN + C_2H_2$ от удельной полезной энергии при различных соотношениях $N_2 : CH_4$.

$N_2 : CH_4 = 0,5$ (а); $N_2 : CH_4 = 1$ (б); $N_2 : CH_4 = 2,6$ (в); $N_2 : CH_4 = 4$ (г); $N_2 : CH_4 = 4,8$ (д).

рис. II. 11, а и II. 11, б — ацетилена, для остальных — цианистого водорода) отвечали соответственно 1580, 2100, 3340, 3275 и 3230°K.

На рис. II. 12 и II. 13 приведены данные по энергозатратам на 1 кг смеси продуктов (рис. II. 12) или на 1 кг цианистого водорода (рис. II. 13); во втором случае ацетилен является побочным продуктом.

Энергозатраты зависят от энтальпии исходной газовой смеси. Минимум суммарных энергозатрат отвечает максимуму суммарных выходов продуктов; минимум энергозатрат на получение цианистого водорода отвечает максимальным концентрациям этого

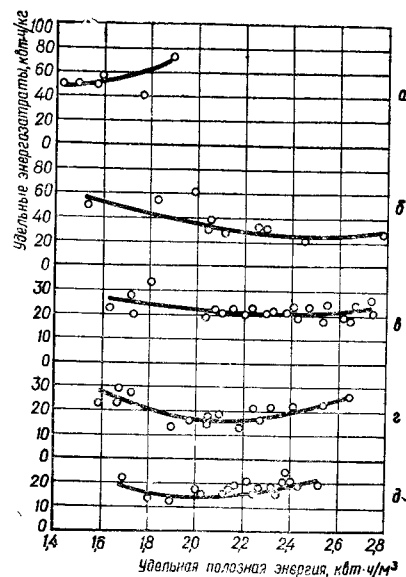


Рис. II. 13. Зависимость удельных энергозатрат на 1 кг HCN от удельной полезной энергии при различных соотношениях $N_2 : CH_4$.

$N_2 : CH_4 = 0,5$ (а); $N_2 : CH_4 = 1$ (б);
 $N_2 : CH_4 = 2,6$ (в); $N_2 : CH_4 = 4,8$ (г);

рис. II.11, б) и при увеличении удельной энергии потока (в $квт \cdot ч/м^3$) от 1,54 ($T_{ср.м} = 1700^\circ K$) до 1,82 ($T_{ср.м} = 2100^\circ K$) наблюдается постепенное повышение концентраций HCN и C_2H_2 . В области $W_{уд} = 1,8 - 2,1$ $квт \cdot ч/м^3$ процесс стабилизируется; а выше 2,1 выход C_2H_2 уменьшается, а концентрация HCN продолжает повышаться. Увеличение степени разбавления метана азотом от 2,6 до 4,8 (см. рис. II.11, в, г, д) приводит к экстремальной зависимости выхода HCN от удельной энергии потока, причем, максимум сдвигается в сторону меньших удельных расходов энергии (от 2,6 $квт \cdot ч/м^3$ при $N_2 : CH_4 = 2,6$ до 2,05 $квт \cdot ч/м^3$ при $N_2 : CH_4 = 4,8$).

Суммарное количество образующихся C_2H_2 и HCN близко к теоретической величине во всей области исследуемых температур.

вещества. Указанный факт позволяет определить оптимальные условия работы установки, которые характеризуются максимальным выходом продуктов и минимальными энергозатратами.

Максимальный выход ацетилена до 16,6 об. % получен при двукратном избытке метана и $W_{уд} = 1,42$ $квт \cdot ч/м^3$ ($T_{ср.м} = 1600^\circ K$) (см. рис. II.11). При увеличении $W_{уд}$ до 1,89 $квт \cdot ч/м^3$ концентрация C_2H_2 равномерно понижается до 13,2 об. %, а выход HCN начинает повышаться. При равных расходах метана и азота (см.

Максимальные выходы ацетилена соответствуют температурам его наибольшей термодинамической устойчивости (1600—2100°K). Выше этой области наблюдается разложение ацетилена, однако, при $T_{ср.м} = 2800^\circ K$ выход C_2H_2 не меняется. Можно предположить, что имеет место синтез дополнительных количеств C_2H_2 в процессе закалки за счет вторичного взаимодействия радикала C_2H с водородом при охлаждении газов пиролиза.

Большое значение имеют вторичные реакции и при образовании цианистого водорода. Так, наибольшая термодинамическая устойчивость HCN наблюдается при температурах 2000—2600°K. При температурах выше 2600°K наблюдается увеличение выхода HCN. Максимальные концентрации его получены при 3200—3350°K. Это явление объясняется тем, что образующийся при высоких температурах радикал CN в процессе охлаждения взаимодействует с водородом с образованием дополнительных количеств HCN.

Соотношение между азотом и метаном оказывает большое влияние на процесс. Максимальные концентрации цианистого водорода получаются при $N_2 : CH_4 = 2,6$; 4; 4,8 (см. рис. II. 11) и составляют 7,8; 8; 8,2%. При $N_2 : CH_4 \geq 2,6$ выход HCN мало зависит от соотношения, но общая степень конверсии природного газа в HCN и C_2H_2 увеличивается. При этих соотношениях кривые 3, 4 на рис. II.14 становятся параллельными оси абсцисс и дальнейшее увеличение избытка азота нецелесообразно.

На основании полученных данных можно установить наиболее оптимальные условия синтеза цианистого водорода из природного газа и азота в плазме. Это — соотношение $N_2 : CH_4 = 4,0 \div 4,8$ и температура

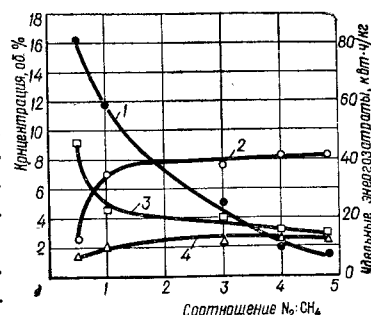


Рис. II. 14. Влияние соотношения азота и природного газа на выход ацетилена (1), цианистого водорода (2), на удельные энергозатраты на 1 кг HCN (3) и 1 кг суммы продуктов (4).

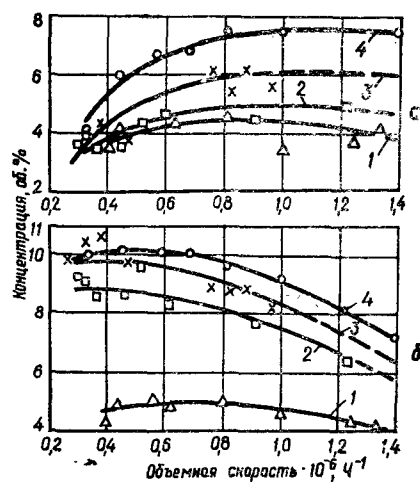
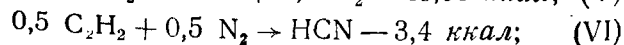
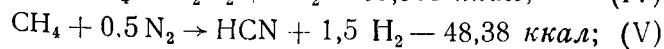
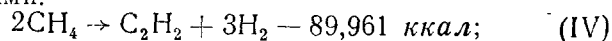


Рис. II. 15. Зависимость концентрации ацетилена (а) и цианистого водорода (б) в пирогазе от объемной скорости сырья W при различном удельном расходе энергии и соотношении $N_2 : CH_4 = 3 : 1$.

1 — 1,27 кВт·ч/м³; 2 — 1,39; 3 — 1,63; 4 — 1,74.

лесообразно рассчитывать энергозатраты на смесь $C_2H_2 + HCN$. В этом случае оптимальные условия соответствуют температуре 1600—1800°K и соотношению $N_2 : CH_4 = 0,5$; при этом удельные энергозатраты составляют 7 кВт·ч/кг.

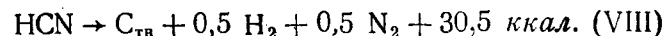
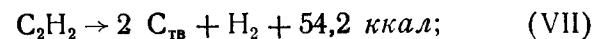
На рис. II. 15 представлена зависимость распределения основных продуктов реакции от объемной скорости газа для удельной энергии потока 1,74 кВт·ч/м³ при соотношении $N_2 : CH_4 \approx 3$. Из хода кривых 1 и 2 можно сделать некоторые выводы о кинетических закономерностях процесса пиролиза метана в азотной плазме. Процесс пиролиза природного газа в азотной плазме можно охарактеризовать следующими брутто-реакциями:



3200—3350°K; при этом степень конверсии природного газа в HCN и C_2H_2 достигает 99%, а энергозатраты на 1 кг HCN — около 14 кВт·ч, что значительно меньше полученных в работах [13].

Необходимо отметить, что указанная величина энергозатрат может быть значительно уменьшена за счет рациональных методов заделки и рекуперации тепла.

Поскольку в системе образуются значительные количества ацетилена (до 16,6 об. %) це-



Тепловые эффекты реакций рассчитаны по справочным данным [4]. Очевидно, в первый период времени за счет высокой температуры протекают первые две реакции (IV) и (V). Синтез продуктов из метана по этим реакциям сопровождается поглощением большого количества тепла, причем на получение ацетилена потребуется энергии почти в два раза больше, чем для цианистого водорода. Степень переработки газа и скорость снижения температуры зависят от первоначального нагрева смеси и условий подвода тепла.

Преимущественное образование ацетилена по-видимому вызвано тем, что в верхней части реакционной зоны скорость реакции (IV) превышает скорость реакции образования цианистого водорода. На рис. II. 16 представлена зависимость скоростей реакций (IV) и (V) от температуры, рассчитанная по литературным данным [14]. Соотношение между азотом и метаном равно 3, степень переработки метана — 50%. Как видно из рисунка, при температуре 3500°K скорость синтеза ацетилена превышает более чем на два порядка скорость образования цианистого водорода; при 2500°K скорости реакций выравниваются, а дальнейшее снижение температуры приводит к большему ускорению реакции (V).

Таким образом, установлено, что кинетические особенности пиролиза природного газа в азотной плазме определяются условиями подвода тепла и значением величины удельной энергии потока.

Из вышеизложенного следует, что процесс пиролиза природного газа в азотной плазме можно вести по-разному, в зависимости от назначения продуктов реакции. Для получения цианамиды кальция целесообразно вести процесс с

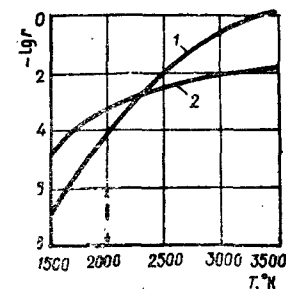


Рис. II. 16. Зависимость скорости образования r ацетилена и цианистого водорода от температуры.
1 — C_2H_2 ; 2 — HCN.

преимущественным образованием HCN, что имеет место при избытке азота, т. е. при соотношении $N_2 : CH_4 > 3$.

При использовании смеси HCN и C_2H_2 для синтеза нитрила акриловой кислоты соотношение $N_2 : CH_4$ должно поддерживаться близко к единице. В этом случае в продуктах реакции концентрации HCN и C_2H_2 примерно равны.

Получение HCN и C_2H_2 из пропан-бутановых смесей в азотной плазме. Опыты проведены на лабораторной установке мощностью 30 кВт [12]. Исходные газы поступали в реактор из баллонов через ротаметры и осушители. Азот нагревался в электродуговой камере до 5000—15000°K, а углеводороды вводились в струю нагретого азота. Отходящие газы охлаждались и анализировались. Отбор проб газа на анализ осуществлялся с помощью водоохлаждаемого зонда-пробоотборника. Газовая смесь анализировалась хроматографически. Состав исходного сырья (в об. %): этан — 6,87, пропан — 90,8; пропилен — 0,232; н-бутан — 0,47; изобутан — 1,04; ацетилен — 0,165. Азот содержал 0,005 % кислорода.

Влияние удельной энергии потока исследовалось при соотношении азота к пропану около 9. Опыты проводились с цилиндрической реакционной камерой диаметром 14 мм и длиной 37 мм.

Удельную энергию потока регулировали изменением тока дуги, который устанавливали в пределах 180—190 а; при этом напряжение колебалось от 80 до 120 в, а тепловой к. п. д. — от 37 до 51 %. Расход азота составлял 4,96 и 4,12 м³/ч, расход пропана соответственно — 0,56 и 0,44 м³/ч. Результаты опытов приведены в табл. II. 11.

Увеличение удельной энергии потока приводит вначале к повышению концентраций ацетилена и цианистого водорода в продуктах реакции. Одновременно наблюдается увеличение степени конверсии исходных реагентов в указанные продукты, а количество сажи уменьшается. В интервале $W_{уд} = 1,87—2,2$ кВт·ч/м³ процесс стабилизируется; выше 2—6 кВт·ч/м³ наблюдается уменьшение выхода цианистого водорода, а выход ацетилена остается прежним.

Минимум энергозатрат соответствует максималь-

Таблица II. 11

Влияние удельной энергии потока на основные показатели процесса

Удельная энергия, квт·ч/м ³	Состав газа пиролиза ¹ , об. %				Количество сажи, мг/л	Степень конверсии пропана в цианистый водород, %	Степень конверсии пропана в ацетилен, %	Степень конверсии азота в цианистый водород, %	Удельные энерго- затраты, квт·ч/кг
	N ₂	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	HCN					
1,59	69,9	—	3,34	6,0	57,5	25,6	28,4	2,6	11,7
1,68	69,6	0,1	4,36	6,5	45,0	27,6	36,3	2,23	9,7
1,72	69,0	—	3,68	6,85	41,2	31,3	33,8	2,37	11,2
1,80	67,4	—	5,2	6,4	26,0	29,5	48,0	2,26	10,3
1,87	60,7	—	4,2	8,2	21,0	21,0	40,1	3,8	9,4
2,19	61,0	—	5,73	6,7	8,2	34,0	58,1	2,6	10,6
2,2	65,0	—	4,91	6,0	26,8	28,8	47,1	2,2	11,8
2,2	66,8	—	5,0	8,8	10,0	41,4	45,8	3,17	10,5
2,24	69,3	—	5,14	7,2	23,0	34,7	46,0	2,15	11,9
2,26	60,7	0,2	5,05	7,0	11,0	35,6	53,5	2,73	11,1
2,4	67,4	—	5,2	6,4	24,0	22,5	55,4	1,72	12,5

¹ Остальное до 100% — водород.

ным выходам продуктов при $W_{уд} = 1,87—2,2$ кВт·ч/м³. Таким образом, с технологической точки зрения наиболее приемлемым следует считать режим, отвечающий интервалу 1,87—2,2 кВт·ч/м³.

В качестве второго определяющего параметра выбрана объемная скорость сырья (ω м³/м³·ч), равная отношению суммарной подачи реагентов к величине объема.

Влияние последней на процесс конверсии пропана изучалось методом зондирования вдоль оси реакционной камеры. Серия опытов включала 4—10 проб отбора газа на анализ при постоянном технологическом режиме, но при различной глубине зондирования. Условия проведения опытов приведены в табл. II. 12, а полученные концентрации продуктов реакции — на рис. II. 17. На рис. II. 18 приведены результаты материального и теплового балансов. Установлено, что уменьшение объемной скорости газа до $0,6 \cdot 10^6$ ч⁻¹ приводит к уменьшению концентрации ацетилена и к увеличению концентрации цианистого водорода. Коли-

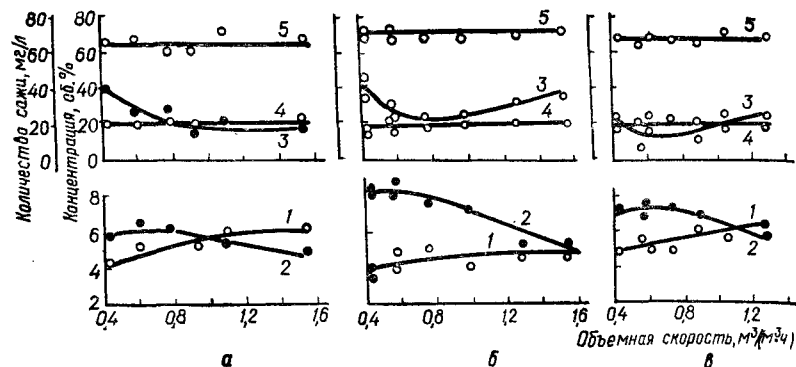


Рис. II. 17. Зависимость концентрации компонентов пирогаза от объемной скорости сырья при различных удельных энергозатратах. а — 1,8 квт·ч/м³; б — 2,2; в — 2,41; 1 — ацетилен; 2 — цианистый водород; 3 — сажа; 4 — водород.

Таблица II. 12

Усредненные режимы работы установки на пропане при исследовании влияния объемной скорости

Сила тока, а	Напряже-ние, в	к, п. д., %	Расходы газов, м³/ч		Удельная энергия, квт·ч/м³	Пределы изменения реакционного объема, л·м³
			N₂	C₂H₆		
180	93	49,3	4,12	0,44	1,80	2,98—10,6
205	95	49,6	4,0	0,42	2,19	3,3—7,15
235	98,8	44,3	4,22	0,447	2,2	3,05—11,1
255	97	44,6	4,12	0,44	2,41	3,6—10,6

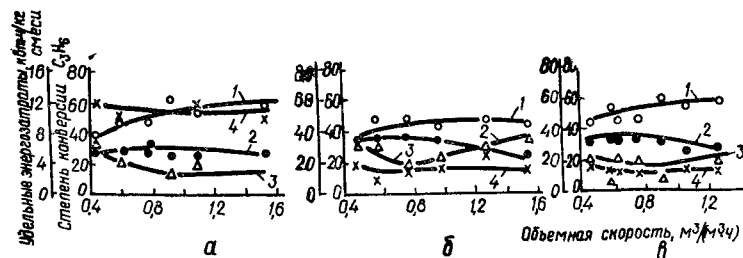


Рис. II. 18. Результаты материального и теплового балансов при различных удельных энергозатратах. а — 1,8 квт·ч/м³; б — 2,2; в — 2,41. Степень конверсии пропана: 1 — в ацетилен; 2 — в цианистый водород; 3 — в сажу; 4 — удельные энергозатраты.

чество образующейся сажи остается либо постоянным, как показано на рис. II.17, либо несколько снижается (см. рис. II.18).

При $\omega < 0,6 \cdot 10^6$ ч⁻¹ концентрации продуктов начинают быстро уменьшаться, а количество сажи увеличиваться. Аналогичное явление наблюдается и на рис. II.18 при $\omega < 0,6 \cdot 10^6$ ч⁻¹, степень переработки исходного сырья в ацетилен и цианистый водород снижается, а в сажу увеличивается.

Целесообразность использования высокотемпературных процессов определяется в основном двумя факторами: энергозатратами и используемым сырьем. Можно сопоставить данные процесса пиролиза пропан-бутановой смеси с данными пиролиза природного газа.

Как при работе на пропане, так и на природном газе энергозатраты на производство ацетилена и цианистого водорода примерно одинаковы, в то же время конверсия пропана в ацетилен выше, чем природного газа; для цианистого водорода наблюдается обратное явление. Соответственно и концентрация цианистого водорода, полученного из природного газа, выше, а ацетилена ниже, чем при использовании пропана. Эти данные не позволяют сделать однозначное заключение о преимуществах использования одного из названных типов углеводородного сырья. Следует, очевидно, их применять в зависимости от целенаправленности процесса.

Для получения максимальных выходов цианистого водорода при минимальных энергозатратах более целесообразно использовать природный газ, а для получения максимальных концентраций ацетилена — пропан.

В настоящее время за рубежом ведутся интенсивные исследования по разработке способа получения HCN и C₂H₂ из углеводородов в азотной плазме. Об этом говорит наличие большого числа патентов. В области получения цианистых соединений работает ряд крупных фирм.

Список литературы

1. Ганз С. Н., Пархоменко В. Д., Краснокутский Ю. И. Получение ацетилена и цианистых соединений в плазме. К., 1968, [ИНТИ].

2. Cherwood T. K., Gilliland E. R. — «Ind. Eng. Chem.», 1960, No. 7, p. 52.
3. Forbath R. A. Koolajes foldgas kemiajaes kemiai feldolgozasa konferencia. Budapest, 1965.
4. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. Ганз С. Н., Краснокутский Ю. И. Расчет равновесия при пиролизе углеводородов в азотной плазме. — В сб.: Химия и химическая технология, 1969, № 17.
6. Robertson R. H. and Pease N. C. — «J. Am. Chem. Soc.», 1942, v. 64, p. 1880.
7. Пархоменко В. Д., Мельников Б. И., Сорока П. И. Расчет кинетики высокотемпературного взаимодействия метана с азотом с учетом газодинамики. — «Химическая технология», 1975, № 2, с. 26.
8. Варграфтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
9. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1965.
10. Leuther H. W. — «Ind. Eng. Chem.», 1963, No. 4, p. 2.
11. Freeman M. P., Skrivan I. E. — «Am. Inst. Chem. Eng. J.», 1962, v. 8, No. 4, p. 450.
12. Краснокутский Ю. И., Ганз С. Н., Пархоменко В. Д. и др. Исследование процесса взаимодействия пропана с азотом при высоких температурах. — «Известия ВУЗов, сер. химия и химич. технол.», 1972, вып. 1.
13. Baddour R. F., Blachet I. L. — «Ind. Eng. Chem. Process», v. 3, No. 3, p. 164.
14. Rao V. V. and others — «Can. J. Chem. Eng.», 1967, v. 2, p. 52.

Глава III СИНТЕЗ ДИЦИАНА В ПЛАЗМЕ

Свойства и методы получения C_2N_2 . Дициан — бесцветный газ, обладающий своеобразным острым запахом. Он раздражающе действует на слизистые оболочки носа и глаз, но менее ядовит, чем синильная кислота. Дициан при атмосферном давлении и температуре $-20,7^\circ C$ — бесцветная легкоподвижная жидкость, которая при $-34,4^\circ C$ превращается в прозрачные бесцветные кристаллы. Дициан растворяется в воде (4,5:1), образуя неустойчивый водный раствор, который быстро окрашивается в коричневый цвет с образованием азульминовой кислоты, аммиачной соли, оксамида и синильной кислоты.

Дициан горит на воздухе, разлагаясь на азот и диоксид углерода; температура пламени при этом достигает $4600^\circ C$. Смесь дициана с кислородом сгорает, сильно взрываясь, так как процесс сопровождается выделением большого количества тепла. Не исключена возможность использования дициана в качестве одного из компонентов ракетного топлива.

В настоящее время применение дициана в химической промышленности ограничено из-за значительной дороговизны продукта. Разработка новых плазменных способов получения дициана будет способствовать уменьшению себестоимости этого продукта.

Дициан впервые был получен и исследован Гей-Люссаком в 1815 г. В 1959 г. Ж. Морен и М. Бертелло наблюдали образование дициана при пропускании электрической искры между угольными электродами в среде азота.

В свободном состоянии дициан в природе не встречается. Небольшое количество этого газа (до 1%) находят в доменном и генераторном газах.

В настоящее время существует пять промышленных методов получения дициана C_2N_2 :

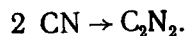
- 1) каталитическое окисление цианистого водорода воздухом или кислородом при высокой температуре;
- 2) каталитическая дегидрогенизация цианистого водорода при высокой температуре;
- 3) окисление цианистого водорода хлором и взаимодействием между водородом и хлорцианом;
- 4) окисление цианистого водорода диоксидом азота в газовой фазе при температуре $150-160^\circ C$;
- 5) окисление цианистого водорода кислородом в присутствии раствора соли меди (II) или суспензии оксида меди.

Все более широкое применение находят способы получения дициана в плазме электрической дуги из азота и углерода. Процессы эти представляют значительный интерес с точки зрения связывания атмосферного азота. В недалеком будущем они будут играть большую роль в химической технологии.

Появившиеся в последнее время электродуговые плазмотроны позволяют осуществлять синтез дициана введением углерода в азотную плазму.

Особый интерес представляет процесс переработки углерода в дициан в плазматронах с расходуемым графитовым катодом [3].

Термодинамический расчет системы C—N. Возможность синтеза дициана из элементов (азота и углерода) рассмотрены в ряде работ [4, 5, 6]. Однако на основании расчетных данных, приведенных в этих работах, нельзя получить полного представления об оптимальных технологических параметрах процесса синтеза дициана из азота и углерода. Концентрация дициана в газе, полученном экспериментально, превышает содержание дициана в теоретически рассчитанном равновесном газе. Это дает основание предполагать о существовании дополнительных факторов, способствующих образованию дициана. Такими факторами могут быть существующие в плазме радикалы CN, образующие при охлаждении дициан по реакции:

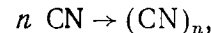
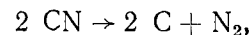


Если предположить, что все радикалы CN при определенных условиях охлаждения перейдут в дициан, то при оптимальных температурах при 1 атм можно получить до 55 об. % дициана. С целью уточнения литературных данных о состоянии равновесия системы C—N произведен термодинамический расчет для соотношений C : N = 0,1; 0,25; 0,75; 1; 1,5; 2 и 3 в интервале температур 2000 ÷ 6000° K при давлении 1 атм. В расчетах учтено образование следующих компонентов: C₁; C₂; C₃; CN; C₂N₂; N₂ и N. Не учитывались продукты, парциальные давления которых ниже 10⁻³ атм. Методика расчета описана в первой главе.

При температурах, при которых углерод существовал в конденсированной фазе, уравнение материального баланса исключалось, а значение парциального давления углерода принималось равным значению равновесного парциального давления углерода над конденсированной фазой [7]. Решение системы уравнений производилось методом последовательных приближений с помощью ЭЦВМ «Промінь-М».

На рис. III. 1 представлена зависимость равновесного парциального давления системы C—N от

температуры для соотношения C : N = 0,75 и давления 1 атм. Из графика видно, что концентрация дициана достигает максимума при температуре 3600°K, но не превышает 0,35%. Концентрация радикалов CN достигает заметных величин при температурах выше 2800°K, все время увеличиваясь, и при температуре 4400°K достигает максимума (59,2%). Из рисунка также видно, что концентрация частиц углерода C₁, C₂, C₃ увеличивается при повышении температуры до 3800°K. Однако дальнейшее повышение температуры способствует увеличению концентрации, в основном, одноатомного углерода, а концентрация полимерных частиц резко убывает. Концентрация атомарного азота мала и достигает нескольких процентов лишь при температуре 5800°K. Из рис. III. 1 можно сделать вывод, что существенную роль в образовании дициана при охлаждении смеси играют лишь радикалы CN при условиях, предотвращающих побочные реакции:



которые приводят к разложению радикала CN на элементы и образованию парадициана.

На рис. III. 2 представлена зависимость равновесного парциального давления компонентов системы C—N от соотношения C : N при T = 5000° K и P = = 1 атм.

Из графика видно, что соотношение C : N в значительной мере влияет на выход нужных продуктов, концентрация радикалов CN достигает максимума при соотношении C : N = 1. При охлаждении равновесной

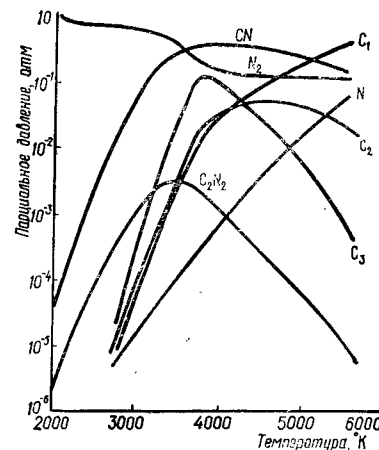


Рис. III. 1. Зависимость парциального давления смеси равновесной системы C—N от температуры при соотношении C : N = 0,75.

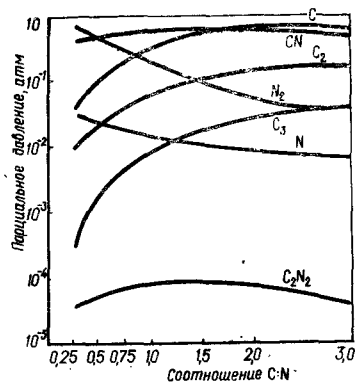


Рис. III. 2. Зависимость парциального давления смеси равновесной системы C—N от соотношения C:N при $T=5000^{\circ}\text{K}$.

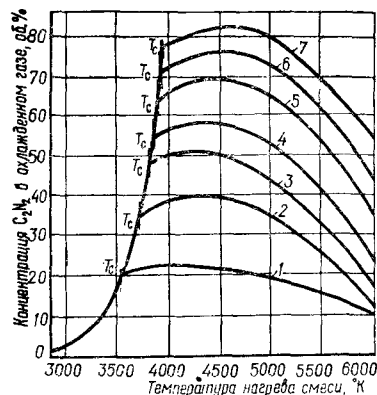


Рис. III. 3. Зависимость концентрации дициана в охлажденном газе от температуры нагрева смеси и соотношения C:N.

Для кривых 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 соотношения C : N равны соответственно: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3.

смеси система претерпевает значительные изменения и ее окончательный состав будет зависеть в значительной степени от скорости охлаждения. При этом можно предположить, что C_1 , C_2 , C_3 переходят в твердую фазу. Радикалы CN образуют дициан, а атомарный азот рекомбинирует до молекулярного; в газовой фазе происходит перераспределение компонентов.

На рис. III. 3 представлена зависимость концентрации дициана от начальной температуры нагрева при различных соотношениях C : N с учетом вторичных реакций, протекающих при охлаждении газовой смеси. Из рисунка видно, что значительное увеличение концентрации дициана наблюдается при температурах выше 3000°K , причем, с увеличением C : N концентрация дициана в охлажденном газе увеличивается. Особенно значителен рост концентрации дициана вблизи температур сублимации T_c углерода. После достижения температуры сублимации дальнейший рост концентрации дициана незначителен. Из рисунка следует, что максимальное содержание дициана в охлажденном газе определяется соотношением C : N и температурой нагрева смеси. С увеличением соотношения C : N пере-

гиб кривых смещается в сторону более высоких температур. Так, например, при C : N = 0,25 максимальная концентрация дициана достигает 25% при температуре 3900°K , а при C : N = 3 содержание дициана равно 80% при температуре 4600°K .

Высокие концентрации дициана в охлажденном газе при больших соотношениях C : N получаются, в основном, за счет присутствия значительного количества углерода в парообразном состоянии; пары углерода, конденсируясь, повышают относительную концентрацию дициана. Здесь в меньшей мере концентрация дициана зависит от наличия радикалов CN.

Таким образом, степень конверсии углерода зависит от температуры нагрева смеси и соотношения C : N. Эта зависимость приведена на рис. III. 4, из которого следует, что степень конверсии углерода высока при низких соотношениях C : N. Так, при C : N = 0,25 она достигает 90%, а при C : N = 3 — лишь 27%. При всех соотношениях максимальная конверсия углерода лежит в интервале температур $4000\div 4800^{\circ}\text{K}$.

Из рассмотренных графиков следует, что степень использования углерода максимальна при низких соотношениях C : N, а максимальный выход дициана (в охлажденном газе) имеет место при значительном избытке углерода. Следовательно, определяющими параметрами при выборе оптимальных условий синтеза дициана являются энергозатраты, приходящиеся на единицу продукта, а также возможность использова-

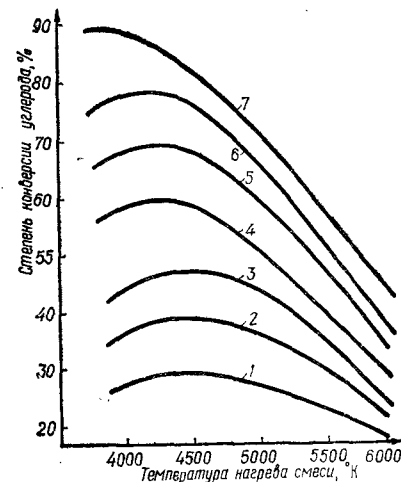


Рис. III. 4. Зависимость степени конверсии углерода от температуры нагрева смеси при соотношениях C : N. Для кривых 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 соотношения C : N равны соответственно: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3.

ния сконденсированного углерода. Последний представляет собой тонкодисперсную сажу высокой чистоты.

Энергозатраты (*квт.ч/кг* C_2N_2), без учета использования сконденсированного углерода, для соотношения $C:N = 0,25 - 3$ в интервале температур $3000 \div 6000^\circ K$ приведены в табл. III. 1.

Таблица III. 1

Зависимость энергозатрат от температуры и соотношения $C:N$

Соотношение $C:N$	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0
Температура							
3000	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
3200	12,65	12,65	12,65	12,65	12,65	12,65	12,65
3400	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85
3600	8,48	7,87	7,87	7,87	7,87	7,87	7,87
3800	8,53	7,8	8,7	7,76	7,76	7,76	7,76
4000	8,6	8,07	8,53	9,27	11,2	13,15	17,1
4200	9,1	8,32	8,55	9,4	11,4	13,1	17,15
4400	9,48	8,8	9,73	10,15	11,9	14,15	19,6
4600	10,55	9,57	10,1	10,9	12,9	15,3	20,7
4800	12,0	11,0	11,1	12,15	14,2	16,85	22,6
5000	13,72	12,4	12,75	14,6	16,2	19	25,3
5200	16,0	14,4	14,9	15,8	19,0	21,6	28,1
5400	19,2	17,3	17,5	18,5	21,6	25,1	32,5
5600	22,1	21,0	21,4	22,7	25,0	29,4	37,8
5800	29,2	26,3	26,1	26,8	31,9	35,6	44,7
6000	37,3	34,3	32,8	40,2	42,0	43,8	55,2

Примечание. Выше жирной линии находится гетерогенная область.

Из данных таблицы видно, что минимальные энергозатраты достигаются при соотношении $C:N = 0,5$ в интервале температур $3400 \div 4600^\circ K$ и составляют около 8 *квт.ч/кг* C_2N_2 .

Кинетика высокотемпературного синтеза дициана еще изучена мало.

В результате анализа (по литературным источникам) типов реакций высокотемпературного взаимодействия азота с углеродом, а также равновесного состава системы $C-N$, был предложен механизм процесса, реакции которого приведены в табл. III. 2.

Таблица III. 2

Механизм высокотемпературного синтеза дициана с константами скоростей реакции

Реакция	Константа скорости, $л/(моль \cdot сек)$; $л^2/(моль^2 \cdot сек)$
$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$4,2 \cdot 10^9 T^{0,5} \left(\frac{224900}{RT} \right) \exp \left(- \frac{224900}{RT} \right)$
$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$9,44 \cdot 10^5 T^{0,5} \left(\frac{224900}{RT} \right)$
$N + C + M \rightarrow CN + M$	$1,5 \cdot 10^9$
$CN + M \rightarrow C + N + M$	$1,2 \cdot 10^{11} \exp \left(- \frac{71000 \pm 6000}{T} \right)$
$CN + CN + M \rightarrow C_2N_2 + M$	$3,0 \cdot 10^{10}$
$C_2N_2 + M \rightarrow CN + CN + M$	$4,58 \cdot 10^{11} \exp \left(- \frac{69000 \pm 1700}{RT} \right)$

При выборе механизма сделаны следующие допущения.

1. Дициан синтезируется через образование радикала CN при взаимодействии газообразного углерода с атомарным азотом. Значительные количества газообразного углерода и атомарного азота соответствуют высоким температурам ($5000^\circ - 8000^\circ K$), которые наблюдаются в зоне электрической дуги [8].

2. Реакции рекомбинации атомов и радикалов рассматриваются только в объеме газовой фазы, так как уже при давлении 3 *мм рт. ст.* и более по некоторым данным [9, 10] объемная рекомбинация преобладает над гетерогенной рекомбинацией, а свободная длина пробега атомов и молекул, имеющая для данных условий порядок $10^{-3} - 10^{-4}$ *см*, значительно меньше геометрических размеров реального реактора.

3. При понижении температуры предполагается протекание двух параллельных реакций: рекомбинации атомов азота до молекулярного азота и рекомбинации атомов углерода с атомами азота до радикала CN .

4. Рекомбинации атомов углерода до C_2 , C_3 , C_4 , C_5 не учитываются, так как количество этих соединений при высоких температурах, по сравнению с количест-

вом атомарного углерода, незначительно и мало влияет на образование CN [9].

5. Не учитываются также реакции твердого углерода, ибо время конденсации углерода (порядка 10^{-2} сек) больше характерного времени протекания плазмохимических реакций порядка 10^{-5} — 10^{-3} сек [11].

Значения констант скорости реакций принятого механизма заимствованы из работ, в которых они определены экспериментально при температурах от 2000° до 8000°K .

Кинетический расчет синтеза дициана в статических условиях приведен для неизотермических условий с изменяющимся объемом при постоянном давлении, которое соответствует реальным условиям рассматриваемого процесса. Для этих условий кинетические уравнения реакций имеют вид:

$$\frac{d n_i}{dt} = \Sigma \left(\frac{1}{v} \right) q_j^{-1} K_j (T)_j \pi (n_i). \quad (\text{III.1})$$

Систему дифференциальных уравнений можно сократить, выразив число молей N и CN через остальные компоненты, пользуясь уравнениями материального баланса.

Для изучения влияния скорости изменения температуры в расчете принята эмпирическая зависимость, полученная на основе анализа некоторых литературных данных снижения температуры при закалке:

$$T = \frac{1}{a + bt}, \quad (\text{III.2})$$

где a, b — постоянные коэффициенты.

Продифференцировав это уравнение, получим скорость изменения температуры в процессе охлаждения:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{b}{(a + bt)^2}. \quad (\text{III.3})$$

Изменяя постоянные a и b , можно варьировать скорость охлаждения от 10^7 до 10^5 град/сек, что соответствует скоростям охлаждения, достигаемым в реаль-

ных условиях. Таким образом, получим систему уравнений, описывающую кинетику синтеза дициана при изменениях температуры и объема:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{P^2 (2n_1^0 - 2n_1 - n_3^0 - n_3)^2}{(RT)^2 (2n_1^0 + n_3 - n_1 - n_5)} K_2(T) - \frac{P}{RT} K_1(T) n_1;$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & \frac{P}{RT} K_4(T) (n_3^0 - n_3 - 2n_5) - \\ & - \frac{P^2 (2n_1^0 - 2n_1 - n_3^0 - n_3)^2}{(RT)^2 (2n_1^0 + n_3 - n_1 - n_5)} K_3 T n_3; \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{dn_5}{dt} = \frac{P^2 (n_3^0 n_3 - 2n_5)^2}{(RT)^2 (2n_1^0 + n_3 - n_1 - n_5)} K_5(T) - \frac{P}{RT} K_6(T) n_5;$$

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{b}{(a + bt)^2}. \quad (\text{III.5})$$

Константы скоростей рассчитывались по зависимостям, приведенным в табл. III. 2. Полученная система дифференциальных уравнений с начальными условиями $n_1(0) = n_1^0$; $n_2(0) = n_2^0$; $n_3(0) = n_3^0$; $n_4(0) = n_4^0$; $n_5(0) = n_5^0$; $T(0) = T^0$ при $P = 1$ атм решалась численным интегрированием по методу Рунге—Кутты на ЭЦВМ «Минск-22» с автоматическим выбором шага и относительной погрешностью 10^{-4} .

Как и большинство плазмохимических процессов, синтез дициана заключается в нагревании исходных реагентов до высокой температуры с последующим охлаждением до нормальных условий. В связи с этим процесс проходит в две стадии:

1) в высокотемпературной области, где газообразные продукты нагреваются до температур 5000 — 8000°K ;

2) в области охлаждения, где газовая смесь охлаждается до нормальной температуры.

В такой последовательности и рассчитывалась кинетика процесса синтеза дициана.

Для исследования влияния температуры нагрева исходных компонентов, их начального состава и скорости охлаждения на синтез дициана проведены

Таблица III. 3

Расчетные варианты с начальными условиями решения системы дифференциальных уравнений

Вариант	Начальная температура, °K	Соотношение C:N	Состав исходных компонентов, моль					Постоянные коэффициенты	
			1	2	3	4	5	a	b
I	6000	1,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,000163	0,8333
II	7000	1,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,000143	0,857
III	7000	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,000143	0,857
IV	7000	1,5	0,5	0,0	1,5	0,0	0,0	0,000143	0,857
V	7000	1,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,000143	8,57
VI	7000	1,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,000143	0,857

расчеты для шести вариантов начальных условий, которые приведены в табл. III. 3.

Результаты расчетов для первой области процесса при различных температурах и составах исходных компонентов приведены в табл. III. 4.

Таблица III. 4

Расчетный состав продуктов синтеза дициана при постоянных температурах в первой стадии процесса

Температура, °K	Соотношение C:N	Расчетный состав продуктов реакции, об. %					Время, сек
		N	C	C ₂ N ₂	N ₂	CN	
6000	1,0	27,2	59,0	0,05	4,7	9,05	0,0038
7000	1,0	17,9	55,9	0,01	20,08	6,11	0,0012
7000	0,5	29,0	39,4	0,006	26,0	5,6	0,0011
7000	1,5	12,48	65,02	0,01	16,5	5,9	0,0013

Из табл. III. 4 видно, что с повышением температуры увеличивается степень диссоциации азота, а время приближения к равновесию значительно уменьшается. С увеличением соотношения C : N степень диссоциации азота увеличивается.

Расчет второй области синтеза дициана с учетом скорости охлаждения системы проведен для шести вариантов. Одна из рассчитанных зависимостей показана на рис. III. 5.

На основании исследований установлено влияние скорости охлаждения на синтез дициана. При средней скорости охлаждения $6 \cdot 10^6$ град/сек, определяемой в интервале температур 7000—1000°K, получено 14,2% дициана. С уменьшением средней скорости охлаждения до $6 \cdot 10^5$ град/сек выход дициана понижается до 12,1%. Это можно объяснить тем, что с уменьшением скорости охлаждения увеличивается влияние реакции разложения дициана. При увеличении скорости охлаждения до $6 \cdot 10^7$ град/сек, выход дициана также снижается до 13,3%.

Из результатов расчета следует, что синтез дициана протекает следующим образом: при нагреве исходных продуктов в электрической дуге до температуры 6000—7000°K проходит диссоциация азота и образование радикалов CN. Затем при резком охлаждении смеси до температуры 4000—3000°K проходят рекомбинационные процессы с образованием N₂ и CN, из которых при температуре ниже 3000°K образуется дициан. Состав конечных продуктов реакции стабилизируется при охлаждении до температуры 1500°K за время $1,2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ сек, после чего состав продуктов реакции не изменяется. При дальнейшем снижении температуры и увеличении времени охлаждения газообразный углерод превращается в твердый, увеличивая тем самым содержание азота и дициана в газовой фазе. Поэтому конечные результаты расчета были пересчитаны с учетом вывода сконденсированного углерода из газовой фазы (табл. III. 5).

Приведенный выше расчет выполнен для статических условий без учета движения газового потока. Реальный синтез дициана осуществляется в проточном

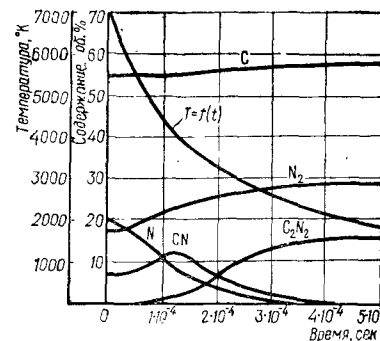


Рис. III. 5. Зависимость изменения состава и температуры во времени во второй области для температуры нагрева 7000°K, C : N = 1 и средней скорости охлаждения $6 \cdot 10^6$ град/сек.

Таблица III. 5

Расчетный состав продуктов синтеза дициана в конце второй стадии процесса

Вариант	Средняя скорость охлаждения, град/сек	Расчетный состав продуктов реакции, об. %					Время охлаждения, сек	Содержание дициана с учетом конденсации углерода, об. % ¹	Общее время достижения максимального выхода C_2N_2 , сек
		N_2	C	C_2N_2	N	CN			
I	$6 \cdot 10^6$	30,7	61,6	7,7	0,0	0,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	19,8	$4,2 \cdot 10^{-3}$
II	$6 \cdot 10^6$	28,6	57,2	14,2	0,0	0,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	33,0	$1,7 \cdot 10^{-3}$
III	$6 \cdot 10^6$	18,8	68,8	12,4	0,0	0,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	23,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$
IV	$6 \cdot 10^6$	49,7	35,4	14,9	0,0	0,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	40,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
V	$6 \cdot 10^5$	29,3	58,5	12,2	0,0	0,0	$4,1 \cdot 10^{-3}$	29,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$
VI	$6 \cdot 10^7$	28,9	57,8	13,3	0,0	0,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	31,6	$1,32 \cdot 10^{-3}$

¹ Остальное — азот.

реакторе, при этом газодинамика тесно связана с химической кинетикой процесса. Чтобы определить оптимальные условия синтеза, необходимо знать пространственно-временное распределение химических компонентов реагирующей смеси в реакторе с учетом изменения скорости потока, температуры и соотношения исходных компонентов.

Эти параметры можно определить, рассматривая химическую кинетику процесса совместно с газодинамикой.

Струю азотно-углеродной плазмы в электродуговом плазмотроне рассматриваем как одномерный стационарный поток многокомпонентного химически реагирующего газа, в котором температурное равновесие устанавливается мгновенно, время смешения азота с углеродом не учитывается, теплообмен и реакции твердого углерода не рассматриваются.

Для принятых условий уравнения, описывающие одномерное стационарное течение химически реагирующего газа, имеют следующий вид:

уравнение непрерывности газового потока

$$\frac{d(\rho V)}{dX} = 0, \quad (III.6)$$

уравнение неразрывности для отдельного компонента

$$\frac{d[n_i + (V + \bar{V}_i)]}{dX} = \frac{dn_i}{dt}, \quad (III.7)$$

уравнение движения

$$\rho V \frac{dV}{dX} + \frac{dP}{dX} = 0, \quad (III.8)$$

уравнение состояния

$$PV = \sum n_i RT, \quad (III.9)$$

где ρ — плотность, г/см³; V — скорость газового потока, см/сек; X — координата вдоль движения потока, см; n_i — число молей i -го компонента, расходуемое в единицу времени, моль/сек; \bar{V}_i — скорость диффузии, см/сек; $\frac{dn_i}{dt}$ — скорость изменения числа молей i -го компонента в результате химических реакций; $\sum n_i$ — суммарное число молей.

После ряда преобразований и замен получим следующую систему дифференциальных уравнений с наложением газодинамических условий:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dX} &= \frac{M^2}{V^3 (\sum \mu_i n_i)^2} K_2(T) n_2^2 n_6 - \frac{M}{V^2 \sum \mu_i n_i} K_1(T) n_1 n_6; \\ \frac{dn_3}{dX} &= \frac{M}{V^2 (\sum \mu_i n_i)^2} K_4(T) n_3 n_6 - \frac{M}{V^3 (\sum \mu_i n_i)^2} K_3(T) n_2 n_3 n_6; \end{aligned} \quad (III.10)$$

$$\frac{dn_5}{dX} = \frac{M}{V^3 (\sum \mu_i n_i)^2} K_5(T) n_2^2 n_6 - \frac{M}{V^2 \sum \mu_i n_i} K_6(T) n_5 n_6.$$

Скорость плазменного потока в реакторе определяется по уравнению:

$$V(X) = \frac{L}{2M} = \sqrt{\left(\frac{L}{2M}\right)^2 - \frac{\sum n_i}{\sum \mu_i n_i} RT}, \quad (III.11)$$

где L , M — постоянные интегрирования уравнений (III.6), (III.8).

Для определения времени протекания процесса использовали уравнение:

$$t = \int_0^X \frac{dX}{V(X)}. \quad (\text{III.12})$$

Продифференцировав его, получим производную по X :

$$\frac{dt}{dX} = \frac{1}{V(X)}. \quad (\text{III.13})$$

Система дифференциальных уравнений (III.10) совместно с уравнением (III.13) и с начальными условиями $n_1(0) = n_1^0$; $n_3(0) = n_3^0$; $n_5(0) = n_5^0$; $V(0) = V^0$; $t(0) = 0$ решалась численным интегрированием по методу Рунге—Кутты на ЭЦВМ «Минск-22» с автоматическим выбором шага интегрирования и относительной погрешностью 10^{-3} .

Расчет кинетики синтеза дициана с учетом газодинамики по системе уравнений (III.10) выполнен с начальными условиями варианта I (см. табл. III.3) для трех скоростей газового потока: $V^0 = 100$ м/сек, $V^0 = 150$ м/сек, $V^0 = 300$ м/сек, что имеет место в реальных условиях эксперимента. Результаты расчета первой области процесса приведены в табл. III.6.

Таблица III.6

Расчетный состав продуктов синтеза дициана при постоянной температуре

Номер варианта	Температура, °K	Соотношение C:N	Начальная скорость потока, м/сек	Расчетный состав продуктов реакции, об. %					Расстояние вдоль оси реактора, X, см	Время реакции, сек
				N ₂	C	C ₂ N ₂	N	CN		
I	600	1,0	100	272	590	005	47	905	378	38·10 ⁻³
II	600	1,0	150	272	590	005	47	905	564	38·10 ⁻³
III	600	1,0	300	272	590	005	47	905	1100	38·10 ⁻³

Сравнивая результаты расчета первой стадии процесса для трех вариантов, приведенных в табл. III.6, видно, что состав продуктов реакций и время совпадает с результатами расчета, полученными для статических условий (см. табл. III.4), а изменение начальной скорости потока только растягивает процесс вдоль реактора.

На стадии закалки происходит конденсация газообразного углерода. Результаты расчета с учетом конденсации углерода приведены в табл. III.7.

Таблица III.7

Результаты кинетического расчета синтеза дициана с учетом конденсации углерода

Номер варианта	Начальная температура, °K	Соотношение C:N	Начальная скорость потока, м/сек	Скорость охлаждения системы, град/сек	Содержание дициана, об. % ¹	Общее время достижения максимального выхода C ₂ N ₂ , сек	Расстояние вдоль оси реактора, X, см
I	6000	1,0	100	6·10 ⁶	19,8	4,2·10 ⁻³	40,0
II	6000	1,0	150	6·10 ⁶	19,8	4,2·10 ⁻³	60,0
III	6000	1,0	300	6·10 ⁶	19,8	4,2·10 ⁻³	116,8

¹ Остальное — азот.

Из данных табл. III.7 видно, что в конечных охлажденных продуктах реакций концентрация дициана составляет около 19,8 об. % для принятых условий расчета и совпадает с результатами для статических условий (см. табл. III.5).

Для того, чтобы определить достоверность выбранного механизма и расчетной схемы, проведено сравнение расчетных кинетических закономерностей с экспериментальными данными.

Исследования проводились при следующих условиях: мощность плазмотрона 25 кВт; к. п. д. плазмотрона 45%; расход азота 0,3 м³/ч; расход углерода 7,85 г/мин; диаметр реакционной зоны 10 мм. Это соответствует следующим начальным условиям расчета: $T = 7000^\circ\text{K}$; $n_1^0 = 0,224$ моль/мин; $n_3^0 = 0,655$ моль/мин.

Результаты расчетов выхода дициана с учетом конденсации углерода вдоль оси реактора и эксперимен-

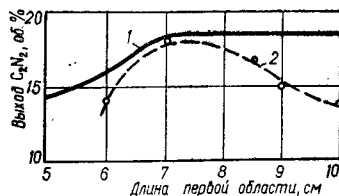


Рис. III. 6. Изменение выхода дициана в зависимости от длины первой области:
1 — теоретическая кривая; 2 — опытная кривая.

процесса получения дициана в электрической дуге были проведены Г. В. Лейтнером [5, 6]. В примененном им плазмотроне расходуемым электродом служил катод, подаваемый с помощью механического приспособления; плазмообразующим газом был азот или смесь азота с аргоном; мощность составляла 5—14 *квт*; концентрация дициана в продуктах реакции колебалась в пределах 0,2—1 %.

Опытные данные, показывающие выход дициана, приведены в табл. III.8.

Закалка выходящих реакционных газов осуществлялась с помощью медной трубки, охлаждаемой водой, вводимой через дно реакционной камеры.

Стоимость дициана, получаемого таким методом, определяется, в основном, энергетическими затратами, так как оборудование простое и не дефицитное.

В связи с отсутствием убедительных опытных данных по получению дициана в плазме и расхождением этих данных с теоретическими исследователи занялись постановкой экспериментов с использованием более совершенной плазменной техники и контроля.

Дальнейшие исследования проводились на плазменных реакторах двух типов [12, 13].

На первой стадии был использован плазмотрон с водоохлаждаемыми стационарными электродами, с подачей в плазму порошкового углерода.

Установка состояла из плазмотрона, холодильника, поглотителей, питающего устройства для подачи порошкового углерода, ротаметров, пробоотборников и газовых баллонов. Плазмотрон постоянного тока с магнитно-вихревой стабилизацией дуги имел водо-

тальные данные опытов для условий расчета приведены на рис. III. 6. При этом экспериментальная кривая выхода дициана согласуется с теоретической кривой.

Влияние технологических параметров на процесс синтеза дициана. Впервые исследования

Получение дициана в плазме

Расход газа, л/мин	Электрические параметры			Соотношение N ₂ :C	Расход углерода, мг/мин	Выход дициана, мг/мин	Конверсия углерода, %	Концентрация C ₂ N ₂ на выходе, %
	Напряжение, в	Сила тока, а	Мощность, кВт					

Плазмообразующий газ — азот без закалки

7,0	46,0	240	11,0	21,9:1	342	91,5	12,25	0,564
7,0	44,0	270	11,9	17,9:1	440	130,0	13,55	0,815
7,0	41,0	300	12,3	13,7:1	492	147,6	13,9	0,904

Плазмообразующий газ — азот с закалкой

7,0	42,5	235	10,0	15,8:1	474	74,5	7,3	0,457
7,0	43,0	280	12,0	12,8:1	542	92,7	7,1	0,570

Плазмообразующий газ — аргон без закалки

11,9	23,5	410	9,6	3,8:1	566	177	14,45	0,346
11,9	24,0	430	10,3	3,6:1	928	276	13,8	0,54
17,9	24,0	400	9,6	2,1:1	1045	342	14,95	0,444

Плазмообразующий газ — аргон с закалкой (подача азота 2,0 л/мин)

17,9	22,8	405	9,85	2,12:1	1007	168	7,7	0,218
17,9	24,0	400	9,6	1,4:1	1509	215	6,7	0,280

охлаждаемый катод из вольфрама и медные водоохлаждаемые сопла-аноды (электрическая схема обеспечивала возможность работы с двумя анодами).

Скорость подачи азота составляла 0,8—5,5 *м³/ч*. Газ отбирался на анализ с помощью скоростного медного холодильника и поглощался 0,1 н. раствором КОН. Концентрацию дициана определяли титрованием полученного после поглощения раствора цианида калия 0,01 н. раствором нитрата серебра по Фольгарду.

Среднемассовая температура азота рассчитывалась на основании энергетического баланса. Время реакции в зависимости от расхода газа и места ввода углерода составляло $0,8 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4}$ *сек*.

Были исследованы три способа подачи углерода в поток плазмы: через отверстия в аноде, через специальное кольцо и через отверстие в катоде. Результаты исследований представлены в табл. III.9.

Таблица III. 9

Синтез дициана в плазме при подаче в зону реакции твердого углерода

Сила тока, а	Напряжение, в	Мощность, кат	к. п. д., %	Расход азота, л/ч	Расход углерода, г/мин	Соотношение N ₂ :C	Концентрация C ₂ N ₂ , %	Степень конверсии углерода, %	Температура азота, °К
--------------	---------------	---------------	-------------	-------------------	------------------------	-------------------------------	--	-------------------------------	-----------------------

Подача сажи через отверстие в аноде

220	72	15,75	65,6	5,16	8,9	5,1:1	0,854	8,83	4200
230	64	14,7	55,3	4,8	8,9	4,83:1	0,368	3,54	4800
220	96	21,1	66	4,74	8,9	4,76:1	0,806	7,67	5700
240	84	20,2	58	2,2	11,3	1,74:1	0,570	1,98	6800
270	84	22,7	54	2,14	11,3	1,68:1	0,269	0,905	7000
180	92	16,65	55	2,134	11,3	1,68:1	0,550	1,85	6300
180	92	16,65	63	2,167	11,3	1,72:1	0,285	0,98	6500
200	92	18,4	61	3,96	11,3	3,14:1	0,252	1,45	5650
200	96	19,2	63	3,85	11,3	3,04:1	0,273	1,48	5750
260	84	21,8	51,2	4,03	11,3	3,27:1	0,356	2,33	5550
270	84	22,7	52	4,2	11,3	3,34:1	0,354	2,34	5700
190	88	16,7	65	4,26	11,3	3,37:1	0,38	2,22	5300

Подача сажи через питательное кольцо

200	84	16,8	66	4,67	11,3	3,66:1	0,110	0,8	4600
240	80	19,2	50	4,25	11,3	3,35:1	0,134	0,9	5200
240	76	18,25	38,2	4,23	11,3	3,39:1	0,142	0,95	4100
270	80	21,6	53,8	4,23	11,3	3,34:1	0,136	0,91	5250
180	100	18,0	60	6,33	11,3	5,96:1	0,312	3,14	4300
250	98	24	48,5	5,7	11,3	4,46:1	0,125	1,13	4900
220	100	22	57,8	4,63	11,3	3,14:1	0,246	1,8	5600

Подача сажи через отверстие в катоде

200	60	12	40,5	0,885	6	1,38:1	0,73	1,92	6400
200	60	12	30,2	0,885	6	1,38:1	0,696	1,84	6100
230	60	13,8	50,5	0,85	6	1,27:1	0,319	0,805	7400
200	80	16	49	1,98	11,3	1,55:1	0,805	2,5	6100
200	64	12,8	30	1,79	11,3	1,41:1	0,54	1,53	4580
230	80	18,4	41,5	1,78	11,3	1,4:1	0,564	1,57	6200
210	88	18,5	48,5	1,29	11,3	1,01:1	0,536	1,09	6750

При подаче углерода через отверстие в аноде в непосредственной близости от анодного пятна удавалось испарить значительные количества углерода. В этом случае концентрация дициана на выходе из реактора составляла 0,866% при степени конверсии углерода 18,83%. Уменьшение температуры азота от 7000 до

4200°К приводит к повышению концентрации продукта. Ниже 2000°К наблюдался неустойчивый режим работы дуги.

Подача углерода через специальное питательное кольцо не привела к увеличению выхода продукта, хотя режим дуги в этом случае был достаточно устойчив. Процент конверсии углерода в этом случае не превышал 13,14%.

Введение сажистого углерода непосредственно через отверстие в катоде позволило получить соотношение между азотом и углеродом в плазме в пределах 1,6:1 до 1,1:1. Режим работы плазматрона был достаточно устойчивым, концентрация дициана составляла в среднем 0,88%, степень же конверсии углерода — около 18,3%.

Учитывая низкую степень конверсии углерода и низкие концентрации дициана, получаемые в электродуговых плазматронах со стационарными электродами, были проведены более обширные исследования этого процесса в плазматронах с высокой интенсивностью дуги, с расходуемыми угольными электродами [14, 3, 15]. Схема такого плазматрона представлена на рис. III. 7.

Основными узлами плазматрона являются: анод, катод, реакционная камера и зонд отбора проб газа.

Анод состоял из графитового стержня диаметром 6 мм, помещенного в медный водоохлаждаемый держатель. Так как углерод расходовался в процессе работы, был предусмотрен механизм перемещения

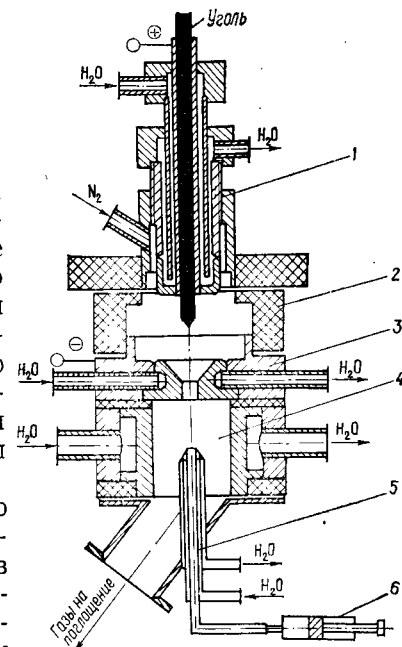


Рис. III. 7. Схема плазматрона:

1 — анод; 2 — изолятор; 3 — катод; 4 — реакционная камера; 5 — охлаждаемый кожух; 6 — пробоотборник.

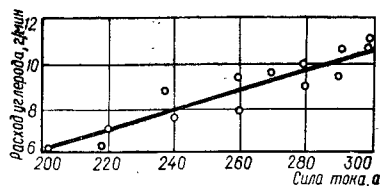


Рис. III. 8. Зависимость расхода углерода от силы тока при напряжении 100 в.

друг от друга асбоцементной вставкой. Реакционная зона представляла собой водоохлаждаемый стальной цилиндр. Для отбора проб газа на анализ использовался зонд, состоящий из капиллярной трубки диаметром 1,5 мм, впаянной в трубку большего диаметра. Между капиллярной трубкой и наружным кожухом циркулировала вода. Газы при прохождении через капиллярную трубку охлаждались со скоростью 10^6 град/сек. Зонд помещался в реакционную зону соосно с ней. Конструкцией было предусмотрено перемещение зонда на различные расстояния от торца катода.

Газ, отбираемый на анализ, промывался 0,1 н. раствором КОН. Концентрация дициана определялась титрованием полученного раствора 0,01 н. раствором AgNO_3 методом Либиха—Дениже. Экспериментальные данные по расходу углерода в зависимости от силы тока и напряжения приведены на рис. III.8. Из этих данных следует, что расход углерода значительно превышал расходы, полученные в работе Г. В. Лейтнера [5, 6], и составлял 6—11 г/мин, что позволило изменять соотношение $\text{C}:\text{N}$ в широких пределах. Из рисунка видно, что расход углерода находится в прямой зависимости от силы тока: увеличение силы тока резко увеличивает скорость испарения углерода.

На рис. III.9 приведены данные, характеризующие зависимость выхода дициана от величины вкладываемой мощности. Из рисунка можно сделать вывод, что концентрация дициана с увеличением мощности быстро увеличивается, достигая максимума при 12 кВт, что соответствует температуре плазмы 4000°К. Соотношение $\text{C}:\text{N}$ в этих опытах поддерживалось постоянным. Дальнейшее повышение температуры приводило к снижению содержания дициана в газе.

графитового стержня со скоростью, необходимой для поддержания заданного режима работы. Катод состоял из водоохлаждаемого медного сопла с внутренним диаметром 8 мм. Катодные и анодные части изолировались

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что характер экспериментальной кривой хорошо согласуется с теоретически рассчитанной. При приближении к температуре сублимации углерода ($T \approx 4000^\circ\text{K}$) наблюдается сильное возрастание парциального давления газобразного углерода, что приводит к быстрому увеличению равновесного выхода радикалов CN и дициана в «замороженной» смеси. При переходе в гомогенную область увеличение концентрации радикалов CN прекращается, что приводит к понижению выхода дициана.

На рис. III.10 приведены результаты исследований зависимости выхода дициана от расхода азота. Из графика видно, что при малых расходах азота выход C_2N_2 невелик; с повышением расхода азота выход C_2N_2 вначале повышается, достигает максимума, а затем равномерно снижается. Повышение расхода соответствует понижению соотношения $\text{C}:\text{N}$, что хорошо согласуется с теоретическими данными.

Экспериментальные данные, характеризующие зависимость синтеза C_2N_2 от времени, приведены на рис. III. 11. Они свидетельствуют о том, что время реакции в значительной мере определяет выход дициана. Оптимальное время реакции лежит в пределах $(3,5 \div 5,5) \cdot 10^{-3}$ сек. При

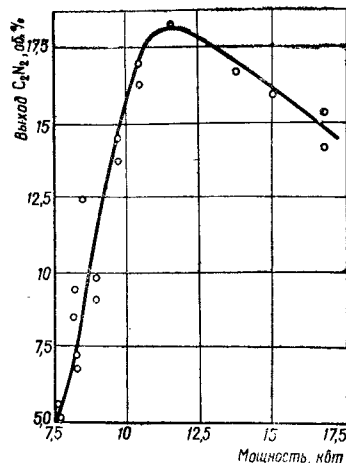


Рис. III. 9. Зависимость выхода дициана от вкладываемой мощности при постоянном расходе азота.

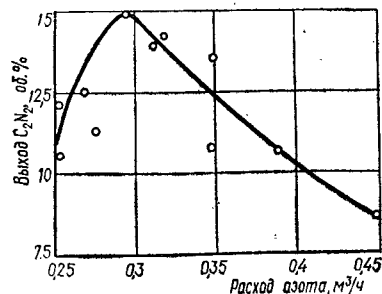


Рис. III. 10. Зависимость выхода дициана от расхода азота.

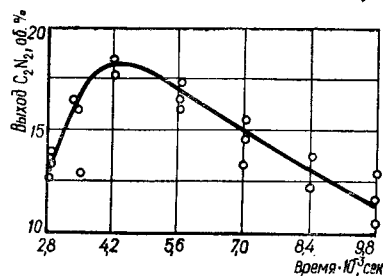


Рис. III. 11. Зависимость выхода дициана от времени контактирования.

Из приведенных данных следует, что в плазмотронах с расходуемыми графитовыми электродами можно получить газ с содержанием C_2N_2 до 16—18% при температуре 3800—4400°K, соотношении $C:N=0,5\div 1$ и времени реакции около $4,5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Энергозатраты при этих условиях минимальны и составляют 11—13 квт·ч/кг C_2N_2 .

Продукты реакции с высоким содержанием дициана можно использовать для получения ряда ценнейших продуктов, например, дефицитного цианамидо кальция, применяемого в качестве удобрения и дефолианта в сельском хозяйстве. Стоимость $CaCN_2$, полученного взаимодействием CaO с C_2N_2 , по предварительным оценкам значительно ниже, чем стоимость $Ca(CN)_2$, полученного азотированием CaC_2 .

Список литературы

1. «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 4, p. 113.
2. Stokes C. S., Knipe W. W. — «Ind. Eng. Chem.», 1960, No. 4.
3. Baddour R. P., Timmins R. S. The Application of Plasmas to Chemical Processing. Massachusetts and London, England, 1962.
4. Ганз С. Н., Краснокутский Ю. И., Ашкенazi Л. А. Расчет равновесия при синтезе циана из азота и углерода. — «Журн. прикл. химии», 1969, т. 17, № 4.
5. Leuter H. W. — «Ind. Eng. Chem.», 1963, No. 4.
6. Leuter H. W. — «Ind. Eng. Chem. Process», 1962, No. 3, p.p. 374—382.
7. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1966.

8. Финкельбург В. и Меккер Г. Электрические дуги и термическая плазма. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1961.
10. Winkler C. A., Kelly R. — «Can. J. Chem.», 1959, v. 37, p. 62.
11. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1965.
12. Ганз С. Н., Мельник А. П., Пархоменко В. Д. Получение связанного азота в плазме. Киев, 1967, [ИНТИ].
13. Ганз С. Н., Краснокутский Ю. И., Пархоменко В. Д. Синтез цианистых соединений и ацетилена из метана в азотной плазме. — «Химическая промышленность», 1970, т. 5, с. 356; т. 7, с. 518.
14. Ганз С. Н. и др. Новые плазмохимические процессы. Киев, 1969, [ИНТИ].
15. Ганз С. Н., Володин И. С., Пархоменко В. Д. Синтез дициана в плазме. — «Журн. прикл. химии», 1972, вып. 6, т. 65, с. 1387.

Глава IV

СИНТЕЗ НИТРИДА ФОСФОРА В ПЛАЗМЕ

Из большого класса соединений металлов и металлоидов с азотом — нитридов — наибольший интерес для получения азотных соединений с высоким содержанием азота и фосфора представляет нитрид фосфора.

В этой главе приведены данные теоретических и экспериментальных исследований по получению нитрида фосфора в азотной плазме.

Термодинамический анализ процесса. Как и для большинства плазмохимических синтезов, первым этапом в изучении фиксации атмосферного азота фосфором является термодинамический анализ взаимодействия азота с фосфором.

В ряде работ [1, 2] впервые предпринята попытка определить термодинамическую вероятность протекания реакций образования нитрида фосфора при высоких температурах. Вычисленные для интервала температур 300—3000°K значения свободной энергии реакций, протекание которых возможно при этих температурах, показали, что с термодинамической точки зрения синтез возможен только при взаимодействии диссоциированных молекул фосфора с азотом. Диссо-

ция, как известно, интенсифицируется с повышением температуры, поэтому следует ожидать, что синтез нитрида фосфора будет протекать наиболее интенсивно при высоких температурах. С этой точки зрения синтез нитрида фосфора в струе плазмы представляет большой интерес.

Термодинамический расчет выполнен константным методом для интервала температур 1000—10000°K и давлений 0,1—1000 атм.

Соотношение реагентов в исходной смеси газов варьировалось от 1 до 4. В газовой фазе предполагалось наличие таких компонентов: P_1 , P_2 , P_4 , N , N_2 , PN . Количественные оценки показали, что многоатомными молекулами азота и фосфора можно пренебречь, так как в исследуемом температурном интервале их парциальные давления не превышают 10^{-4} — 10^{-5} атм.

В основу расчета положен закон Дальтона и закон сохранения массы вещества. Считая, что при равновесии протекают одновременно обратимые реакции диссоциации всех веществ, а парциальное давление любого вещества выражается через константу диссоциации и парциальные давления элементов, получают изотермы равновесия в виде системы двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\sum_{i=1}^{i=4} \frac{p_N^a p_P^b}{K_i} + p_N + p_P = P,$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{i=2} \frac{a p_N^a p_P^b}{K_i} + p_N}{\sum_{i=1}^{i=3} \frac{b p_N^a p_P^b}{K_i} + p_P} = Q, \quad (IV.1)$$

где K_i — константа диссоциации i -го компонента; a , b — стехиометрические коэффициенты для диссоциации i -го компонента на элементы; p_N , p_P — парциальные давления элементов, атм; P — общее давление в системе, атм; Q — соотношение между исходными азотом и фосфором, моль/моль.

Полученная система уравнений решалась методом итераций на ЭЦВМ «Промінь-М». Итерации выполнялись по простейшей логической схеме. Точность под-

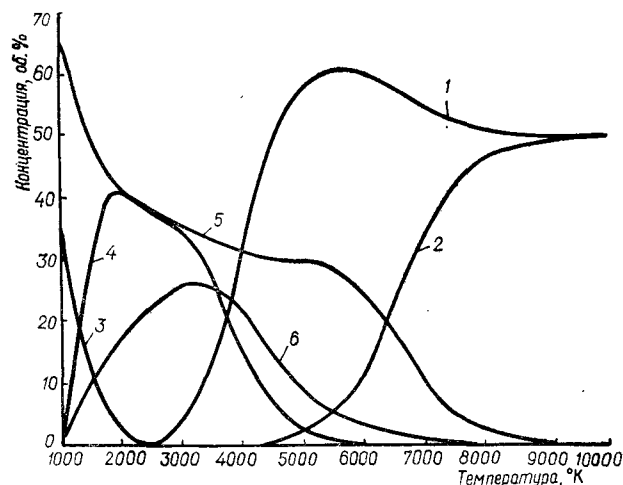


Рис. IV. 1. Квазиравновесный состав системы N—P.
1 — P; 2 — N; 3 — P_4 ; 4 — P_2 ; 5 — N_2 ; 6 — PN.

бора задавалась пределами величин p_P и p_N , а также величиной шагового множителя. Допустимая погрешность счета составляла $\pm 0,2\%$. Константы диссоциации веществ принимались по справочным данным [3, 4, 5], а для температур больше 6000°K рассчитывались по интерполяционным формулам.

Квазиравновесный состав системы N_2 — P для условий $P = 1$ атм, $Q = 1$ представлен на рис. IV.1. Опытные данные, характеризующие состояние системы в зависимости от давления, температуры и соотношения реагентов, приведены в табл. IV.1. Температура оказывает определяющее влияние на распределение фосфора в системе. При $T \leq 1000^\circ K$ практически весь фосфор состоит из молекул P_4 . С повышением температуры P_4 диссоциирует и переходит в P_2 , который затем при последующем повышении температуры распадается на атомы и при $T \geq 4000^\circ K$ концентрация атомарного фосфора составляет $> 30\%$. Выше 6000°K практически весь фосфор является атомарным. Молекулярный азот интенсивно диссоциирует при $T > 6000^\circ K$, что, в свою очередь, приводит к некоторому снижению концентрации атомарного фосфора.

Таблица IV. 1

Степень конверсии фосфора α в моноснитрид фосфора

Температура, К	$P_1:Q_1$	$P_{0.1}:Q_1$	$P_{10}:Q_1$	$P_{100}:Q_1$	$P_{1000}:Q_1$	$P_1:Q_2$	$P_1:Q_3$	$P_1:Q_4$
1000	0,3777	0,6044	0,2125	0,1189	0,0669	0,6036	0,8656	1,0660
1500	8,2410	5,8553	5,3971	3,2125	1,8386	12,3455	15,5335	18,1815
2000	16,7790	16,9622	14,3199	13,3069	8,8417	23,5817	28,4079	31,4532
3000	25,9750	24,1304	36,3659	26,3197	25,4462	35,7728	42,2322	47,0424
4000	25,2215	15,2762	30,1306	31,6417	31,9262	32,8221	37,0963	39,8939
5000	13,0019	4,7316	24,8789	32,2108	34,8194	16,0724	17,5585	18,5126
6000	5,1833	1,2939	14,6656	27,4523	35,0070	6,4162	7,0294	7,4176
7000	1,7023	0,2529	7,2753	19,3287	31,8468	2,2372	2,4781	2,6187
8000	0,4483	0,0484	2,9841	11,3565	25,3829	0,5913	0,6623	0,7062
9000	0,0829	0,0084	0,7312	4,1869	12,8130	0,1102	0,1289	0,1322
10000	0,0136	0,0014	0,1321	1,0370	4,8525	0,0182	0,0205	0,0218

Моноснитрид фосфора образуется в интервале температур 1000—3000°K, а дальнейшее повышение температуры приводит к его разложению. Максимальная концентрация моноснитрида в газовой фазе достигает 25,4%, что соответствует температуре 3100°K и соотношению $N_2 : P = 1$.

Зависимость выхода нитрида фосфора от исходной концентрации азота в исходной смеси газов и от давления представлена на рис. IV. 2.

С увеличением давления температура разложения нитрида фосфора повышается. Это объясняется тем, что увеличение давления подавляет диссоциацию многоатомных веществ и способствует их большей термической стабильности. Максимумы концентраций нитрида фосфора укладываются на экстремальную кривую, которая описывается уравнением:

$$C_{\max} = 2,7 \lg P + 25,7, \quad (IV.2)$$

где C_{\max} — максимальная концентрация нитрида фосфора, об. %; P — общее давление в системе, атм.

Погрешность в определении концентрации моноснитрида фосфора составляет около 1 вес. %.

Температура наибольшей термической стабильности нитрида фосфора связана с общим давлением в системе уравнением:

$$T_{\text{стаб}} = 3,236 P^{0,06295} 10^3 \pm 20^\circ \text{ K}. \quad (IV.3)$$

Соотношение азота и фосфора в исходной смеси газов практически не влияет на температуру максимальной термической устойчивости нитрида фосфора, а только снижает концентрации нитрида и фосфорсодержащих веществ в газовой фазе, увеличивая тем самым степень их переработки в нужный продукт. Таким образом, при разбавлении смеси газов азотом можно достичь полной переработки фосфорных соединений в нитрид, концентрация которого в смеси газов при этом снижается.

Повышение давления в системе до 1000 атм приводит к увеличению концентрации PN в газе только в 1,4 раза, поэтому применение такого давления в данном случае нецелесообразно.

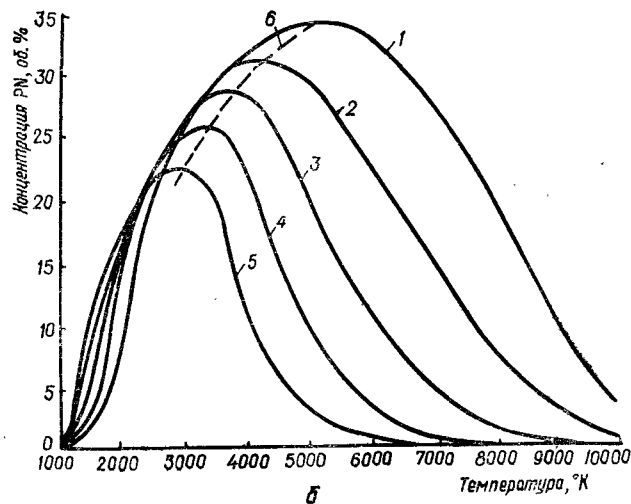
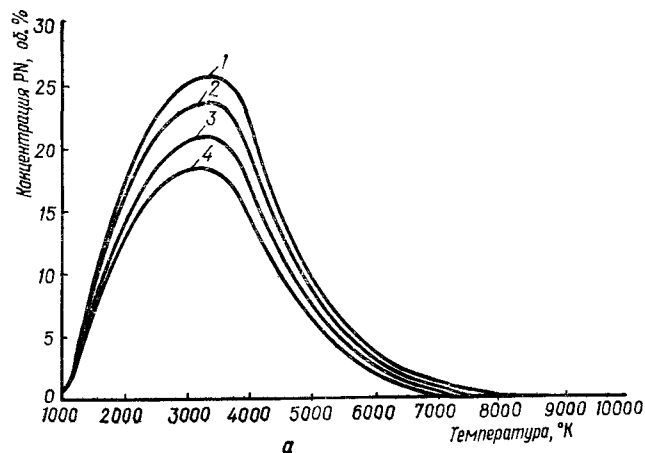
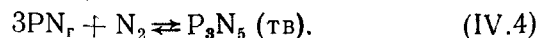


Рис. IV. 2. Зависимость концентрации PN в газовой фазе от температуры, давления и соотношения реагентов Q : $a - Q=1$ моль/моль (1), $Q=2$ (2), $Q=3$ (3), $Q=4$ (4); $b - P=1000$ атм (1), $P=100$ (2), $P=10$ (3), $P=1$ (4), $P=0,1$ (5).

При температуре ниже 1000°K происходит конденсация мононитрида фосфора с образованием пентанитрида по реакции:



В связи с этим для определения выхода конечного продукта необходимы сведения о гетерогенной системе, твердая фаза которой состоит из P_3N_5 . Для расчета гетерогенной системы приняты те же предпосылки, что и для гомогенной [6, 7, 8]. С появлением твердой фазы соотношение между азотом и фосфором определяется реакцией образования P_3N_5 и не может быть принято произвольно.

Выразив закон действующих масс для реакции образования P_3N_5 через константы диссоциации веществ, получим уравнение, определяющее соотношение между азотом и фосфором в газовой фазе:

$$p_{\text{P}}^3 p_{\text{N}}^5 = \frac{K_{\text{д}_2} K_{\text{д}_3}}{K_{\text{P}}}, \quad (\text{IV.5})$$

где p_{P} , p_{N} — парциальные давления элементов, атм; K_{P} — константа равновесия реакции; $K_{\text{д}_2}$ — константа диссоциации мононитрида фосфора; $K_{\text{д}_3}$ — константа диссоциации азота.

Последовательным решением полученного уравнения (IV.5) и уравнения системы (IV.1) определялись p_{P} и p_{N} . Константа равновесия реакции образования P_3N_5 вычислялась по формуле:

$$\lg K_{\text{P}} = (-61478 \pm 626) (T + (38,364 \pm 0,602)), \quad (\text{IV.6})$$

приведенной в ряде работ [9, 10] и полученной на основании результатов исследований процесса испарения пентанитрида фосфора в температурном интервале $970-1300^\circ\text{K}$.

Зависимость концентрации PN от температуры и давления для гетерогенной системы представлена на рис. IV.3. Линия конденсации обозначена штриховой кривой 6. Как видно из рисунка, конденсация мононитрида фосфора и переход его в пентанитрид приводит к резкому перераспределению веществ в газовой фазе. Количество молекулярного азота значительно уменьшается, а фосфора увеличивается. Это явление связано с дополнительной фиксацией азота по реакции (IV.4.), определяющей распределение компонентов в смеси газов. Точка пересечения кривых для гомогенной и гетерогенной областей отвечает температуре конденсации нитрида фосфора (см. рис. IV.3). В этой

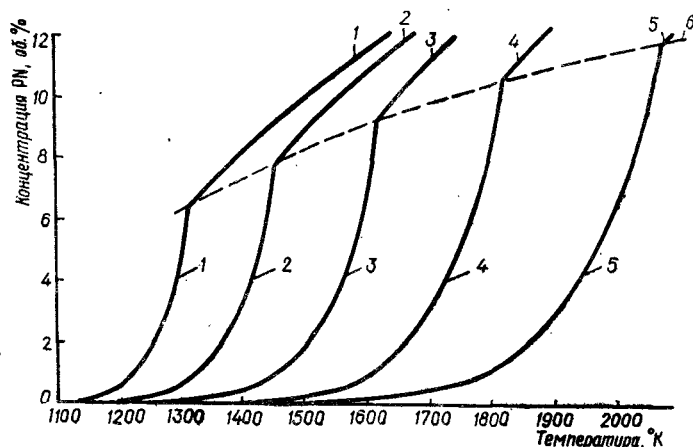


Рис. IV. 3. Зависимость концентрации PN от температуры и давления для гетерогенной системы.

$P=0,1$ атм (1); $P=1$ (2); $P=10$ (3); $P=100$ (4); $P=1000$ (5).

$$C_{PN} = 21,227 - \frac{19468}{T}, \text{ об. \%}; T_K = \frac{14421}{9,9458 - \lg P} \pm 5, ^\circ K.$$

точке решаемая система уравнений не имеет действительных корней и с помощью ЭЦВМ к ней нельзя приблизится более чем на 20° . Поэтому при определении температуры конденсации необходимо пользоваться графической экстраполяцией данных расчета гетерогенной системы. Точки конденсации укладываются на кривую 6, разграничивающую однородную и гетерогенную области. Эта кривая хорошо описывается уравнением:

$$C_{PN} = 21,227 - \frac{19468}{T} \text{ об. \%}. \quad (IV.7)$$

Концентрация мононитрида в точке конденсации C_{PN} определяется по уравнению IV. 7 с точностью $\pm 2,5\%$.

Математическая обработка данных по рис. (IV. 3) позволяет представить зависимость температуры конденсации T_K мононитрида фосфора от общего давления в системе формулой:

$$T_K = \frac{14421}{9,9458 - P} \pm 0,5^\circ K. \quad (IV.8)$$

Полученные результаты говорят о том, что при охлаждении реакционной смеси ниже точки конденсации наблюдается крутой спад концентрации мононитрида фосфора в газовой фазе и переход его в пентанитрид, причем при атмосферном давлении уже при $T \approx 1100^\circ K$ практически весь мононитрид фосфора переходит в пентанитрид. Основываясь на этом выводе, нами рассчитано содержание пентанитрида фосфора в твердом продукте в зависимости от условий синтеза и начальной температуры охлаждаемой смеси газов, а также энергозатраты на получение 1 кг пентанитрида фосфора. Расчетные данные приведены на рис. (IV.4) и (IV.5). Удельные энергозатраты Y рассчитаны по формуле:

$$Y = \frac{\sum n_i - \left(N_2 \frac{\sum N}{2} + P_y \frac{\sum P}{4} \right)}{n_{PN} \cdot 0,0543 \cdot 860000} \text{ квт} \cdot \text{ч/кг}, \quad (IV.9)$$

где числитель — разность суммарных энтальпий смеси газов при температуре синтеза и начальной температуре газов (кал/моль); n_{PN} — мольная доля мононитрида фосфора в газовой фазе.

Концентрация нужного продукта в твердой фазе достигает 60 вес. % при соотноше-

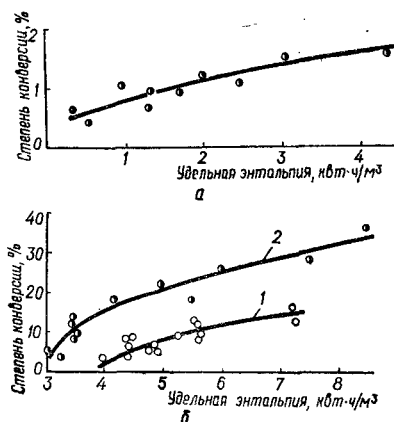


Рис. IV. 4. Влияние соотношения реагирующих компонентов Q и удельной энтальпии W плазмы на степень конверсии α фосфора в нитрид фосфора:

а — $Q \sim 1$ моль/моль; б — $Q \sim 18$ моль/моль (1), $Q \sim 100$ (2).

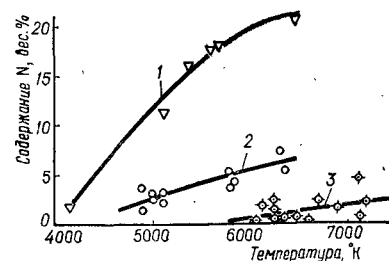


Рис. IV. 5. Влияние температуры на содержание связанного азота в продукте.
($0,9 \pm 1,0 \cdot 10^5$ атм $^{-1}$ (1); $4 \cdot 10^5$ атм $^{-1}$ (2); $6 \cdot 10^5$ атм $^{-1}$ (3)).

нии $N_2:P=4$ и начальной температуре охлаждаемой смеси около $3300^\circ K$.

Максимальной концентрации моxonитрида фосфора в газовой фазе соответствует максимальная концентрация пентанитрида в твердом продукте, причем с повышением концентрации азота в исходной смеси газов содержание чистого P_3N_5 в продукте возрастает. Как далее будет показано, разбавляя исходную смесь азотом, можно добиться получения практически чистого пентанитрида фосфора.

Увеличивая давление в системе, также можно повысить содержание нитрида фосфора в продукте, однако это сопряжено с увеличением энергозатрат на получение 1 кг продукта до 4—5 квт·ч.

Вследствие большого различия в температурах конденсации нитрида фосфора и паров фосфора элементарного ($\sim 800^\circ K$) нет необходимости добиваться максимально высокого содержания нитрида фосфора после синтеза. Так, если в технологической схеме предусмотреть фракционную конденсацию продуктов или испарение примеси фосфора при температуре около $800\text{--}900^\circ K$, то можно легко отделить нитрид фосфора. Выбор наиболее целесообразного технологического режима в этом случае будет обусловлен только удельными энергозатратами.

Выбор оптимальных параметров процесса. Для определения наиболее оптимальных параметров процесса был использован метод оптимального планирования.

В качестве независимых факторов приняты: давление, температура смеси газов и соотношение азота и фосфора, в качестве параметра оптимизации — удельные энергозатраты. Для составления интерполяционной формулы использован композиционный план второго порядка для трехфакторного эксперимента. Расчетные данные, положенные в основу вычислений, можно определить с любой заданной степенью точности, поэтому мы задавались величиной дисперсии для параметра оптимизации $S^2 = 0,00025$, что соответствует ошибке в определении удельных энергозатрат

при 5%-ном уровне значимости $\Delta \hat{Y} = \pm 0,2\%$.

Основные уровни и интервалы варьирования неза-

Таблица IV. 2

Уровни и интервалы варьирования независимых факторов

Единицы измерения	Код	X_1	X_2	X_3
		Температура, $^\circ K$	Соотношение Q , моль/моль	Давление, атм
Основной уровень	0	2500	2	1
Интервал варьирования		200	0,5	0,5
Верхний уровень	+1	2700	2,5	1,5
Нижний уровень	-1	2300	1,5	0,5
Звездное плечо:				
максимальное	+1,682	2836	2,841	1,841
минимальное	-1,682	2164	1,139	0,159

висимых факторов приведены в табл. IV. 2, а результат расчетов — в табл. IV. 3.

В результате получено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 3,253 - 0,03305X_1 - 0,05857X_2 - 0,01582X_3 + \\ & + 0,01763X_1X_2 - 0,01096X_1X_3 + 0,00133X_2X_3 + \\ & + 0,03311X_1^2 + 0,05048X_2^2 + 0,0152X_3^2, \end{aligned} \quad (IV.10)$$

для которого критерий Фишера $F=4,94$ при теоретическом $F=5,1$.

Таким образом, это уравнение регрессии адекватно описывает поверхность отклика. Проверка коэффициентов уравнения регрессии на значимость по критерию Стьюдента показала, что слагаемым $0,00133 X_2X_3$ можно пренебречь вследствие того, что для него $t_{\text{опт}} = 0,5 \ll t_{\text{крит}} = 257$, и это слагаемое практически не влияет на параметр оптимизации. Поэтому уравнение регрессии в окончательном виде можно записать так:

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 3,253 - 0,03305 X_1 - 0,05857 X_2 - 0,01582 X_3 + \\ & + 0,01763 X_1X_2 - 0,01096 X_1X_3 + 0,03311 X_2^2 + \\ & + 0,05048 X_2^2 + 0,01525 X_3^2. \end{aligned} \quad (IV.11)$$

Энергозатраты на получение 1 кг P_3N_5 (квт.-ч)

Температура, °К	Давление, атм.	1	1	1	1	0,1	10,0	100,0	1000,0
	Соотношение N ₂ :P, моль/моль	1	2	3	4	1	1	1	1
1000		56,66	43,40	36,48	34,90	32,00	95,80	169,36	300,52
1500		5,86	4,97	4,71	4,65	5,66	7,08	10,34	16,95
2000		4,11	3,58	3,50	3,57	4,22	4,42	4,39	5,48
2500		3,61	3,26	3,28	3,39	3,70	3,58	3,61	8,44
3000		3,64	3,36	3,45	3,62	3,41	3,47	3,42	3,45
3500		4,34	4,07	4,42	4,49	6,62	3,66	3,45	3,40
4000		6,29	5,96	6,22	6,67	13,39	4,26	3,67	3,50
4500		10,58	10,09	10,58	11,39	28,10	5,55	4,11	3,68
5000		18,73	18,01	19,16	20,69	58,16	6,92	4,87	3,99
6000		62,71	63,62	69,85	77,34	310,97	22,34	7,93	5,07

Экстремальные значения переменных X_1, X_2, X_3 получаем решением системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\hat{y}}{dX_1} = 0, \frac{d\hat{y}}{dX_2} = 0, \frac{d\hat{y}}{dX_3} = 0, \quad (IV.12)$$

реализованным на ЭЦВМ «Наири-С». Решение системы дает следующие значения переменных: $X_1 = 0,04351$; $X_2 = 0,5725$, $X_3 = 0,5343$.

Поскольку во всем исследуемом интервале изменения переменных вторые производные по X постоянны и больше нуля, то функция имеет один минимум, определяемый значениями X_i , который совпадает с центром поверхности отклика, а его координаты отвечают кодированным значениям переменных X_1, X_2, X_3 .

Переходя к натуральным координатам, получаем: $T_{\text{опт}} = 2509^\circ\text{К}$, соотношение $N_2 : P = 2,266$ при общем давлении в системе $P = 1,286 \text{ атм}$. Для этих условий минимально возможные энергозатраты составляют $3,231 \text{ квт} \cdot \text{ч/кг } P_3N_5$. Это и есть оптимальный в энергетическом отношении режим для синтеза нитрида фосфора из элементарных азота и фосфора в плазменной струе. План и результаты расчетов по принятой методике приведены в табл. IV. 4.

Синтез нитрида фосфора из элементарных азота и фосфора в присутствии монооксида углерода. Снижение себестоимости производства нитрида фосфора возможно при использовании в качестве сырья не чистого фосфора, а газов фосфорных печей, которые содержат около 14% фосфора и 86% монооксида углерода. Это позволило бы исключить стадии конденсации фосфора и последующего его испарения. Для оценки эффективности использования такого вида сырья выполнен термодинамический расчет системы N_2-P-CO при интервале температур $1000-6000^\circ\text{К}$ и давлении $0,1-100 \text{ атм}$, а также соотношении $N_2 : P = 1-5$. Соотношение между монооксидом углерода и фосфором диктовалось условиями восстановления фосфатного сырья в электропечах.

Восстановление $Ca_3(PO_4)_2$ можно вести: с получением фосфора

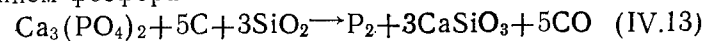
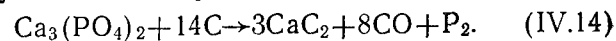


Таблица IV. 4

План и результаты расчетов

	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²	Y	Ŷ	(Y-Ŷ) ²
1	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	3,2573	3,2524	0,24 · 10 ⁻⁴
2	1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	3,3160	3,3052	1,16 · 10 ⁻⁴
3	1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	3,3242	3,3316	0,54 · 10 ⁻⁴
4	1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	3,4516	3,4549	0,11 · 10 ⁻⁴
5	1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	3,3058	3,3033	0,06
6	1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	3,3188	3,3122	0,44
7	1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	3,3762	3,3874	1,25
8	1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	3,4603	3,4673	0,49
9	1	+1,682	0	0	0	0	0	0	+1,682	0	0	3,3000	3,2911	0,79
10	1	-1,682	0	0	0	0	0	0	-1,682	0	0	3,4000	3,4022	0,05
11	1	0	+1,682	0	0	0	0	0	+1,682	0	0	3,2844	3,2973	1,66
12	1	0	-1,682	0	0	0	0	0	-1,682	0	0	3,5138	3,4943	3,06
13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	+1,682	+1,682	3,2682	3,2695	0,017
14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1,682	-1,682	3,3308	3,3228	0,64
15-20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2586	3,2530	0,31

с получением одновременно карбида кальция



По первой реакции соотношение $\text{CO} : \text{P} = 2,5$, а по второй — 4,0. В расчете учтены оба рассматриваемых варианта восстановления фосфатного сырья. Варианты расчета системы $\text{N}_2 - \text{P} - \text{CO}$ приведены в табл. IV. 5.

Таблица IV. 5

Варианты расчета системы $\text{N}_2 - \text{P} - \text{CO}$

Давление, атм	Соотношение $\text{N}_2 : \text{P}$, моль/моль	Соотношение $\text{CO} : \text{P}$, моль/моль
1,0	1, 2, 3, 4, 5	1,25; 2,5; 4,0
0,1	1	1,25; 2,5; 4,0
10,0	1	1,25; 2,5; 4,0
100,0	1	1,25; 2,5; 4,0

Нами принят следующий состав газовой фазы: N , N_2 , O , O_2 , P , P_2 , P_4 , PO , PN , CP , CN , C_2N_2 , C , C_2 , C_3 , NO , NO_2 , N_2O , CO , CO_2 , C_3O_2 , P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} .

Соединение азота с углеродом состава C_xN_y (где x и y — более 2) и молекулы углерода, содержащие более трех атомов C , не принимались во внимание, так как концентрации этих веществ в газовой фазе низкие и не превышают 10^{-3} об. %. Не был учтен ряд кислородно-фосфорных соединений состава P_xO_y (PO , P_3O_6 , P_4O_7 , P_3O_7 , P_3O_4 , P_3O_5 , P_4O_9 , P_4O_{11} , P_2O_3 , P_2O_5 , P_2O_4) вследствие крайне низкой термической стабильности этих соединений. При температуре выше 700°C все эти вещества разлагаются до устойчивых оксидных форм: P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} [16]. По этой же причине в состав смеси газов не вошли некоторые оксиды азота, а также сложные молекулы, содержащие три и более элементов. Данные о физико-химических свойствах некоторых из этих веществ приведены в табл. IV. 6.

На рис. IV.6 показан квазиравновесный состав системы для соотношений $\text{N}_2 : \text{P} = 4$, $\text{CO} : \text{P} = 4$ при атмосферном давлении. Как видно из рисунка,

Таблица IV. 6

Физико-химические свойства некоторых сложных веществ системы

Формула вещества	Агрегатное состояние	Температура фазового перехода, °C	Температура разложения, °C	Продукты разложения
N_2O_4	Ж—Г	21,3	>140	NO_2
N_2O_5	ТВ		$\approx 32,0$	NO_2, NO_3
N_2O_3	ТВ—			
NO_3	Ж—Г	-102	$\approx 4,0$	NO_2, NO
N_2O_2	Г			NO, NO_2
C_3P	ТВ		>30	CP, C
PNO	ТВ		$\sim 200-300$	P_2, N_2
C_3N_2O	Ж—Г	~ 0	>100	P_4O_{10}, PN
C_2N_2O	Ж—Г	~ 0	>100	NO_2
CN_2O_2	Ж—Г	~ 0	>100	NO_2
CN_2O_2	Ж—Г	~ 0	>100	NO_2
CN_4O_8	Ж—Г	~ 0	>100	NO_2
$PO(NCO)_3$	Ж—Г	~ 0	>100	CO_2, P_4O_{10}, NO_2
$P(NCO)_3$	Ж—Г	~ 0	>100	CO_2, P_4O_{10}, NO_2
$P_{12}O_{24}N_3$	Ж—Г	~ 0	>0	P_4O_{10}, NO_2
$N_3O_{34}P_{12}$	Ж—Г	~ 0	>0	P_4O_{10}, NO_2

Примечание. Ж — жидкость; Г — газ; Тв — твердое вещество.

характер кривых практически не отличается от полученных нами ранее при расчете системы N_2-P .

В интервале температур 1000—4000°K в системе присутствуют в значительных количествах только фосфор, азот, монооксид углерода и моноксид фосфора. Моноксид фосфора образуется в интервале температур 1000—3400°K. Дальнейшее повышение температуры приводит к его разложению. Максимальная концентрация моноксида фосфора составляет около 7,5 об.%. Концентрация многоатомных оксидов фосфора и азота во всем исследуемом температурном интервале ничтожно мала.

С повышением температуры концентрация оксидов фосфора в газе уменьшается, а степень окисления азота увеличивается.

При температуре выше 4000°K в газовой фазе, наряду с атомарными P, N, O, C появляются в заметных количествах моноксид и моноксид фосфора, а также циан. Резкое увеличение концентраций этих веществ объясняется усиленной диссоциацией молекул.

На рис. IV.7 показана зависимость содержания нитрида фосфора в газовой фазе от соотношения $N_2:P$ и общего давления в системе при соотношении $CO:P=2,5$. С увеличением количества азота в исходной смеси повышается содержание моноксида фосфора в газовой фазе, но до некоторого предела.

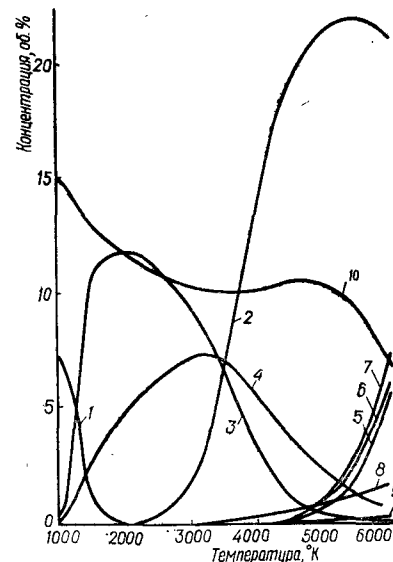
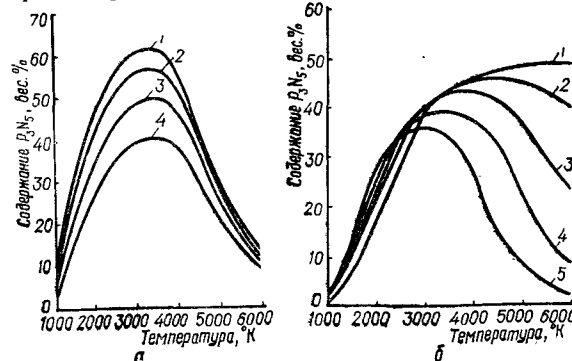


Рис. IV. 6. Квазиравновесный состав системы P—N—CO.

1 — P_4 , 2 — P, 3 — P_2 , 4 — PN, 5 — O, 6 — C, 7 — N, 8 — PO, 9 — CN, 10 — N_2 .

Рис. IV. 7. Влияние концентрации азота (а) и общего давления в системе (б) на содержание P_3N_5 в твердом продукте:

а — $Q=4$ моль/моль (1), $Q=3$ (2), $Q=2$ (3), $Q=1$ (4); б — $P=1000,0$ атм (1); $P=100,0$ (2); $P=10,0$ (3); $P=1,0$ (4); $P=0,1$ (5).

При соотношении $N_2:P=4$ концентрация PN уменьшается вследствие разбавления смеси азотом. Повышение давления от 0,1 до 100 *атм* приводит к сдвигу максимума выхода моноксида фосфора в сторону высоких температур и к увеличению абсолютного значения концентрации PN.

Расчет, выполненный для соотношений $CO:P$, равных 1,25 и 4,0 показал, что с увеличением парциального давления монооксида углерода в исходной смеси газов максимально возможная концентрация моноксида фосфора уменьшается от 18 до 7,5%. В табл. IV. 7. представлена степень конверсии фосфора в моноксид.

Таблица IV. 7

Степень конверсии фосфора в моноксид

Температура, °K	1000	2000	3000	4000	5000	6000
0	1,060	31,450	47,040	38,890	18,510	7,417
1,25	1,099	32,320	46,620	36,848	15,785	5,998
2,5	1,185	32,330	46,317	34,870	14,095	5,199
4,0	1,424	32,320	45,990	34,940	13,585	4,947

Для определения минимально возможных энергозатрат на получение 1 кг нитрида фосфора и оптимальных условий синтеза нитрида фосфора в присутствии монооксида углерода использован ранее описанный метод оптимального планирования эксперимента. Величина дисперсии для параметра оптимизации в этом случае принимается равной $S^2 = 0,001$, что соответствует ошибке в определении энергозатрат при 5%-ном уровне значимости $\Delta Y = \pm 0,098$ *квт·ч/кг* нитрида фосфора. Основные уровни и интервалы варьирования независимых факторов приведены в табл. IV. 8.

Энергозатраты, вычисленные для каждого опыта, приведены в табл. IV. 9.

Уравнение регрессии, адекватно описывающее поверхность отклика, имеет вид:

$$\hat{Y} = 5,6242 - 0,03716X_1 - 0,05819X_2 + 0,01286X_3 + 0,0384X_1X_2 - 0,001075X_2X_3 + 0,0133X_1^2 + 0,0834X_2^2 + 0,01760X_3^2.$$

Таблица IV. 8

Уровни и интервалы варьирования независимых факторов для соотношения $CO:P=2,5$

Единицы измерения	Код	X_1	X_2	X_3
		Температура, °K	Соотношение, Q моль/моль	Давление, <i>атм</i>
Основной уровень	0	2000	4	1
Интервал варьирования				
Верхний уровень	+1	2200	5	1,5
Нижний уровень	-1	1800	3	0,5
Звездное плечо:				
максимальное	+1,682	2336	5,682	1,841
минимальное	-1,682	1664	2,318	0,159

Таблица IV. 9

Результаты расчетов энергозатрат

Номер опыта	Y	Номер опыта	Y
1	5,7524	8	5,8478
2	5,7080	9	5,5402
3	5,7997	10	5,7500
4	5,8616	11	5,6770
5	5,7220	12	5,9694
6	5,6964	13	5,6349
7	5,7127	14	5,6392

В приведенном уравнении нет слагаемого, учитывающего парное взаимодействие переменных X , X_3 , для которого $t_{\text{опт}} \ll t_{\text{макс}}$.

Анализ полученного уравнения на оптимум показал, что минимально возможные энергозатраты на получение 1 кг нитрида фосфора составляют 5,48 *квт·ч* при температуре 2260°K, соотношении $N_2:P=4,04$ и $P=0,82$ *атм*. Концентрация моноксида фосфора для этих условий процесса составляет 5,6%, что на 2% ниже равновесной концентрации. Разбавление смеси монооксидом углерода до соотношения $CO:P=4$ приводит к увеличению минимума энергозатрат до 7,07 *квт·ч/кг* PN и снижению концентрации моноксида фосфора в газовой фазе до 5 об. %.

Экспериментальное исследование основных закономерностей синтеза нитри-

да фосфора. Значительная часть исследований по определению влияния основных параметров синтеза (температуры, времени контактирования и соотношения реагирующих компонентов) на содержание связанного азота в продукте была проведена на смесях газов, содержащих в основном азот. Концентрация паров фосфора не превышала 1—2 об. %. Преимущества экспериментов на разбавленной смеси заключается в том, что мгновенно полностью перемешиваются реагенты и устанавливается температурное равновесие; в дальнейшем температура в зоне реакции определяется температурой плазменной струи. Потерь тепла на нагрев поступающего пара фосфора практически нет. Тепло химических реакций также не влияет на температуру плазменной струи.

Допускаются значительные пульсации в подаче фосфора, так как при соотношении $N_2 : P > 20$ концентрация связанного азота в продукте практически не изменяется с изменением параметра Q . Особенно это характерно для $T > 3000^\circ K$. Схема экспериментальной установки представлена на рис. IV.8.

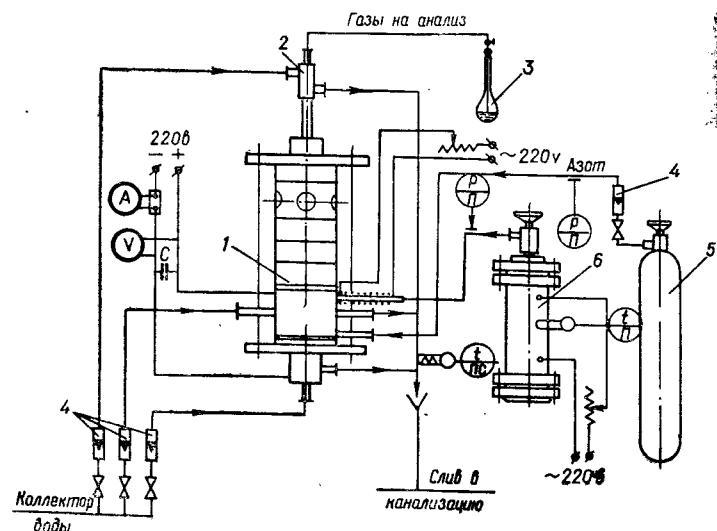


Рис. IV. 8. Схема экспериментальной установки:

1 — плазменный реактор; 2 — проботборник; 3 — колба Кельдаля; 4 — ротаметры; 5 — баллон с азотом; 6 — испаритель фосфора.

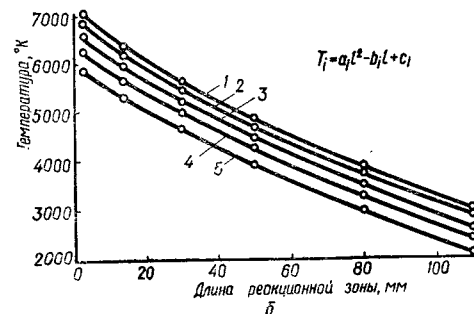
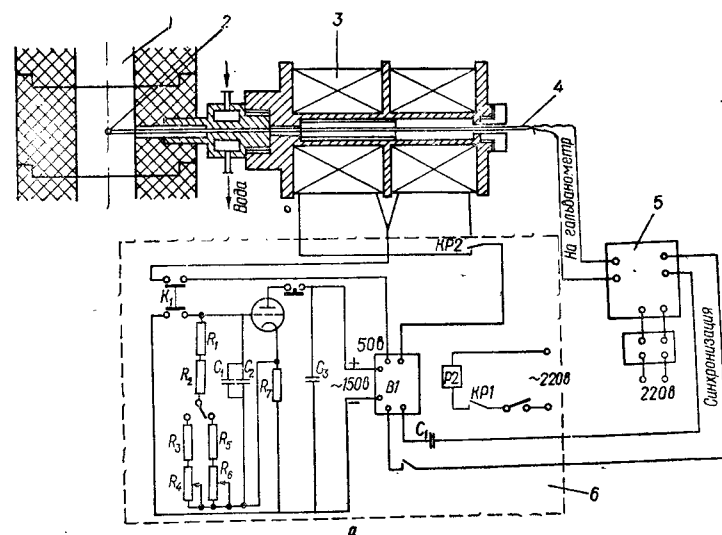


Рис. IV. 9. Схема измерения температуры в зоне реакции (а):

1 — реакционная зона; 2 — спай термопары; 3 — магнитная катушка; 4 — железный кожух; 5 — осциллограф Н700; 6 — реле времени. Зависимость распределения температуры плазменной струи от длины реакционной зоны для различных значений W (б): $W = 5$ (1); 4 (2); 3 (3); 2 (4); 1 (5) кал·ч/м³N₂.

Измерения температуры в зоне реакции (рис. IV. 9, а) проводились по оси зоны реакции на различном расстоянии l спая термопары от места ввода паров фосфора: $l = 3, 7, 14, 30, 50, 110$ мм при различных значениях удельной энтальпии W азотной плазмы. В каждой точке было проведено не менее 5 параллельных измерений, результаты которых представлены на рис. IV. 9, б, где показана зависимость

распределения температуры плазменной струи от длины реакционного канала для различных значений W . Полученные температурные кривые хорошо аппроксимируются квадратным уравнением вида:

$$T_i = a_i l^2 - b_i l + c_i, \quad (IV.16)$$

где l — расстояние по оси плазменной струи; a_i , b_i , c_i — коэффициенты, зависящие от энтальпии плазменной струи.

Коэффициенты приведены в табл. IV. 10.

Таблица IV. 10

Значения коэффициентов полинома

Удельная энтальпия W , квт·ч/м ³	Коэффициенты	a_i	b_i	c_i
1		0,1215	48,7639	6031,396
2		0,1289	50,3159	6400,905
3		0,1597	54,6235	6731,059
4		0,1652	55,4406	7006,744
5		0,1720	57,1927	7214,409

Среднеквадратичная ошибка аппроксимации составляет $\pm 20^\circ\text{K}$. Градиент температуры в указанном на рисунке диапазоне значений l составляет около 40 град/мм. Экспериментальные кривые распределения температуры по оси реакционного канала можно представить в координатах температура — время. Время рассчитывалось по формуле:

$$t = \frac{l}{V}, \quad (IV.17)$$

где V — линейная скорость течения смеси газов, м/сек; l — длина реакционного канала, мм.

В свою очередь линейную скорость смеси газов можно выразить через объемный расход газа, который является функцией температуры

$$V = \frac{V_0 T}{T_0 F}. \quad (IV.18)$$

Здесь V_0 — объемный расход газа при нормальных условиях, м³/ч; T_0 — начальная температура смеси газов, град; F — площадь поперечного сечения реакционного канала, м²; T — температура смеси газов, °K.

Подставив значение линейной скорости в уравнение (IV. 17) и учитывая, что температура газа есть функция длины реакционного канала

$$T = f(l) = a_i l^2 - b_i l + c_i, \quad (IV.19)$$

получим уравнение, связывающее время реакции с длиной реакционного канала:

$$dt = \frac{T_0 F d l}{V_0 (a_i l^2 - b_i l + c_i)}. \quad (IV.20)$$

Решая уравнение (IV. 20) относительно dl , получаем окончательное уравнение для расчета времени химической реакции:

$$t = \frac{T_0 F}{V_0} \int_{l_1}^{l_2} \frac{dl}{a_i l^2 - b_i l + c_i}. \quad (IV.21)$$

Интеграл является табличным [11, 12], поэтому расчеты по приведенному выше уравнению не вызывают особых затруднений. Результаты расчетов в виде графических зависимостей представлены на рис. IV.10. Полученные кривые были аппроксимированы на ЭЦВМ «Мир-2» по стандартной библиотечной программе, реализующей метод наименьших квадратов.

Значения коэффициентов полинома, описывающего

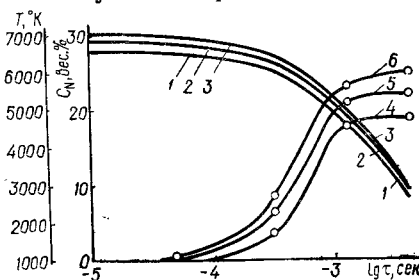


Рис. IV. 10. Влияние температуры и времени контактирования реагентов на содержание связанного азота в продукте.
 $W=3$ квт·ч/м³N₂ (1, 4); $W=4$ (2, 5), $W=5$ (3, 6).

Таблица IV. 11

Значения коэффициентов полинома

Удельная энтальпия W квт·ч/м ³	Коэффициенты	a_i	b_i	c_i
1		218775517,7	1638020,28	5980,787
2		251287825,0	1774903,99	6315,934
3		336245030,0	2065237,38	6645,069
4		377674415,5	2206682,52	6925,320
5		354446600,1	2467140,50	7202,410

эти кривые, приведены в табл. IV.11. Среднеквадратическая ошибка аппроксимации составляет $\pm 30^\circ\text{K}$.

Уменьшить ошибку аппроксимации нельзя, так как увеличение степени полинома приводит к вырождению матрицы при расчете коэффициента, что объясняется характером кривых.

Уравнения, описывающие закон распределения температуры по оси зоны реакции, будут использованы нами при расчете кинетики синтеза монокрида фосфора.

Влияние удельной энтальпии W плазменного потока на выход продукта. Этот параметр исследован для широкого диапазона изменения объемной скорости. Режим работы установки и результаты расчетов материальных и тепловых балансов представлены в табл. IV.12.

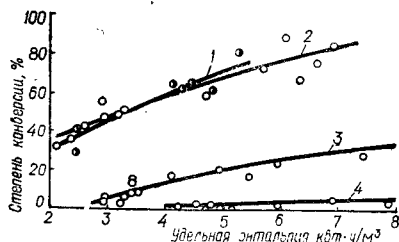


Рис. IV. 11. Влияние объемной скорости газа ω и удельной энтальпии плазмы W на степень конверсии α фосфора в нитрид фосфора.

$\omega = 5,5 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ (1); $\omega = (0,9 \div 1,0) \cdot 10^5$ (2);
 $\omega = 4 \cdot 10^5$ (3); $\omega = 7 \cdot 10^5$ (4).

В данной серии опытов подача фосфора составляла около $0,14 \text{ г/мин}$ в пересчете на P_2 , что позволило вести синтез в высокоэнтальпийном потоке плазмы. С увеличением удельной энергии азотной плазмы увеличивается содержание связанного азота в продукте и по-

Таблица IV. 12

Режим работы установки и результаты расчета материальных и тепловых балансов ($Q \approx 100 \text{ моль/моль}$; $P = 1 \text{ атм}$)

Напряжение, в	Сила тока, а	Мощность, квт	к.п.д.	Подача азота, м³/ч	Удельная энергия плазмы, квт·ч/м³	Начальная температура плазменной струи, °K	Содержание связанного азота в продукте, %	Концентрация P-N в газовой фазе, об. %
---------------	--------------	---------------	--------	--------------------	-----------------------------------	--	---	--

Объемная скорость $5,5 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$

52,0	140	7,28	0,133	0,379	2,56	5320	11,32	0,443
55,6	195	10,84	0,210	0,429	5,30	6350	27,30	1,159
57,0	175	9,97	0,204	0,450	4,87	6250	22,07	0,833

Объемная скорость $(0,9 \div 1) \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$

54,0	120	6,48	0,154	0,429	2,32	5100	12,60	0,443
58,0	200	11,60	0,139	0,700	2,47	5250	14,10	0,309
64,0	110	7,04	0,390	0,429	6,40	6600	23,00	0,921
58,0	190	11,02	0,272	0,430	6,98	6720	27,80	0,187
62,0	160	9,92	0,305	0,496	6,10	6550	29,50	0,118

Объемная скорость $4 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$

110,0	185	20,35	0,547	3,375	3,29	5700	1,51	0,0059
100,0	195	19,50	0,611	3,370	3,53	5850	4,30	0,0175
54,0	218	11,77	0,310	0,430	8,47	7000	14,90	0,537
60,0	135	8,10	0,307	0,416	5,98	6300	10,60	0,375
56,0	210	11,76	0,248	0,386	7,50	6750	11,45	0,441

Объемная скорость $(6 \div 8) \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}$

46,0	124	5,70	0,328	0,377	4,95	6250	0,44	0,0154
52,0	200	10,40	0,351	0,390	9,45	7200	2,20	0,0760
52,0	220	11,44	0,312	0,412	8,65	7050	4,90	0,1649
52,0	180	9,36	0,344	0,396	7,90	6900	1,50	0,0506

вышается степень конверсии фосфора в нитрид фосфора. На рис. IV.11 приведена графическая зависимость степени конверсии фосфора α от удельной энтальпии азотной плазмы для различных объемных скоростей ω газового потока. Для данного соотношения реагирующих компонентов достигается практически полное превращение подаваемого фосфора в нитрид. При объемной скорости большей $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, выход продукта и степень конверсии фосфора не зависят от длительности процесса. В этом режиме система приближается к химическому равновесию, а результаты эксперимента могут быть сопоставлены с термодинамическим расчетом равновесного состава.

При малом времени контактирования и большой объемной скорости газового потока, даже при значительном увеличении энтальпии азотной плазмы, не удается получить продукт, содержащий более 1—3 вес. % связанного азота (степень конверсии фосфора низкая и, как видно из графика, не превышает 9 вес. %). Это объясняется тем, что температура в зоне реакции намного превышает температуру наибольшей термической стабильности образующегося моонитрида фосфора. Скорость разложения моонитрида фосфора преобладает над скоростью синтеза — образующийся в ходе химической реакции нитрид фосфора разлагается, чем обусловлено низкое содержание нитрида фосфора в конденсированном продукте.

С увеличением времени контактирования реагентов и снижением температуры в реакционном канале концентрация моонитрида фосфора в газовой фазе повышается.

Необходимо отметить, что уменьшение объемной скорости от $5 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ до $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ приводит к резкому повышению концентрации моонитрида фосфора и степени конверсии в нужный продукт. Как указывалось ранее, дальнейшее уменьшение объемной скорости практически не изменяет содержания связанного азота в твердом продукте.

Экспериментально установлено, что для условий эксперимента объемная скорость $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ и соответствующее ей время контактирования 10^{-3} сек являются достаточными, чтобы установилось химическое равновесие в реакторе.

Исследование влияния соотношения $N_2 : P$ на содержание связанного азота в продукте. Анализ результатов термодинамического расчета системы $N_2 - P$ показывает, что по мере приближения параметра к стехиометрическому соотношению следует ожидать уменьшения степени конверсии фосфора в нитрид фосфора и содержания связанного азота в продукте. Для выяснения этого вопроса изучалось влияние соотношения реагирующих компонентов на синтез нитрида фосфора.

Исследования проводились с использованием азотной и аргоновой плазм. В последнем случае азот подмешивался в поток аргона до ввода в плазмотрон.

Это обеспечивало полное перемешивание газа. Использование аргона в качестве плазмообразующего газа позволило снизить соотношение между азотом и фосфором приблизительно до 1.

На рис. IV. 11 приведены зависимости степени превращения фосфора в нитрид фосфора от удельной энтальпии плазмы при различном соотношении реагентов.

Соотношению $N : P \approx 1$ отвечает наименьшее содержание связанного азота в твердом продукте и самое низкое (для данной серии экспериментов) превращение фосфора в нитрид ($\approx 2\%$). Увеличение энтальпии смеси почти в 4 раза незначительно интенсифицирует синтез. Низкая концентрация моонитрида фосфора в газовой фазе объясняется большим разбавлением смеси газов. Увеличение концентрации азота в исходной смеси газов способствует повышению содержания связанного азота в твердом продукте до 7,4 вес. %, что отвечает содержанию нитрида фосфора в продукте 17,2 вес. %. Степень конверсии фосфора в нужный продукт при этом возрастает до 16%. Концентрация моонитрида фосфора в газовой фазе достигает 2,7 об. %, что вполне соответствует теоретически рассчитанному для данного соотношения реагентов. Многократное разбавление смеси азотом ($Q \approx 100$) позволило для данного времени контактирования получить продукт, содержащий до 13—15 вес. % связанного азота, что в пересчете на пентанитрид фосфора составляет около 32—37 вес. %. Степень конверсии фосфора при этом достигает 40%, время установления химического равновесия — минимальное.

Очевидно, время установления равновесной концентрации зависит от двух факторов — температуры процесса и концентрации азота в газе. Чем выше концентрация азота в исходной смеси, тем меньше время достижения равновесия; чем выше температура при равновесии, тем больше выход нитрида фосфора. Скорость снижения температуры по оси реакционной камеры одинакова; следовательно, соотношению $P : N = 1$ соответствует минимальная температура в момент установления химического равновесия и поэтому выход продукта минимален. Наоборот, многократному разбавлению смеси соответствует самая высокая

равновесная температура и, следовательно, наибольший выход нитрида фосфора.

Результаты экспериментов по изучению влияния степени разбавления исходной смеси газов азотом согласуются с термодинамическим расчетом.

Исследование процесса закалки нитрида фосфора. Были исследованы два вида закалки: азотно-водяная и на холодной металлической поверхности. Для экспериментов по азотно-водяной закалке требовалось некоторое переустройство технологической схемы, описанной ранее. Объемная скорость соответствовала приблизительно $1 \cdot 10^5$ ч⁻¹. Для закалки использовалась дистиллированная вода, которая впрыскивалась через восемь радиально расположенных форсунок. В качестве распыляющего газа использовался азот повышенной степени чистоты. Опыты проводились при фиксированном значении соотношения реагирующих компонентов и постоянной подаче азотно-водяной смеси на закалку. Расход азота на закалку составлял $1,6 \div 1,7$ м³/ч, воды — 0,16 л/мин.

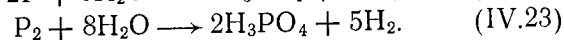
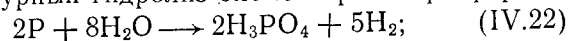
Послезакалочная температура контролировалась платинородий-платиновой термопарой и регистрировалась самопишущим потенциометром (класс точности — 0,5). Термопара устанавливалась после зоны впрыскивания азотно-водяной смеси. Для всех серий опытов послезакалочная температура была постоянной, равной 230—260°C. С этой температурой реакционные газы поступали в мерный сосуд, заполненный дистиллированной водой и, пройдя очистное устройство, выбрасывались в атмосферу. Подача фосфора составляла приблизительно 0,14 г/мин. Содержимое мерного сосуда анализировалось на азот и фосфор. Расчеты показывают, что достигнутая в экспериментах скорость охлаждения газов находится в пределах $(5 \div 7) \cdot 10^6$ град/ч, что вполне достаточно для эффективной закалки продуктов плазмохимического синтеза.

Режим работы установки и результаты обработки экспериментов приведены в табл. IV. 12.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что с увеличением удельной энтальпии азотной плазмы концентрация аммиака в растворе увеличивается. Ранее было показано, что с повышением энтальпии

смеси газов увеличивается концентрация моонитрида фосфора в газовой фазе.

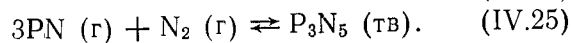
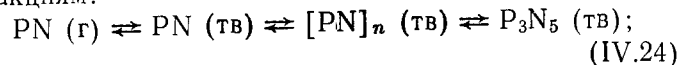
В сборнике конденсата твердого нитрида фосфора не обнаружено. Соотношение ионов $\text{PO}_4^{3-} - \text{NH}_4^+$ в фильтрате намного превышает необходимое соотношение для образования аммофоса. Наличие водорода в газах после закалки, содержание которого достигает 10 об. %, свидетельствует о том, что помимо гидролиза образующегося нитрида фосфора, наблюдается высокотемпературный гидролиз элементарного фосфора:



Этим и объясняется повышенное содержание ионов PO_4^{3-} в растворе.

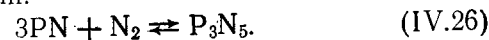
Исследования показали, что при применении азотно-водяной закалки невозможно выделить нитрид фосфора из реакционных газов вследствие его полного гидролиза. Это и является одним из методов переработки нитрида фосфора в минеральное удобрение — аммофос. Дальнейшие исследования проводились с закалкой нитрида фосфора на медной поверхности, интенсивно охлаждаемой водой. На этой поверхности осаждался слой нитрида фосфора. В зависимости от условий эксперимента были получены нитриды фосфора переменного состава $(\text{PN})_n$ до P_3N_5 , обладающего кристаллической решеткой. Цвет нитрида фосфора изменялся от белого до коричневого.

Образование пентанитрида фосфора из моонитрида, синтезированного в плазме, возможно по двум реакциям:



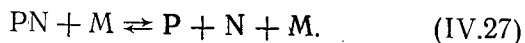
Мы предполагаем совместное протекание этих реакций при конденсации нитрида фосфора, причем холодная поверхность необходима для первичной конденсации и осаждения моонитрида фосфора.

При закалке образуется кристаллический нитрид фосфора, что объясняется возможностью протекания вторичной реакции:

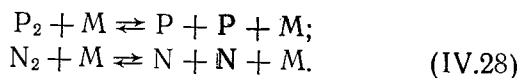


Кинетические закономерности синтеза нитрида фосфора в плазме. При изучении кинетики синтеза моонитрида фосфора в азотной плазме было рассмотрено четыре возможных механизма.

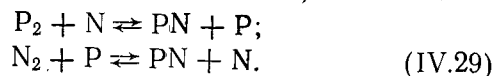
1. Моонитрид фосфора синтезируется только за счет реакции взаимодействия атомарных азота и фосфора, концентрация которых в области изучаемых температур значительна:



Одновременно протекают реакции распада и ассоциации азота и фосфора:

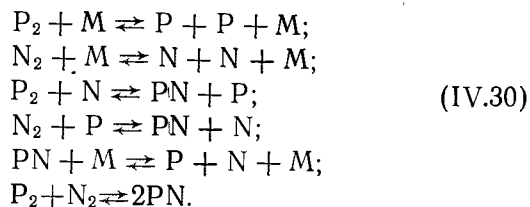


2. Синтез осуществляется за счет объемных реакций (цепной неразветвленный механизм):

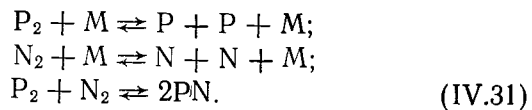


Реакции распада и рекомбинации атомарных азота и фосфора не учитываются, так как скорость и равновесие реакции образования PN зависят исключительно от температуры и начальных концентраций азота и фосфора.

3. Общий механизм протекания всех возможных реакций:



4. Предполагается, что моонитрид фосфора может образовываться за счет реакции взаимодействия исходных молекул азота и фосфора:



Для каждого из предложенных механизмов составлялась система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих скорость изменения концентрации реагирующих веществ во времени. Условия неизотермичности в реальном реакторе учитывались введением в общую систему дифференциальных уравнений закона распределения температуры по длине реакционной зоны (см. стр. 146).

Составление кинетических уравнений. В газовой фазе предполагается наличие следующих компонентов: P, P₂, N, N₂, PN, M, число молей которых обозначено соответственно через n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , n_6 , M — третья, участвующая в тримолекулярной реакции частица, роль которой может выполнять любой из вышеприведенных компонентов. Поэтому $n_6 = \sum n_i$.

Для сокращения числа дифференциальных кинетических уравнений и времени машинного счета число молей атомарных азота и фосфора определялось по уравнениям материального баланса по азоту и фосфору.

Материальный баланс по азоту:

$$\begin{aligned} n_4^0 + 0,5n_3^0 &= n_4 + 0,5n_3 + 0,5n_5; \\ N = n_3 &= 2n_4^0 + n_3^0 - 2n_4 - n_5. \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

Материальный баланс по фосфору:

$$\begin{aligned} n_2^0 &= n_2 + 0,5n_1 + 0,5n_5; \\ P = n_1 &= 2n_2^0 - 2n_2 - n_5. \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

Суммарное число молей компонентов определяет из уравнения:

$$\sum n_i = 2n_4^0 + n_3^0 + 2n_2^0 - n_2 - n_4 - n_5. \quad (\text{IV.34})$$

Процентное содержание компонентов в газовой фазе определяется из выражения:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (\text{IV.35})$$

где n_i — число молей i -го компонента в газовой фазе.

Выражение скорости химической реакции для условия неизотермичности и изменяющегося объема газа записывается в виде [6, 7]:

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i(T) \left(\frac{1}{V} \right)^{q-1} \prod (n_i)^i, \quad (\text{IV.36})$$

где V — объем газовой смеси; $K_i(T)$ — константа скорости химической реакции; q — порядок реакции; $\prod (n_i)^i$ — произведение числа молей компонентов.

Из уравнения состояния газа имеем:

$$Pv = \sum n_i RT, \quad (\text{IV.37})$$

откуда

$$\frac{1}{v} = \frac{P}{\sum n_i RT}. \quad (\text{IV.38})$$

После подстановки в уравнение скорости химической реакции выражения для объема газовой смеси получим:

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i(T) \left(\frac{P}{\sum n_i RT} \right)^{q-1} \prod (n_i)^i. \quad (\text{IV.39})$$

Давление газа можно считать равным атмосферному, учитывая малый перепад давления в струе газа на входе и выходе из реактора.

Полученные системы дифференциальных уравнений решались на ЭЦВМ «Минск-22» обычными методами численного интегрирования с автоматическим выбором шага и относительной точностью счета 10^{-4} .

В кинетическом расчете приняты следующие допущения.

1. Течение газа является стационарным и одномерным вдоль полуограниченной прямой ($0 \leq l \leq \infty$).

2. Внешние возмущения и излучение не рассматриваются.

3. Предполагается мгновенное перемешивание реагирующих компонентов и равномерное распределение

концентраций последних по сечению реакционного канала.

4. В точке $l = 0$ имеется определенный состав смеси газов, определяемый начальными концентрациями всех реагирующих веществ, начальной температурой и давлением.

5. Установление температурного равновесия между смешивающимися реагентами (фосфором и азотной плазмой) происходит мгновенно, поэтому начальная температура смеси газов для условия многократного разбавления определяется удельной энтальпией азотной плазмы, полученной в эксперименте.

6. В расчете учтены реакции атомов только в объеме газовой фазы, так как при атмосферном давлении объемная рекомбинация в значительной мере преобладает над рекомбинацией на стенке, а свободная длина пробега атомов и молекул намного меньше геометрических размеров реактора. Конденсация монокристалла фосфора возможна лишь при температуре ниже $1300-1400^\circ\text{K}$.

К кинетическому расчету предъявляются такие общие контрольные требования: соблюдение балансовых уравнений по азоту и фосфору; энергии активации любой химической реакции не может превышать энергию разрыва связей реагирующих молекул; концентрации компонентов реагирующей смеси газов не могут принимать отрицательных значений; варьируемые значения констант скоростей химических реакций не могут резко отличаться от общепринятых для данного класса реакций.

Согласно частным контрольным требованиям при расчете по цепному механизму концентрация монокристалла фосфора в газовой фазе не может превышать равновесных концентраций, так как химическая энергия активных центров при таких цепях не может быть использована для получения новых количеств продукта. По достижении концентрации нужного продукта, соответствующей термодинамически возможной, скорость синтеза становится равной нулю.

Расчеты по предлагаемым механизмам были произведены с начальными условиями, соответствующими условию проведения эксперимента для удельной энтальпии азотной плазмы, равной $4 \text{ квт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$, и соотно-

шения реагентов в исходной смеси газов $Q = 100$. Для удобства сравнения результатов кинетического расчета с экспериментальными данными концентрация монокрида фосфора в газовой фазе пересчитывалась на содержание связанного азота в твердом продукте:

$$\Sigma G_i = n_P M_P + n_{P_2} M_{P_2} + n_{PN} M_{PN}; \quad (IV.40)$$

в свою очередь

$$C_N = \frac{n_{PN} 14}{\Sigma G_i} \cdot 100 \text{ вес. \%}, \quad (IV.41)$$

где n_i — число молей i -го компонента; M_i — молекулярная масса i -го компонента; C_N — содержание связанного азота в твердом продукте.

По предполагаемым механизмам синтеза нитрида фосфора нами были проведены подробные кинетические расчеты, анализ которых показал, что для механизмов 2, 3 и 4 не удастся подобрать значений констант скоростей реакций, обеспечивающих попадание рассчитанных значений концентраций связанного азота в пределы разброса экспериментальных данных (как по величине абсолютных концентраций нужного продукта, так и по времени синтеза).

Совершенно иная картина распределения концентраций связанного азота в продукте получается при расчете кинетики синтеза по атомарному механизму. Мы получаем удовлетворительное совпадение кинетических кривых, в пределах разброса экспериментальных данных как по абсолютной концентрации нужного продукта, так и по времени установления химического равновесия.

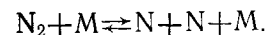
Варьирование значений констант скоростей реакций распада исходных реагентов и обратных им реакций рекомбинации показало (рис. IV.12), что реакция



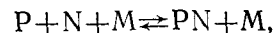
не влияет на кинетику синтеза монокрида фосфора при всех возможных значениях константы скорости реакции, а только изменяет концентрацию атомарного и молекулярного фосфора во времени, причем при увеличении скорости диссоциации исходных молекул фос-

фора полная диссоциация заканчивается за время 10^{-7} сек. Наоборот, уменьшение численного значения константы скорости реакции распада молекул фосфора приводит к тому, что время полной диссоциации увеличивается на два порядка. Это связано с большой скоростью распада молекул фосфора с образованием атомарных частиц и сохранением постоянства концентрации атомарного фосфора во всем интервале синтеза монокрида фосфора.

Необходимо отметить, что величина концентрации связанного азота очень чувствительна к изменению значений константы скорости распада молекул азота по реакции:



Пропорционально изменению константы скорости реакции диссоциации азота изменяется содержание связанного азота в продукте. Скорость синтеза нитрида фосфора, а следовательно, и содержание связанного азота в продукте будет определяться исключительно константой скорости реакции:



описываемой уравнением (с учетом скорректированного значения константы скорости)

$$K = 1,25 \cdot 10^9, \quad (IV.43)$$

и обратной реакции:

$$K = 10^{10,14} \cdot T^{0,5} \exp(-160000 \pm 4000/T). \quad (IV.44)$$

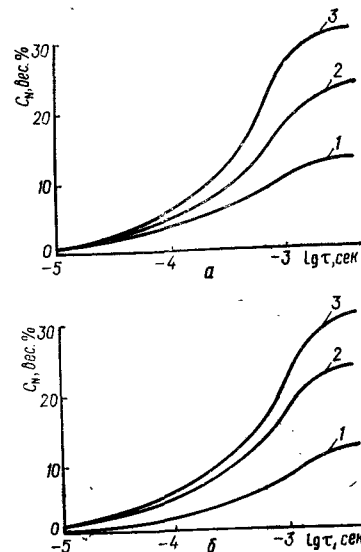


Рис. IV. 12. Влияние констант скоростей K реакций $P_2 + M \rightleftharpoons P + P + M$; $N_2 + M \rightleftharpoons N + N + M$ (а) и $P + N + M \rightleftharpoons PN + M$ (б) на содержание связанного азота в продукте (механизм 3): а — K_1 , $10 \cdot K_3$ (1), $10 \cdot K_1$, $K_1/10$, K_3 (2), $10 \cdot K_3$, K_1 (3); б — $K_3/5$ (1), K_1 (2), $5 \cdot K_1$ (3).

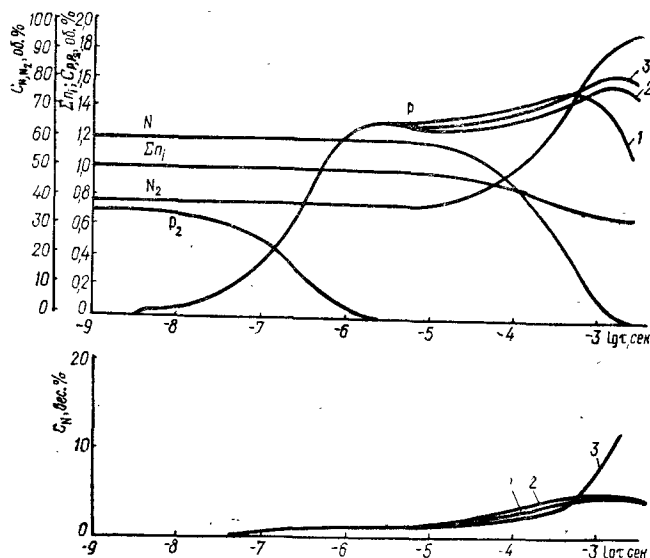


Рис. IV. 13. Влияние константы скорости K реакции $P+N+M \rightleftharpoons PN+M$ на содержание связанного азота в продукте и концентрацию компонентов газовой смеси C (механизм № 4):

1 — $K_7/10$, K_7 ; 2 — $10 \cdot K_7$; 3 — $100 \cdot K_7$.

На рис. IV. 13 показана зависимость содержания связанного азота в продукте от соотношения $N:P$. Из рисунка видно, что пятикратное увеличение константы скорости реакции приводит к полуторакратному увеличению содержания азота в продукте.

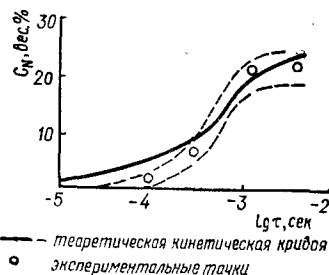


Рис. IV. 14. Сопоставление расчетной и экспериментальной кинетической кривой.
 $W=4$ кат.ч/м²N₂; $Q=100$ моль/моль.

На рис. IV.14 дано сопоставление расчетных и экспериментальных значений выхода связанного азота во времени, определенных по атомарному механизму реакции.

Подытоживая результаты кинетических расчетов, можно сказать, что механизм синтеза нитрида фосфора из атомарных

азота и фосфора наиболее достоверно описывает результаты экспериментов и поэтому принят в качестве определяющего в кинетике синтеза нитрида фосфора в азотной плазме.

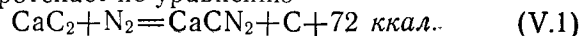
Список литературы

1. Везер В.ан. Фосфор и его соединения. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Балткаула А. А., Миллер Т. Н.— В сб.: Методы получения, свойства и применение нитридов. К., 1972.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
4. Кондратьев В. Н. Константы скоростей газофазных реакций. Справочник. М., «Наука», 1970.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1969.
6. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1969.
7. Киреев В. А. Курс физической химии. М., «Химия», 1970.
8. Самсонов Г. В. Нитриды. М., «Наука», 1969.
9. Лодзия А. П., Миллер Т. Н., Балткаула А. А. и др. — «Известия АН Латв. ССР», 1970, № 4, с. 327—340.
10. Убеле И. П., Миллер Т. Н.— «Известия АН Латв. ССР», 1973, № 5, с. 540—542.
11. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1969.
12. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М., «Мир», 1971.
13. Краснокутский Ю. И., Федоров В. И., Ганз С. Н., Пархоменко В. Д.— «Журн. прикл. химии», 1974, № 9, с. 1972—1976.
14. Ганз С. Н., Пархоменко В. Д., Федоров В. И.— «Тезисы докладов IX Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений», 1974, т. I. Пермь, с. 144—145.
15. Федоров В. И., Краснокутский Ю. И., Ганз С. Н., Пархоменко В. Д.— «Журн. прикл. химии», 1975, № 1, с. 122—126.
16. Знаменский Н. Н., Шубников А. П. Производство желтого и красного фосфора. М., ОНТИ, 1938.

Глава V

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНАМИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ HCN И (CN)₂, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕ

В настоящее время цианамид кальция (ЦАК) получается методом азотирования карбида кальция в цианамидных печах при 1000—1100°C. Реакция азотирования протекает по уравнению

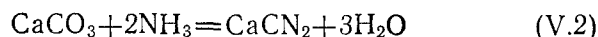


Процесс осуществляется в периодически действующих печах Франко — Каро. Длительность процесса 48—60 ч.

Менее распространены полунепрерывные туннельные, шахтные печи, непрерывные полочные печи Карлсона, реакторы с псевдоожиженным слоем, непрерывные вращающиеся трубчатые печи.

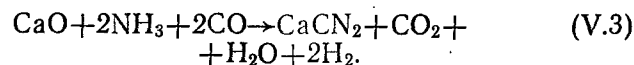
Однако карбидный метод имеет ряд существенных недостатков: высокая энергоемкость, периодичность процесса, низкая производительность труда и низкие экономические показатели, взрыво- и пожароопасность, плохие санитарно-гигиенические условия, низкое содержание азота в готовом продукте (23—24 %).

В связи с отмеченными недостатками возникла необходимость замены карбидного метода на более совершенный. Многие исследователи разрабатывают бескарбидные методы получения цианамид кальция. В 1926 г. Э. Рейтцином [1, 2, 3] был запатентован бескарбидный метод получения цианамид кальция, основанный на взаимодействии аммиака с карбонатом кальция при температуре 600—800°C:



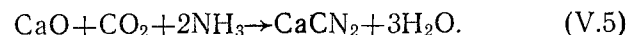
Этот метод был экспериментально проверен в нашей стране М. Г. Габриеловой [4]. Ей удалось получить продукт сероватого цвета с содержанием связанного азота до 18,5% при условиях: температура — 800°C; продолжительность опыта — 2 ч; размер гранул — $2,5 \div 0,3$ мм.

Для интенсификации процесса было предложено получать цианамид кальция взаимодействием смеси газов (аммиака и монооксида углерода) с оксидом кальция:



Е. В. Постников с сотрудниками установили, что при использовании CaCO_3 процесс протекает более интенсивно, чем с оксидом кальция. В этом случае оптимальная температура реакции равна 800—850°C (для оксида кальция 750—800°C); количество аммиака — шестикратное от теоретического.

Дальнейшие исследования проведены А. И. Дедманом и А. И. Оуэном [5, 6, 7], а также З. М. Лейкиным и Р. И. Дайчи [8, 9, 10]; этими авторами выполнены термодинамические расчеты для реакций (V.2) и (V.3), а также для реакций:



Установлено, что наибольшая степень использования аммиака, около 97%, достигается при осуществлении процесса по уравнению (V.3) при температуре 773°K и соотношении $\text{CO} : \text{NH}_3 = 5$.

Рядом авторов [8, 9, 10] была изучена кинетика процесса и выведено эмпирическое уравнение для константы скорости суммарной реакции (V.3):

$$K = \frac{2,303}{\tau} \cdot C_N \lg \frac{C'_N C_N}{C'_N - C_N}, \quad (\text{V.6})$$

где K — константа скорости; τ — время реакции, сек; C_N — содержание азота в продукте в определенный момент времени, моль; C'_N — теоретическое содержание азота в продукте.

На основании этих работ предложена технологическая схема получения «белого» цианамид кальция с последующей переработкой в концентрированный цианамид.

При синтезе ЦАК на основе смеси газов аммиака и оксида углерода или природного газа отходящие газы содержат смесь NH_3 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , HCN , CH_4 и требуют очистки или утилизации. Применение очистки газов связано с установкой дополнительной громоздкой аппаратуры и экономически не оправдано.

Бескарбидные методы обладают также рядом недостатков, из которых главными являются:

продукт содержит до 31 вес. % связанного азота, т. е. только 88 вес. % основного вещества;

степень конверсии аммиака практически не превышает 30—35%, а для некоторых методов она ниже. Потери NH_3 вследствие диссоциации достигают $10 \div 15$ вес. %;

значительное время протекания процесса — 90 мин и более;

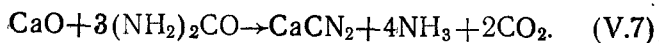
необходимость применения специальных высокоскоростных методов нагрева и охлаждения газообразных реагентов для предотвращения разложения аммиака и углеводов;

отходящие газы содержат смесь NH_3 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , HCN , CH_4 и требуют очистки или утилизации, а выделение из них аммиака в чистом виде экономически нецелесообразно;

высокая себестоимость цианамид кальция, обусловленная низкой степенью конверсии аммиака.

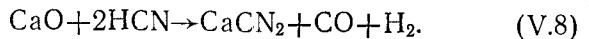
В связи с развитием производства мочевины предложено использовать ее для синтеза цианамид кальция.

Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Несмотря на высокое содержание связанного азота в продукте, до $32 \div 35$ вес.%, метод не лишен недостатков. Двухстадийность, значительная продолжительность, эндотермичность и спекание продукта обуславливают дополнительные требования к аппаратурному оформлению и затрудняют реализацию процесса по непрерывной технологической схеме.

Синтез цианамид кальция на основе цианистого водорода и извести. Метод был запатентован в 1928 г. Н. Каро и А. Франком [3]. В интервале температур $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ взаимодействие оксида кальция с цианистым водородом протекает по суммарному уравнению:



Зависимость константы равновесия этой реакции от температуры характеризуется следующими данными:

Температура, $^\circ\text{K}$	900	1000	1100	1173
$\lg K_p = \frac{p_{\text{HCN}}^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}$	—3,1	—2,5	—2,0	—1,8

Данные обобщены С. А. Сиговым [10] и представлены в виде уравнения:

$$\lg K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{HCN}}^2} = \frac{4 \cdot 430,6}{T} - 1,138 \lg T - 0,9081 \cdot 10^{-3} T + 0,0175 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,0623/T^2 \cdot 10^5 + 2,369. \quad (\text{V.9})$$

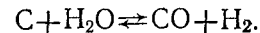
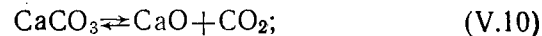
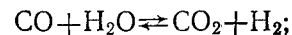
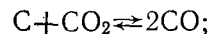
Рассчитанный по уравнению (V.9) равновесный состав газовой фазы, фактически соответствующий экспериментальным данным Н. Н. Франка и Г. М. Хеймана в интервале температур $900\text{—}1170^\circ\text{K}$, приведен в табл. V. 1.

Таблица V. 1

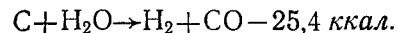
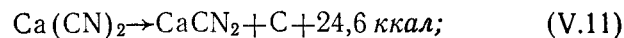
Равновесный состав газовой фазы

Состав газовой фазы	Температура, $^\circ\text{K}$	700	800	900	1000	1100	1170
CO	Парциальное давление компонентов, атм	0,4991	0,4972	0,4925	0,48635	0,4751	0,4559
H_2		0,4991	0,4972	0,4925	0,48635	0,4751	0,4559
HCN		0,0018	0,0056	0,0150	0,0273	0,0498	0,0882

В расчет включены реакции:



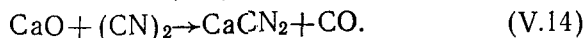
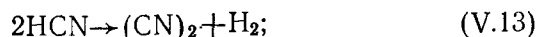
Взаимодействие цианистого водорода с оксидом кальция рассматривается как совокупность реакций:



Уравнение зависимости константы равновесия реакции (V.11) от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCN}}^2} = \frac{5932}{T} - 0,11 \lg T - 0,5 \cdot 10^{-3} T + 0,416 \frac{1}{T^2} \cdot 10^{-5} - 5,073. \quad (\text{V.12})$$

Наряду с цианидной теорией, Н. Н. Франк и Г. М. Хейман высказали предположение о протекании суммарной реакции (V.8) по следующей схеме:



Константа равновесия реакции (V.14) определена Г. М. Хейманом и имеет вид:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{(\text{CN})_2}}{p_{\text{CO}}} = -\frac{32100}{4,57 T} + 0,3. \quad (\text{V.15})$$

Влияние температуры на содержание чистого цианида кальция показано в табл. V. 2.

Таблица V. 2

Влияние температуры на содержание чистого CaCN_2 в продукте реакции $\text{CaO} + (\text{CN})_2$

Температура, °C	575	650	750	850	860	900
Содержание чистого CaCN_2 , вес. %	78,8	82,6	83,5	94,5	94,6	94,5

Экспериментальные исследования процесса, кроме Н. Н. Франка и Г. М. Хеймана, проводили Н. А. Соколов и другие авторы [3, 11, 15], а также П. Е. Казарян [2, 15].

Наилучшими условиями процесса являются: температура 800—900°C; продолжительность взаимодей-

ствия 30—60 мин; избыток HCN (30—50% от стехиометрического).

Краткий обзор получения цианида кальция бескарбидными методами позволяет оценить их преимущества и недостатки.

В табл. V.3 приведено сопоставление теоретических и экспериментальных данных по этим методам.

Очевидно, использование цианистого водорода для синтеза цианида кальция имеет ряд преимуществ как с точки зрения наиболее полного использования исходного сырья, так и количества продукта. Основной причиной, препятствующей развитию метода, является высокая стоимость цианистого водорода. Однако, как показали наши исследования, при внедрении технологии синтеза HCN из природного газа в азотной плазме указанный метод получения ЦАК может конкурировать с карбидным и бескарбидным методами. Токсичность исходного сырья не может служить препятствием для использования цианистого водорода в процессе получения ЦАК, так как проведение его под вакуумом обеспечит соблюдение существующих санитарных норм и правил.

Исследование кинетических закономерностей процесса образования цианида кальция из цианистого водорода и оксида кальция проводилось в дифференциальном реакторе с малыми навесками и тонким слоем твердого вещества, вдоль высоты которого концентрация газообразного реагента изменялась незначительно. Для наблюдения за кинетикой процесса был выбран гравиметрический метод, обеспечивающий безинерционность измерения и позволяющий быстро, а также удобно фиксировать глубину протекания реакции в твердом образце в любой момент времени.

Гравиметрическая установка (рис. V. 1) выполнена в виде двух блоков — реактора 3 с датчиком веса 5 и пульта управления 6 с измерительной схемой и регистрирующими потенциометрами 7 и 8.

Исследуемый образец оксида кальция помещался на кварцевую тарелочку 1, которая подвешивалась на кварцевой нити к датчику веса 5. Тарелочка распола-

Сравнение различных методов получения цианамида кальция

Сырье	Оптимальная температура, °C	Степень превращения реагентов, вес. %	Продолжительность, мин	Максимальное содержание связанного азота, вес. %	Наличие свободного углерода
CaO + NH ₃ + CO	теор. 500	NH ₃ — 97	—	—	—
	эксп. 700—750	NH ₃ — 26	90	30,8	Отсутствует
CaO + NH ₃ + CH ₄	теор. 1000—1100	—	—	—	—
	эксп. 1050	CH ₄ — 80 NH ₃ — 30 CaO — 90	90	31,0	Незначительное
CaO + (NH ₂) ₂ CO	1 стадия 200	30 (в пересчете на аммиак)	120	32,0—35,0	Отсутствует
	2 стадия 700	—	120	—	—
CaO + HCN	теор. 723	HCN — 97,47	—	—	—
	эксп. 800—900	72,5—90,0	60	32,8—35,0	Незначительное
CaCO ₃ + HCN	теор. 723	HCN — 97,4	—	—	—
	эксп. 760—900	HCN — 78,0	120÷180	35,0	Отсутствует

галась по центру кварцевого реактора 3 диаметром 33 мм. Реактор 3 обогревался электропечью 2, подсоединенной через автотрансформатор к сети переменного тока. Температура в зоне реакции измерялась платинородий-платиновой термопарой и регистрировалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ самопишущим потенциометром 8.

Изотермичность пробы достигалась применением малых навесок шихты 0,2—0,5 г. Газ предварительно нагревался до температуры реакции, проходя через нижнюю полость реактора, заполненную дробленым кварцем. В установившемся режиме градиент температуры от стенок реактора к центру не превышал 2°C .

Баллон с жидкой синильной кислотой термостатировался в термостате (на схеме не показано) при температуре 40°C (давление паров HCN — 1,67 атм). Пары HCN через ротаметр 10 подавались в систему, а через ротаметр 9 в качестве разбавителя подавался

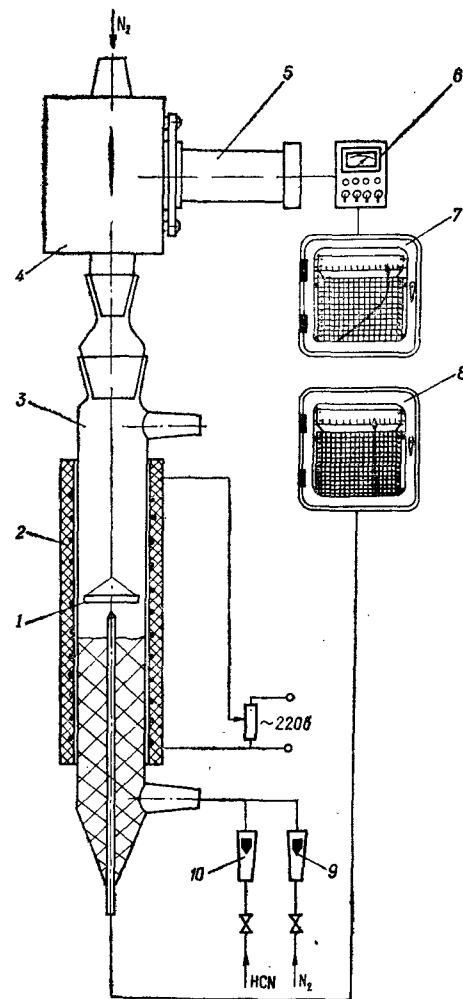


Рис. V. 1. Схема гравиметрической установки.

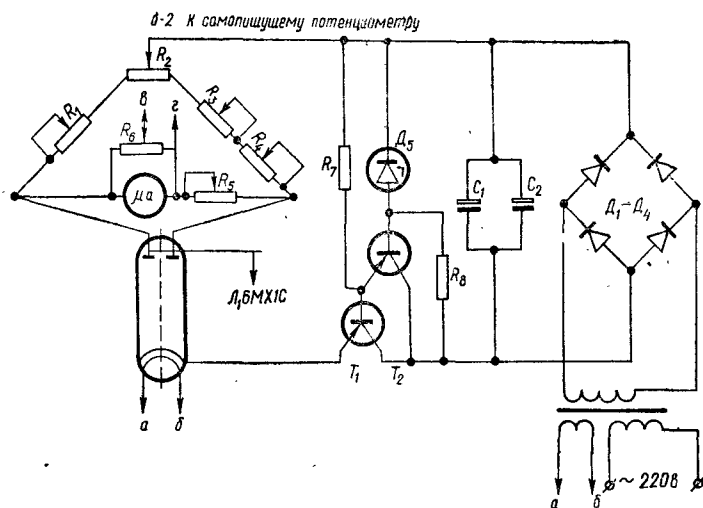


Рис. V. 2. Принципиальная схема электронных весов гравиметрической установки.

азот. Для предотвращения конденсации синильной кислоты все коммуникации от баллона до реактора 3 имели минимальную длину. Ротаметр 10 был установлен непосредственно на баллоне и обогревался циркуляционной водой от термостата. Корпус 4 датчика веса 5 продувался сверху азотом.

Образец взвешивался на электронных весах 6 с непрерывной записью показаний потенциометром 7. Принципиальная измерительная схема электронных весов показана на рис. V. 2. В качестве датчика веса использован двойной диод с подвижными анодами типа 6MXIC (механотрон). Принцип действия схемы заключается в следующем.

Каждый диод лампы Л₁ вместе с сопротивлениями R₁, R₂, R₃, R₄ образует мост, в измерительную диагональ которого включены потенциометр и микроамперметр. В исходном состоянии напряжение разбаланса моста соответствует начальному весу образца. Изменение веса приводит к изменениям расстояния между анодом и катодом, внутреннего сопротивления диода и напряжения разбаланса, которое регистрируется потенциометром 7, включенным в измерительную диагональ моста.

Питание схемы осуществлялось через стабилизатор напряжения от сети переменного тока или от аккумулятора. Нестабильность анодного напряжения не превышала $\pm 0,1\%$, а напряжения накала — $\pm 1\%$. Чтобы исключить температурные возмущения, баллон лампы экранировался и термостабилизировался. Нелинейность выходной характеристики схемы на основе механотрона не превышала 1% . Оптимальная чувствительность прибора составляет $0,7 \text{ мг/мм}$. Дрейф условного нуля составлял не более $0,1 \text{ мм/мин}$, а погрешность измерения веса при записи показаний на диаграмму — $\pm 1\%$.

Гранулы оксида кальция располагались на тарелочке, которая помещалась в реактор, нагретый до температуры опыта. Для выравнивания температуры пробу выдерживали в течение пяти минут при продувке азотом. Затем включали привод диаграммы потенциометра и подавали цианистый водород. По окончании процесса пробу охлаждали и пересыпали в бокс. Эти операции выполнялись при непрерывной продувке азотом. Исходный оксид кальция и полученный продукт взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$. Калибрование весов гравиметрической установки осуществлялась перед каждым опытом подвешиванием постоянных грузов.

Полученный продукт анализировался на содержание общего, цианидного, цианатного, цианамидного азота и карбоната кальция. Было установлено, что содержание общего азота полностью соответствовало сумме содержания азота в цианидной, цианамидной и цианатной формах. Поэтому в дальнейшем содержание цианамидного азота определялось по разности.

Опытные данные обрабатывались по кинетической кривой изменения азота во времени и данным анализа. Степень превращения оксида кальция в цианамид кальция связана с начальным весом образца соотношением:

$$x = \left(1 - \frac{m_1 \cdot 100}{m_0 C_0} \right), \quad (\text{V.16})$$

где x — степень превращения оксида кальция; m_1 — вес CaO, не вступившего в реакцию, г; m_0 — началь-

ный вес образца, g ; C_0 — начальная концентрация оксида кальция в шихте, вес %.

Количество цианмида кальция, образовавшееся к определенному моменту времени, определялось по стехиометрическому уравнению (V. 8):

$$m_2 = \left(\frac{m_0 C_0}{100} - m_1 \right) \frac{80}{56} = \left(\frac{m_0 C_0}{100} - m_1 \right) 1,43, \quad (V.17)$$

где m_2 — вес цианмида кальция, g ; 80; 56 — молекулярные массы цианмида и оксида кальция соответственно, g .

Тогда полный вес образца составит:

$$m_t = m_1 + m_2 + \left(1 - \frac{C_0}{100} \right) m_0. \quad (V.18)$$

Подставляя значение m_1 , определенное из уравнений (V. 17) и (V. 18), в уравнение (V. 16), получаем отношение, связывающее степень превращения оксида кальция с текущим значением веса образца:

$$x = \frac{(m_t - m_0) 100}{0,43 \cdot m_0 C_0}. \quad (V.19)$$

Аналогично, связь между изменением веса пробы и концентрацией цианмида кальция C_1 находим из уравнения:

$$C_1 = \frac{m_2}{m_t} \cdot 100 = \frac{m_t - m_0}{0,3 m_t} \cdot 100, \text{ вес. \%}. \quad (V.20)$$

Величина C_1 может быть также найдена по результатам анализа:

$$C_1 = N \cdot \frac{80}{28}, \quad (V.21)$$

где N — содержание цианмидного азота в пробе, вес. %; 28 — количество азота, содержащегося в 1 моле цианмида кальция, g .

Решая совместно уравнения (V. 9) и (V. 20), получаем уравнения, связывающие между собой степень превращения оксида кальция в CaCN_2 и концентрацию цианмида кальция:

$$C_1 = \frac{1,43 \cdot x}{100 + 0,43 C_0 x} \cdot 100; \quad (V.22)$$

$$x = \frac{100 C_1}{143 C_0 - 0,43 C_0 C_1}. \quad (V.23)$$

При наличии в образце других азотосодержащих соединений их концентрации определялись по общей формуле:

$$C_i = N_i \cdot \frac{M_i}{M_{iN}}, \quad (V.24)$$

где C_i — концентрация i -го компонента в продукте реакции, вес. %; N_i — концентрация связанного азота в форме i -го соединения, вес. %; M_i — молекулярная масса соединения, g ; M_{iN} — количество азота в 1 g -моле i -го компонента, g .

На рис. V. 3 приведены результаты сопоставления прироста веса образца с концентрацией цианмида кальция для температуры 700—1000°C (эксперименты выполнены на активированном оксиде кальция). Сплошными линиями обозначена текущая концентрация цианмида кальция в продукте, определенная по изменению веса образца, кружками — данные химического анализа на цианмидный азот, а точками — пересчет общего азота в цианмид кальция.

В интервале 700—1000°C наблюдается довольно хорошее совпадение результатов химического анализа с данными гравиметрических измерений.

Кинетические кривые взаимодействия активированного оксида кальция с цианистым водородом описываются уравнением:

$$\frac{d\eta}{dt} = K(1-\eta)^n, \quad (V.25)$$

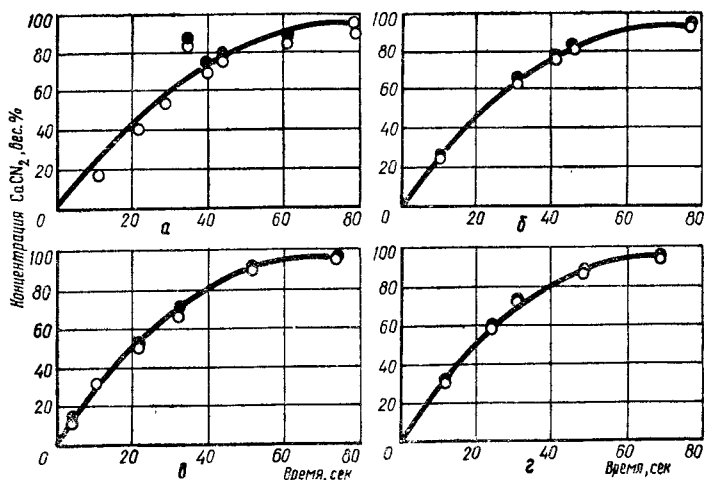


Рис. V. 3. Влияние продолжительности процесса на концентрацию цианамид кальция.

Температура, °C: а — 700; б — 800; в — 900; г — 1000.

где η — глубина протекания реакции в образце; K — коэффициент скорости, сек^{-1} ; n — кажущийся (формальный) порядок реакции по CaO .

В качестве глубины протекания реакции принято отношение текущей степени конверсии оксида кальция в CaCN_2 к ее равновесному значению при данной температуре.

Скорость процесса $\omega = \frac{d\eta}{dt}$ в различные моменты времени вычислялась дифференцированием кинетической кривой по трехточечной формуле.

Если кинетические кривые представлять в безмерных координатах, то для определения параметров n и K может быть использована методика, позволяющая избежать дифференцирования. Интегрируя уравнение (V. 25), получим:

$$\frac{(1-\eta)^{1-n}-1}{1-n} = -Kt. \quad (\text{V. 26})$$

По окончании процесса, когда весь оксид кальция

конвертируется в CaCN_2 , уравнение (V. 26) принимает вид:

$$\frac{1}{1-n} = K\tau, \quad (\text{V. 27})$$

где τ — время полного превращения образца.

Используя метод временных отношений и логарифмируя, получим:

$$\lg\left(1 - \frac{t}{\tau}\right) = (1-n) \lg(1-\eta). \quad (\text{V. 28})$$

Порядок реакции определялся по углу наклона кинетической зависимости, представленной в координатах $\lg(1 - \frac{t}{\tau}) - \lg(1-\eta)$, к оси абсцисс, а коэффициент скорости — по уравнению (V. 27).

В результате химического анализа установлено, что при взаимодействии оксида кальция с цианистым водородом наряду с цианидом и цианамидом образуются цианат, карбонат и гидроксид кальция, не упоминавшиеся ранее другими исследователями.

При температуре 300—600°C примеси цианата, цианида и карбоната к цианамиду кальция присутствуют в значительном количестве. Характерной особенностью полученных зависимостей является то, что начало образования цианамид и карбоната сдвинута во времени по отношению к цианиду и цианату. Как видно из табл. V. 4, скорость образования цианида в начальный период времени выше, чем цианата.

Таблица V. 4

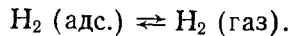
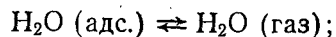
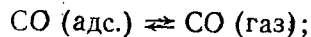
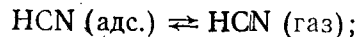
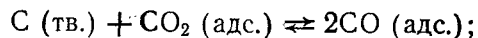
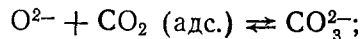
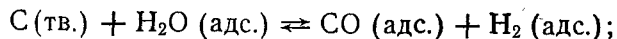
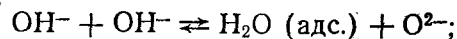
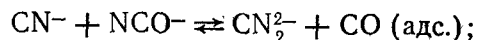
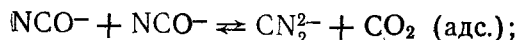
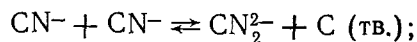
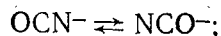
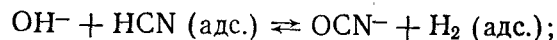
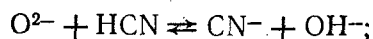
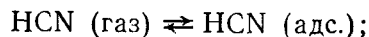
Влияние температуры на скорость образования цианида и цианата кальция

Наименование показателей	Температура, °C		
	300	400	500
Скорость образования $\text{Ca}(\text{CN})_2$, моль/сек	0,0590	0,0465	0,0282
Скорость образования $\text{Ca}(\text{OCN})_2$, моль/сек	0,0322	0,0247	0,0188

Повышение температуры до 700°C приводит к значительному уменьшению количества примесей в CaCN_2 в течение процесса взаимодействия и по его заверше-

нию. В интервале 800—1000°C связанный азот образуется преимущественно в цианамидной форме. Как следует из материального баланса, при 800°C практически весь свободный оксид кальция конвертирован в цианамид кальция. Свободный углерод в твердой фазе не обнаружен, а содержание элементов О, С и Н в газообразных продуктах близко к стехиометрическому [согласно уравнению (V. 25)].

Основываясь на полученных результатах и принимая во внимание, что вероятность бимолекулярной реакции выше, чем тримолекулярной, химизм процесса можно представить в виде следующих основных реакций:



В отличие от механизма Н. Н. Франка и Г. М. Хеймана первая стадия взаимодействия СаО и HCN пред-

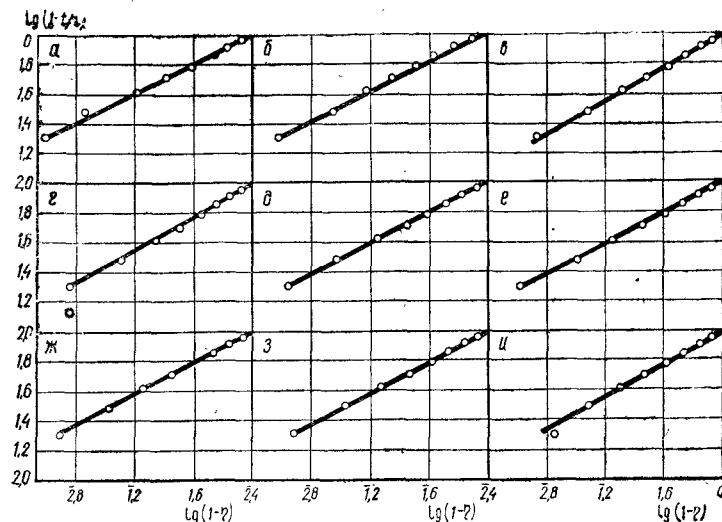


Рис. V. 4. Зависимость приведенного времени от глубины протекающей реакции в логарифмических координатах для температур, °C: а — 300; б — 400; в — 500; г — 600; д — 700; е — 800; з — 1000; и — 1100;

ставлена в виде последовательных реакций образования промежуточных веществ — (цианида и цианата), которые затем образуют ион цианамид.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что получение цианамид кальция при температурах ниже 700°C нецелесообразно из-за большого содержания в продукте нежелательных примесей цианата, цианида, карбоната и гидроксида кальция. Оптимальным интервалом температур для реализации процесса является 700—1100°C.

Исследование влияния температуры на скорость процесса образования цианамид кальция. Кинетические кривые, приведенные на рис. V. 4 в координатах $\lg(1-\frac{1}{\tau}) - \lg(1-\eta)$, хорошо описываются уравнением V. 25. Среднее значение кажущегося порядка реакции во всем интервале температур составляет 0,48 со среднеквадратичной ошибкой $\pm 0,03$. При низких температурах наблюдался период индукции, выраженный в координатах $m_t - t$ характерной сигмовидной кривой. Длитель-

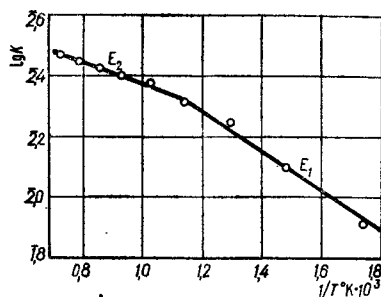


Рис. V. 5. Зависимость логарифма коэффициента скорости K от обратной величины температуры.

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}; E_1 = 3060 \text{ кал/моль}; E_2 = 1370 \text{ кал/моль}.$$

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (V.29)$$

где E — кажущаяся энергия активации, кал/моль; $R = 1,987$ — универсальная газовая постоянная, кал/(моль·град); T — абсолютная температура, °К.

В интервале температур 300—600°C значение кажущейся энергии активации составляет $E_1 = 3060$ кал/моль, а в интервале 600—1100°C $E_2 = 1370$ кал/моль. Низкое значение кажущейся энергии активации указывает, по-видимому, на лимитирующую роль процессов, связанных с внутрикристаллитной миграцией частиц.

Влияние парциального давления цианистого водорода и начальной массы образца на скорость процесса. Для определения влияния концентрации цианистого водорода на скорость синтеза CaCN_2 проведены опыты с цианистым водородом, разбавленным азотом и водородом. Степень разбавления азотом $p_{\text{HCN}} : p_{\text{N}_2}$ составляла 0,775; 0,652; 0,382; 0,171, водородом $p_{\text{HCN}} : p_{\text{H}_2} = 0,85; 0,7; 0,5$. Скорость подачи смеси газов была постоянной, температура — 800°C. Результаты экспериментов в координатах $\eta - t$ приведены на рис. V. 6. Кривые 2, 4, 6 соответствуют разбавлению HCN водородом, остальные — азотом.

Глубина протекания реакции и содержание связанного азота (33,3—34,3 вес.%) не зависят от степени разбавления. Характер кинетических кривых не меняется, но с уменьшением парциального давления цианистого водорода время полного превращения образца увеличивается. Приведенные в координатах $\lg \omega - \lg (1 - \eta)$ кинетические кривые хорошо описываются прямой линией на рис. V.7.

Кажущийся порядок реакции во всех опытах составлял $0,48 \pm 0,03$.

Зависимость коэффициента скорости процесса от степени разбавления цианистого водорода в логарифмических координатах, представленная на рис. V. 8, изображается прямой линией с тангенсом угла наклона 1. Разбавление цианистого водорода продуктом реакции — водородом — до значения $p_{\text{HCN}} : p_{\text{N}_2} = 0,5$ не оказывало ингибирующего действия; водород действовал как инертный разбавитель. Содержание связанного азота также не изменялось и достигало 33,7 вес. %.

Зависимость коэффициента скорости реакции от парциального давления HCN выражается уравнением:

$$K_p = \frac{K_p p_{\text{HCN}}}{p_0}, \quad (V.30)$$

где K_p , K — коэффициенты скорости реакции (сек⁻¹) в уравнении (V. 8) при парциальном давлении p_{HNC} (мм рт. ст.) и нормальном давлении p_0 .

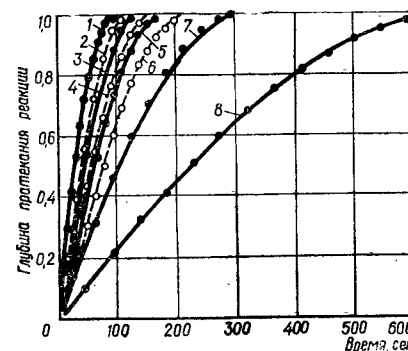


Рис. V. 6. Влияние продолжительности процессов на глубину протекания реакции при разбавлении цианистого водорода азотом (кривые 3, 5, 7, 8) и водородом (кривые 2, 4, 6), а также при соотношении $p_{\text{HCN}} : p_{\text{N}_2}$ для кривых 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8, равному соответственно 1; 0,85; 0,775; 0,7; 0,652; 0,5; 0,382; 0,171.

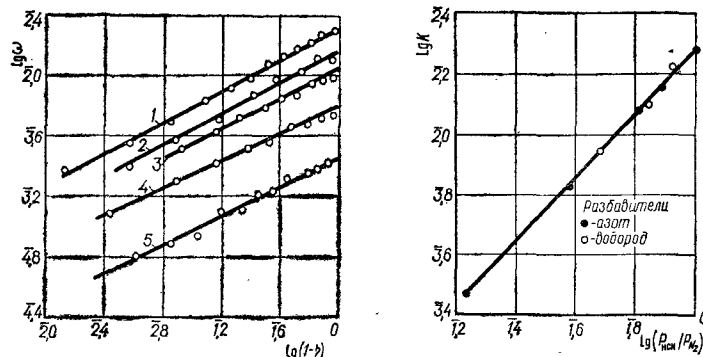


Рис. V. 7. Зависимость скорости процесса от глубины протекания реакции в логарифмических координатах при соотношении $p_{\text{HCl}} : p_{\text{H}_2}$ для кривых 1; 2; 3; 4; 5, равному соответственно 1,0; 0,775; 0,652; 0,382; 0,171.

Рис. V. 8. Влияние степени разбавления цианистого водорода на коэффициент скорости в логарифмических координатах.

Результаты этих экспериментов показывают, что применение разбавленных газов конверсии метана в азотной плазме возможно для получения цианамид кальция. При этом, однако, скорость процесса снижается, что требует увеличения времени пребывания твердого материала в зоне реакции.

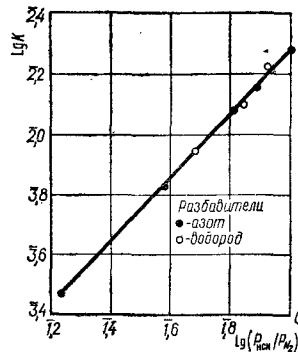
Влияние начальной массы CaO на процесс образования CaCN_2 учитывается уравнением:

$$K_0 = \frac{0,01425}{m_0}, \quad (\text{V.31})$$

где m_0 — начальная масса твердого реагента.

Влияние начальной массы твердого реагента на скорость процесса обусловлено незначительным различием кажущейся плотности и насыпного веса активированного оксида кальция, вследствие чего суммарная скорость процесса определяется, по-видимому, скоростью взаимодействия с цианистым водородом не каждой гранулы, а их совокупности.

Известь, получаемая обжигом известняка различных месторождений, различается по количеству примесей. Анализ литературных данных показывает, что



основными примесями являются карбонат кальция, оксиды алюминия, железа, магния, кремния, силикаты, сульфаты. Согласно некоторым патентам, синтез цианамид кальция на основе цианистого водорода может быть ускорен добавками хлорида или фторида кальция.

Наши исследования о влиянии примесей CaO на коэффициент скорости и время полного превращения образца показали, что при содержании в образце примесей SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaSO_4 , Fe_2O_3 , коэффициент скорости и время превращения CaO в CaCN_2 мало отличаются от величин, соответствующих процессу на чистом оксиде кальция. Следовательно, указанные соединения не влияют на скорость взаимодействия CaO с HCN.

При добавках карбоната железа (II), время полного превращения образца увеличивается в 1,5 раза, а коэффициент скорости значительно уменьшается. Очевидно, примесь железа (II) оказывает ингибирующее действие на процесс.

Кинетические зависимости взаимодействия технической извести с цианистым водородом анализировались на основе обобщенного уравнения химической кинетики, предложенного Б. В. Ерофеевым [16]:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\int_0^t p \, dt\right), \quad (\text{V.32})$$

где p — вероятность реагирования.

Применительно к реакциям с участием твердых веществ уравнение (V. 32) примет вид:

$$\eta = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (\text{V.33})$$

где K — коэффициент скорости реакции.

Коэффициент n связан с константой скорости реакции соотношением:

$$K = n K^{1/n} \quad (\text{V.34})$$

Дважды логарифмируя уравнение (V. 33), получим:

$$\lg[-\lg(1-\eta)] = \lg K + n \lg t + \lg e. \quad (\text{V.35})$$

Кинетические кривые, выраженные в координатах $\lg [-\lg (1 - n)] - \lg t$ — это два отрезка с разными углами наклона к оси абсцисс. Независимо от температуры точка пересечения прямых и величина показателя степени $n_2 = 0,336$ для верхней прямой постоянны. Для нижней прямой n_1 составляет 1; 1,6; 1,14; 1,12 для температур 800, 900 и 1000°C, а константа скорости изменяется от 0,0248 сек⁻¹ при 800°C до 0,0268 сек⁻¹ при 1000°C. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по уравнению (V. 29), $E = 1100$ кал/моль.

Близкие значения кажущихся энергий активации указывают на то, что явления, связанные с развитием реакции в начальный момент времени взаимодействия цианистого водорода с технической известью и с активированным оксидом кальция, идентичны.

Эксперименты с активированной технической известью при 800°C, размере гранул 1,5—2,0 мм и начальном весе $m_0 = 0,37$ г показали, что процесс резко интенсифицируется, а качество готового продукта улучшается. Время полного превращения образца сокращается до 92 сек, а содержание связанного азота составляет 33,3 вес. %. Эти данные совпадают с результатами, полученными на чистом оксиде кальция. Кинетическая кривая отвечает уравнению (V. 25) с показателем степени 0,46 и коэффициентом скорости $K = 0,0197$ сек⁻¹.

Таким образом, содержащиеся в технической извести примеси не оказывают заметного влияния на скорость процесса и характер кинетических кривых.

Технологическая схема процесса. Реализация синтеза ЦАК с использованием низкотемпературной плазмы возможна по двум вариантам. Технологическая схема *первого варианта* приведена на рис. V. 9. Отличительной особенностью ее является выделение и концентрирование нужных продуктов конверсии природного газа в азотной плазме — ацетилена и цианистого водорода.

Природный газ вводится в горячий поток азота, нагретого в электродуговой камере плазмохимического реактора 1. Продукты высокотемпературного взаимодействия этих веществ подвергаются закалке в котле-утилизаторе 2, где охлаждаются до 600°C. После очистки от сажи в аппарате (филтре) 3 газы ох-

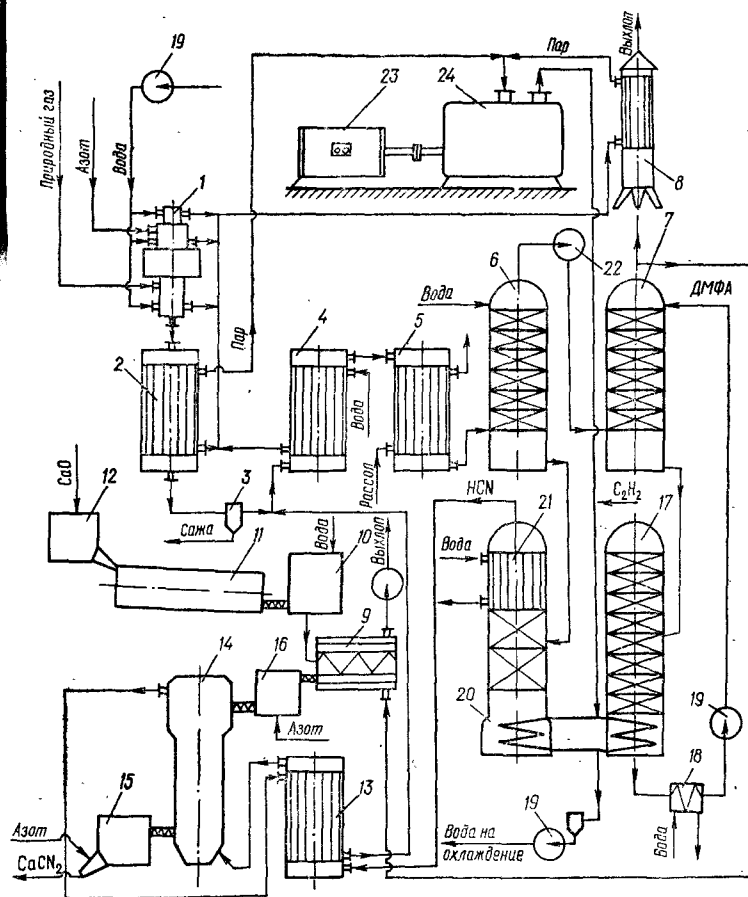


Рис. V. 9. Технологическая схема процесса получения CaCN_2 по первому варианту.

лаждаются водой в теплообменнике 4, а затем рассолом в холодильнике 5 до 20°C.

Цианистый водород и ацетилен выделяется по существующему в промышленности способу. Синильная кислота поглощается в абсорбере 6, орошаемом охлажденной до +5°C водой. Затем газы подаются на селективное поглощение ацетилена диметилформамидом (ДМФА) в абсорбер 7. Выхлопные газы, содер-

жащие горючие компоненты (водород и монооксид углерода), сжигаются в печи 8. В схеме предусмотрена рекуперация тепла. Технологический пар, полученный в котле-утилизаторе 2 и печи 8, используется в паровой турбине с противодавлением 24 для выработки электроэнергии генератором постоянного тока 23.

Полученный в абсорбере 6 2,5%-ный раствор синильной кислоты передается в середину ректификационной колонны 20. Куб колонны обогревается отработанным паром турбины 24. В кубовой жидкости остается не более 0,005% HCN, а концентрация ее в отходящих газах из абсорбера 6 — не более 0,05%. Потери цианистого водорода при выделении не превышают 1,5%.

Пары HCN при выходе из колонны поступают в дефлегматор 21, где конденсируются при 28—30°C. Часть конденсата в виде флегмы возвращается в колонну 20, другая часть его и несконденсировавшиеся пары, содержащие 98—99,5% HCN, подвергаются в теплообменнике 13 нагреву и направляются в цианамидную печь 14. Выходящие из печи газы используются для подогрева HCN и поступают на смешение с пирогазом для отмывки цианистого водорода. Для сжатия газов применяется компрессор 22.

Раствор ДМФА, насыщенный ацетиленом, поступает в десорбер 17. Выделяющийся ацетилен отводится для дальнейшей переработки, а раствор ДМФА после охлаждения в водяном холодильнике 18 возвращается в цикл. Для транспортировки жидкости в системе применяются насосы 19.

Конденсат, образующийся после аппаратов 20 и 17, охлаждается до 20°C и поступает на охлаждение плазменного реактора. Нагретая до 70°C вода в необходимом количестве используется для образования технологического пара, а излишек направляется на охлаждение.

Для синтеза ЦАК применяется активированный оксид кальция. Для этого исходный оксид измельчают в дробилке 11 и затворяют водой в смесителе 10. Масса, предварительно подогретая за счет тепла реакции гашения извести, направляется в гранулятор-осушитель 9. Полученные гранулы окончательно просушиваются при температуре 600°C и хранятся в бункере 12.

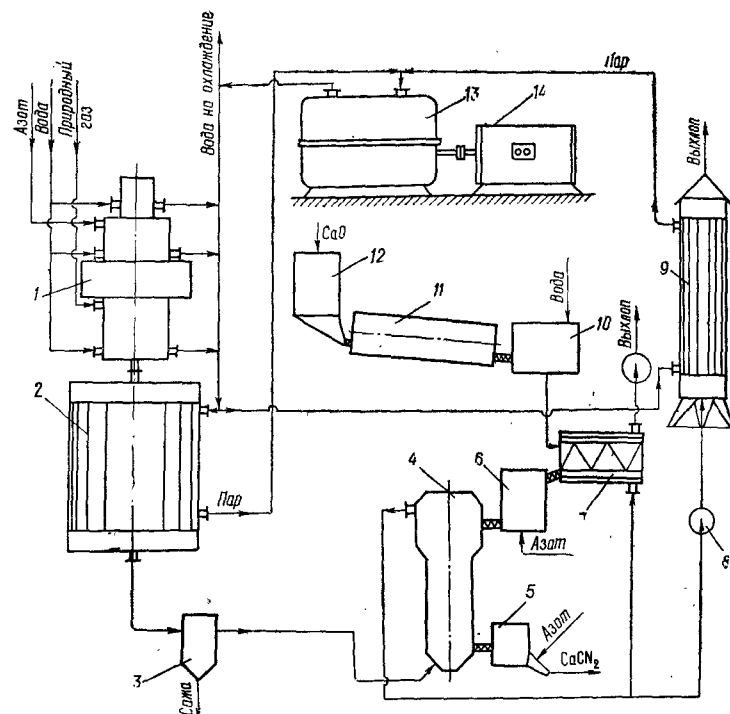


Рис. V. 10. Технологическая схема процесса получения CaCN_2 по второму варианту:

1 — плазменный реактор; 2 — котел-утилизатор; 3 — фильтр; 4 — цианамидная печь; 5, 6 — бункеры-сборники; 7 — гранулятор-осушитель; 8 — эксгаузер; 9 — печь; 10 — смеситель; 11 — дробилка; 12 — бункер; 13 — паровая турбина; 14 — генератор постоянного тока.

Приготовленные гранулы оксида кальция из бункера-сборника 16 поступают в цианамидную печь 14, где взаимодействуют с цианистым водородом. Температура в реакционной зоне печи 800°C поддерживается за счет теплового эффекта реакции образования ЦАК. Для предотвращения разложения газового продукта под действием паров воды и кислорода воздуха при высокой температуре продукт охлаждается до 200°C азотом в аппарате 15. Полученный в виде светло-серых гранул ЦАК поступает либо на переработку в другие продукты, либо (после окончательного охлаждения) на склад и к потребителям.

По второму варианту (рис. V. 10) газы конверсии, содержащие до 8,4 об.% цианистого водорода, очищаются от сажи и направляются в цианамидную печь, где взаимодействуют с оксидом кальция. При температуре 800—900°C ацетилен, содержащийся в пирогазе, разлагается на водород и сажу. Для рекуперации тепла используется паровая конденсационная турбина, обладающая более высокими показателями, чем турбина с противодавлением. В остальном схема аналогична предыдущей. В первом и втором случаях процесс протекает непрерывно.

Преимуществом первого варианта технологической схемы является возврат газов из цианамидной печи в цикл выделения и применение для синтеза ЦАК концентрированного цианистого водорода. Это обеспечивает наиболее полное использование цианистого водорода, высокую скорость образования ЦАК и его высокое качество.

Достоинством второго варианта является простота технологической схемы и аппаратного оформления, что создает возможности для оборудования малогабаритной и компактной установки.

Список литературы

1. Кузнецов Л. А. Производство карбида кальция. М., Госхимиздат, 1950.
2. Казарян П. Е.— «Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1962, т. 7, с. 87.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей, ч. II. Л., «Химия», 1970.
4. Габриелова М. Г.— «Труды научного института по удобрениям им. Я. В. Самойлова», 1932, вып. 92, с. 49.
5. Dedman A. J., Owen A. J. — «Trans. Farad. Soc.», 1961, v. 57, p. 678.
6. Dedman A. J., Owen A. J. — «Trans. Farad. Soc.», 1961, v. 57, p. 684.
7. Dedman A. J., Owen A. J. — «Trans. Farad. Soc.», 1962, v. 58, p. 2027.
8. Сигов С. А., Лейкин З. М., Дойчи Р. И.— «Узб. хим. журнал», 1963, т. 12, с. 25.
9. Сигов С. А., Лейкин З. М., Дойчи Р. И.— «Узб. хим. журнал», 1964, т. 2, с. 94.
10. Сигов С. А. и др.— «Узб. хим. журнал», 1967, т. 4, с. 10.

11. Павлов А. М., Соколов Н. А., Федякова К. Г., Шущупов В. А. — «Журн. прикл. химии», 1964, т. 37, с. 2140.
12. Краснокутский Ю. И., Ганз С. Н., Пархоменко В. Д.— «Хим. промышленность», 1970, т. 1, с. 33.
13. Ганз С. Н., Краснокутский Ю. И., Пархоменко В. Д.— «Хим. промышленность», 1970, т. 5, с. 356.
14. Ганз С. Н., Краснокутский Ю. И., Пархоменко В. Д.— «Хим. промышленность», 1970, т. 7, с. 518.
15. Казарян П. Е. Цианамид кальция и обращение с ним. Изд-во Минхлопководства СССР, 1951.
16. Ерофеев Б. В.— «Доклады АН СССР», 1946, т. 6, с. 515.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава I. Синтез монооксида азота в плазме	11
1. Константа равновесия K_p реакции	11
Кинетические закономерности процесса образования монооксида азота (13). Разложение монооксида азота (17). Закалка монооксида азота (19).	
2. Расчет равновесных выходов NO при различных соотношениях $N_2:O_2$	22
Термодинамический расчет системы O—N—N (25). Определение равновесного состава четырехкомпонентной системы C—N—O—N (33). Влияние добавок NO к плазме на выход монооксида азота (37).	
3. Экспериментальное определение выходов NO в зависимости от технологических параметров процесса	37
Зависимость концентрации монооксида азота в газе от удельной мощности (41). Влияние объемной скорости газа (43). Влияние геометрических параметров камеры (44). Влияние давления (51). Номограмма для расчета выходов монооксида азота в плазме на основе экспериментальных данных (53).	
4. Сравнение эффективности некоторых методов закалки монооксида азота	56
5. Опытнo-промышленная установка для получения монооксида азота в плазме	56
6. Комбинированный плазменно-каталитический метод производства оксидов азота	58
Список литературы	63

Глава II. Получение цианистого водорода и ацетилена из углеводородов в азотной плазме	64
--	-----------

Свойства, применение и методы получения HCN (64). Термодинамический расчет системы C—N—H (66). Кинетика процесса получения HCN (74). Влияние технологических параметров на процесс получения HCN и C_2H_2 (81). Материальный и тепловой расчет процессов (87). Получение HCN и C_2H_2 из пропан-бутановых смесей в азотной плазме (98).
Список литературы 101

Глава III. Синтез дициана в плазме	102
---	------------

Свойства и методы получения C_2N_2 (102). Термодинамический расчет системы C—N (104). Кинетика высокотемпературного синтеза дициана (108). Влияние технологических параметров на процесс синтеза дициана (118).
Список литературы 124

Глава IV. Синтез нитрида фосфора в плазме	125
--	------------

Термодинамический анализ процесса (125). Выбор оптимальных параметров процесса (134). Синтез нитрида фосфора из элементарных азота и фосфора в присутствии монооксида углерода (137). Экспериментальное исследование основных закономерностей синтеза нитрида фосфора (144). Измерения температуры в зоне реакции (145). Влияние удельной энтальпии W плазменного потока на выход продукта (148). Исследование влияния соотношения $N_2:P$ на содержание связанного азота в продукте (150). Исследование процесса закалки нитрида фосфора (152). Кинетические закономерности синтеза нитрида фосфора в плазме (154). Составление кинетических уравнений (155).
Список литературы 161

Глава V. Получение цианамиды кальция из HCN и $(CN)_2$, полученных в плазме	161
---	------------

Синтез цианамиды кальция на основе цианистого водорода и извести (164). Исследование кинетических закономерностей

стей процесса образования цианамид кальция из цианистого водорода и оксида кальция (167). Исследование влияния температуры на скорость процесса образования цианамид кальция (177). Влияние парциального давления цианистого водорода и начальной массы образца на скорость процесса (178). Технологическая схема процесса (182).

Список литературы 186

Семен Наумович Ганз,
Владимир Дмитриевич Пархоменко

Получение связанного азота в плазме

Издательское объединение «Вища школа»
Главное издательство

Редактор *М. Д. Михайлова*
Литредактор *Н. Г. Кириллова*
Художественный редактор *Е. Н. Проксфьев*
Обложка художника *А. Л. Омелянюка*
Технический редактор *И. И. Левченко*
Корректор *И. А. Борейко*

Сдано в набор 14. 01. 1976 г. Подписано к печати 20. 08. 1976 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Физ.-печ. л. 6. Усл.-
печ. л. 10.08. Уч.-изд. л. 9. Изд. № 414. БФ 16444. Тираж 3000.
Цена 82 коп. Зак. № 104.

Главное издательство Издательского объединения «Вища школа», 252054, Киев, 54, Гоголевская, 7.

Белоцерковская книжная фабрика республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Государственного комитета Совета Министров УССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, ул. К. Маркса, 4.