

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41+661.54

Получение цианамиды кальция
 в псевдооживленном слое известняка (известии)

М. С. Егикян и Л. А. Дасоян

Произведен термодинамический анализ системы $\text{CaCO}_3\text{—CaO—NH}_3\text{—CH}_4$. Расчетным путем установлена возможность образования цианамиды кальция при взаимодействии аммиака и углеводородов как с известью, так и с известняком. Изучено влияние давления в пределах 0,1—10 ат. и изменения соотношения подаваемых газов CH_4/NH_3 в пределах 0,2—2 на процесс синтеза цианамиды кальция. Показано, что ход процесса, в основном, зависит от температуры и с ростом ее выход целевых продуктов будет увеличиваться. При температуре 1000°K и выше равновесие реакций (1) и (2) практически сдвинуто вправо.

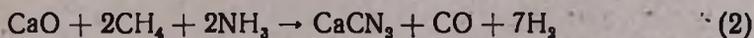
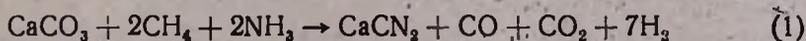
Существующее технологическое оформление производства цианамиды кальция не соответствует современному уровню развития науки и техники.

Известно несколько десятков способов получения цианамиды кальция; часть из них получила промышленное применение, остальные находятся в стадии лабораторного или полузаводского исследования. Производство цианамиды кальция в промышленном масштабе развивалось, в основном, в двух направлениях:

- а) карбидным методом — на основе применения карбида кальция и азота;
- б) бескарбидным методом — на основе применения известии или известняка и газов, содержащих связанный азот и углерод.

Основным промышленным методом получения цианамиды кальция является азотирование измельченного карбида кальция в присутствии катализатора при температуре порядка 1050—1100°С. Метод получения цианамиды кальция из карбида характеризуется большой энергоемкостью и трудоемкостью и низкими технико-экономическими показателями. Поэтому в последнее время многие исследователи работали над проблемой получения цианамиды кальция без применения карбида кальция.

Из других способов получения цианамиды кальция наибольшие шансы на техническое осуществление имеет разрабатываемый в Армянхимпроекте способ, основанный на взаимодействии CaCO_3 или CaO со смесью углеводородов и аммиака, протекающем по следующим реакциям:



В качестве углеводорода можно применять любой газообразный углеводород (или смесь углеводородов метанового ряда [1]).

Как видно по реакциям (1) и (2), основными продуктами суммарного взаимодействия аммиака и углеводородов с известью или известняком являются цианамид кальция, водород, окись или двуокись углерода. Образующиеся реакционные газы по своему составу соответствуют синтез-газу и могут быть утилизированы.

Проведенные в Армянхимпроекте исследования по бескарбидному способу синтеза цианамида кальция показали возможность получения продукта практического значения как в стационарном, так и псевдооживленном слое известняка (извести).

Проведение синтеза в псевдооживленном слое диктовалось общезвестными преимуществами протекания гетерогенных процессов в псевдооживленном слое по сравнению с неподвижным. При синтезе цианамида кальция данным способом необходим подвод определенного количества тепла, т. к. реакции (1) и (2) являются эндотермичными.

В псевдооживленном слое, как известно, вследствие движения частиц вдоль наружных или внутренних теплообменных поверхностей, коэффициенты теплоотдачи выше, чем в процессах с неподвижным слоем при сравнимых аэродинамических условиях; кроме того, в псевдооживленном слое лучше распределение потока и больше величины активных поверхностей теплообмена; поэтому коэффициент теплопередачи в нем выше, чем в неподвижном слое [2].

В псевдооживленном слое происходит относительно равномерное распределение частиц вследствие интенсивного перемешивания, что благоприятно сказывается на ходе синтеза цианамида кальция, скорость образования которого, в определенной мере, лимитируется скоростью диффузии.

Согласно реакциям (1) и (2), основными конечными продуктами суммарного взаимодействия аммиака и углеводородов с известью или известняком являются цианамид кальция, водород, окись или двуокись углерода в том случае, когда исходные и образующиеся твердые фазы между собой не реагируют.

При рассмотрении процесса необходимо было выяснить возможность получения цианамида кальция; поэтому нами был проведен расчет на основе химической термодинамики реакций (1) и (2) при взаимодействии известняка или извести с аммиаком и углеводородами с целью выяснения направления и возможных пределов протекания соответствующих реакций при различных температурах.

Термодинамические параметры компонентов реакций (1) и (2) рассчитаны в интервале температур 700—1400°K. Изменение константы равновесия в зависимости от температуры для каждой реакции рассчитывалось по уравнению [3]:

$$\Delta F_T = -RT \ln k_p, \quad (3)$$

где $\ln k_p$ — логарифм константы равновесия при температуре $T^\circ\text{K}$; R — газовая постоянная; ΔF_T — изменение свободной энергии системы при температуре $T^\circ\text{K}$, T — температура, $^\circ\text{K}$.

Изменение свободной энергии рассчитывалось по уравнению [4]

$$\Delta F_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + JT, \quad (4)$$

где ΔH_0 — изменение теплосодержания при температуре 0°K, Δa , Δb , Δc — коэффициенты из уравнения теплоемкости системы, J — постоянная интегрирования, T — температура, °K.

Необходимые для расчета термодинамические данные были заимствованы [5] и имели следующие значения.

Компоненты	ΔH_{298} ккал./моль	S_{298} ккал./моль·град.	Коэффициенты уравнения теплоемкости $C_p = \varphi(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
CaO	-151,9	9,5	11,67	1,08	—
CaCO ₃	-288,45	22,2	24,98	5,24	—
NH ₃	-11,04	46,01	7,12	6,09	—
CH ₄	-17,889	44,50	4,171	14,45	0,267
CO	-26,416	47,301	6,6	1,2	—
CO ₂	-94,052	51,06	10,55	2,16	—
H ₂	0,0	31,211	6,95	-0,2	0,48

Величина теплосодержания для цианмида кальция в стандартных условиях составляет 356 килоджоулей [6], что соответствует

$$\Delta H_{298} = -85,08 \text{ ккал/моль.}$$

Энтропия цианмида кальция в стандартных условиях подсчитана по правилу Латимера [7], согласно которому

$$S = \frac{3}{2} R \ln A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n - n(0,94), \quad (5)$$

где S — энтропия соединения; R — газовая постоянная, A_1 , A_2 , A_n — атомные веса элементов, n — количество атомов.

Подставляя атомные веса элементов для CaCN₂ в уравнение (5), получим: $S = 30,37$ ккал./моль·град.

Теплоемкость цианмида кальция рассчитана по правилу Неймана и Коппа [8]. Зависимость теплоемкости цианмида кальция от температуры можно выразить уравнением:

$$C_{pCaCN_2} = 16,00 + 5,54 \cdot 10^{-3} T. \quad (6)$$

Подставляя соответствующие данные в уравнение (6), получаем зависимость изменения свободной энергии от температуры для реакции (1):

$$\Delta F_T = 132341 - 34,24 T \ln T + 19,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^{-6} T^3 + 73,77 T;$$

для реакции (2):

$$\Delta F_T = 88855 - 36,95 T \ln T - 18,52 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,47 \cdot 10^{-6} T^3 + 130 T.$$

Рассчитывая изменение свободной энергии при различных температурах, находим численное значение константы равновесия при различных температурах для реакций (1) и (2), которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Температура, °К	Для реакции (1)		Для реакции (2)		Изменение теплосодержания ΔH_{298}° ккал./моль	Изменение энтальпии ΔS_{298}° ккал./моль·град.	Коэффициенты уравнения		
	$\lg k_p$	ΔF_T	$\lg k_p$	ΔF_T			$C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$		
							Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
700	-11,45	+36629	- 1,974	+ 6294					
800	- 5,668	+20736	+ 2,115	- 7685					
900	- 1,194	+ 4911	+ 5,852	-23877	Для реакции (1)	140,85 143,98	+34,24	-38,82	+2,83
1000	+ 2,416	-11049	+ 8,565	-39095					
1100	+ 5,358	-26951	+10,25	-52245	Для реакции (2)	98,263 105,621	+36,95	-37,04	+2,826
1200	+ 7,818	-42897	+12,51	-68479					
1400	+11,59	-74221	+15,58	-99415					

При определении теоретического выхода продукта реакции по аммиаку ($x \cdot 100$) в зависимости от температуры и давления процесса по реакции (2) была использована формула:

$$k_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4}^2 \cdot P_{NH_3}^2}, \quad (7)$$

которая после преобразования и решения относительно x имела вид:

$$x = \frac{(4 - m - n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}} \pm \pm \sqrt[4]{P(m+n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}} + 16 \sqrt[4]{\left(\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}\right)^2}}}{P + + (8 - m - n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}}}$$

где P — давление в равновесной газовой смеси, n , m — число молей аммиака и метана соответственно, k_p — константа равновесия.

Подставляя значение $n = m = 2$ при различных давлениях и температурах, получаем выход продукта ($x \cdot 100$), значения которого представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температура, °К	Значения $x \cdot 100$ при:				
	$P = 10$	$P = 5$	$P = 1$	$P = 0,5$	$P = 0,1$
700	1,34	1,91	4,25	6,03	13,5
800	14,08	19,6	40,9	53,5	81,6
900	77,3	86,5	96,8	98,30	99,6
1000	98,75	99,54	99,85	99,30	99,98
1100	99,89	99,89	99,98	99,98	99,98
1200	~100	~100	~100	~100	~100

Изменения выхода продукта ($x \cdot 100$) в зависимости от температуры и соотношения аммиака и метана при $n = 2$; $m = 9, 4, 3, 2, 1$; при давлении $P = 1$ ат. представлены в таблице 3.

Таблица 3

Температура, °К	Значения $x \cdot 100$ при:				
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 9$
900	96,55	97,76	97,84	98,25	98,9
1000	98,08	98,64	98,90	99,09	99,61
1400	~100	~100	~100	~100	~100

Равновесный состав газов при температурах 700—1100°К, соотношении реагирующих газов $m = n = 2$ и давлении 1 ат. представлен в таблице 4.

Таблица 4

Наименование газов	Равновесное содержание газов при температуре °К (объем. %/о)				
	700	800	900	1000	1100
CH ₄	45,93	20,97	0,81	0,04	0,005
NH ₃	45,93	20,97	0,81	0,04	0,005
CO	1,02	7,26	12,30	12,48	12,492
H ₂	7,12	50,80	86,08	87,44	87,498
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Полученные расчетным путем данные показывают возможность протекания реакций (1) и (2) в температурном интервале 700—1400°К, однако продукты с наиболее высокими выходами будут образовываться при температуре 1000—1100°К. Эти результаты, безусловно, являются неокончательными и нуждаются в экспериментальной проверке.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԿՐԱՔԱՐԻ (ԿՐԻ) «ԵՆՎԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

Մ. Ս. Եղիկյան և Լ. Ա. Դասոյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Արտադրութիւն մեջ կալցիումի ցիանամիդն ստացվում է կալցիումի կարբիդի ազոտումով: Արդեղանակը կապված է էներգետիկ ծախսերի հետ և անկատար է: Վերջերս մշակված է ավելի կատարյալ եղանակ՝ ածխաջրածիւնների (մեթանի), ամոնիակի և կրաքարի (կամ կրի) փոխազդեցութեամբ: Փորձված է այդ պրոցեսը կատարել կրաքարի (կամ կրի) «եռացող» շերտում: Կատարված են պրոցեսի թերմոդինամիկական հաշվարկումները և ցուլց է տրված, որ կալցիումի ցիանամիդի սինթեզը կրից (կրաքարից), ածխաջրածնից և ամոնիակից հնարավոր է իրականացնել 700—1400 K-ի սահմաններում, իսկ պրոդուկտը մեծ ելքերով կարող է ստացվել 1000—1100°-ում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. X. A. Григорян, Л. А. Дасоян, Промышленность Армении, № 2, 51, № 9, 58 (1963); Л. А. Дасоян, X. A. Григорян, Научно-техн. сб. Госкомитета СМ АрмССР по координации НИР, Химия и металлургия, № 2, 7, (1963).
2. Макс Лева. Псевдооживление, Гостоптехиздат, Москва, 1961; А. Я. Авербух, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 54, Госхимиздат, 1959; стр. 2, Л. А. Акопян, А. Г. Касаткин, Хим. пром., № 2, 94 (1955); Н. М. Богуславский, Т. X. Мелик-Ахназаров, Псевдооживление в химической технологии, ДОСИНТИ, Москва, 1960.
3. М. X. Каралетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, Москва, 1953.
4. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, Ленинград, 1960.
5. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер, Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиздат, Москва, 1963; Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, Москва, 1959.
6. Техническая энциклопедия, том VII, Справочник физических, химических и технологических величин; «Советская энциклопедия», ОГИЗ, РСФСР, Москва, 1931.
7. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, Москва, 1954.
8. А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии, ОНТИ, Москва—Ленинград, 1953; Г. Н. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, 1936.