

ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи

Смирнова Елена Степановна

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ОКСАМИДА НА БАЗЕ ОТХОДЯЩЕГО ЦИАНИДА ВОДОРОДА

05.17.01. - технология неорганических веществ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Харьков - 1992



00819759 (\$)

Робота виконана в Днепр

Научний керівитель: кандидат технічних наук, доцент
СТЕБА Володимир Константинович

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
АСТРЕЛИН Ігорь Михайлович

доктор технічних наук, професор
САВЕНКОВ Анатолій Сергєєвич

Ведуче підприємство: Дніпропетровський коксохімічний
завод

Захита состоится " ____ " _____ 1992 г. в ____ часов
на заседании специализированного совета Д 063.39.04 в Харьковском
политехническом институте /ЗІО002, г. Харьков, ГСП, ул. Фрунзе, 21/

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Харьковского
политехнического института.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

ГРИНЬ Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В условиях научно-технического прогресса охрана окружающей среды стала одной из самых острых и актуальных проблем современности. Гигантский рост производительных сил привел к тому, что его последствия все более начали сказываться на среде обитания человека - биосфере.

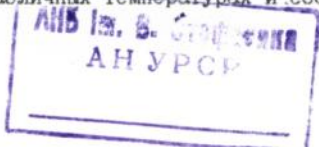
Одним из многотоннажных источников вредных выбросов в окружающую среду является коксохимическое производство. Так, обычный 4-х батарейный коксохимический завод выбрасывает в атмосферу ежедневно около 700 кг токсичного цианида водорода, необходимость утилизации которого определяется санитарными требованиями, связанными с предотвращением загрязнения воздушного бассейна и водоемов. Одновременно цианид водорода является ценным сырьем для органического синтеза. Большой научный и практический интерес представляет технология оксамида на основе отходящего HCN.

Оксамид (диамид щавелевой кислоты), $(\text{CONH}_2)_2$, является одним из перспективных медленнодействующих азотных удобрений, содержащий 31,8% азота, а также сырьем для органического синтеза и продуктом для специальных целей. По прогнозам Центрального института агрономического обслуживания (г. Москва) потребность стран СНГ в медленнодействующих удобрениях к 2000 году составит 300 тыс. тонн азота.

Целью работы является разработка научных основ и технологии рекуперации цианида водорода, десорбированного из оборотной воды замкнутого цикла конечного охлаждения коксового газа в товарный продукт - оксамид с дальнейшей его переработкой в гранулированные оксамидные удобрения длительного действия. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработать технологии процессов синтеза оксамида и гранулирования удобрений на его основе.

Научная новизна. Впервые методом планфакторного анализа электронных спектров поглощения растворов катализатора в системе $\text{Cu(II)} - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}$ (I) установлена структура координационных комплексов меди (II), ответственных за каталитическую активность.

Исследованы кинетические закономерности лимитирующей стадии процесса синтеза оксамида из HCN в каталитической системе $\text{Cu(II)} - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (II) при различных температурах и составах ката-



лизатора. Установлено, что лимитирующая реакция - гидролиз дициана в оксамид протекает в две последовательные стадии, описываемые кинетическими уравнениями реакции первого порядка. Рассчитаны значения наблюдаемых констант скорости последовательных реакций гидролиза дициана.

Приведена сравнительная характеристика каталитической активности различных гомогенных катализаторов синтеза оксамида.

Показана возможность параллельного протекания в каталитической системе (II) двух конкурирующих процессов - синтеза оксамида и регенерации катализатора. Сравнением скоростей этих процессов показано, что лимитирующей стадией является синтез оксамида. Это обеспечивает получение чистого $(CONH_2)_2$.

Впервые изучен процесс кристаллизации оксамида в каталитической системе (II). Установлено, что насыщенные растворы оксамида могут находиться в трех концентрационных состояниях: стабильной, метастабильной и лабильной. Исследовано влияние технологических параметров на скорость кристаллизации, гранулометрический и качественный состав оксамида, полученного в реакторе-кристаллизаторе типа MS MPR (кристаллизатор с перемешиванием суспензии и отбором смешанного продукта).

Разработана технология синтеза оксамида из отходящего цианида водорода.

На лабораторных установках методами прилирования и РКСТ (распыление-сушка-грануляция) проведено исследование процесса грануляции оксамида совместно с карбамидом и микроэлементами меди (II) и кобальта (II). Установлено, что оксамид в количестве 0,5-5,0% целесообразно использовать, в качестве кондиционирующей добавки, улучшающей структуру карбамида. При введении в плав карбамида 10,0-20,0% оксамида можно получать медленнодействующее карбамид-оксамидное удобрение, обладающее высокими физико-механическими свойствами. Разработана технология карбамид-оксамидных удобрений с грануляцией в аппаратах РКСТ.

Новизна разработок подтверждена шестью авторскими свидетельствами.

Практическая ценность. Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу технологии оксамида из отходящего цианида водорода с последующей его переработкой в гранулированные медленнодействующие азотные удобрения. Полученные данные по кинетике синтеза и кристаллизации оксамида использованы

при проектировании реактора - кристаллизатора опытно-промышленного образца и разработке проекта технического перевооружения цеха улавливания N 1 Криворожского коксохимического завода (КХЗ) в части закрытия оборотного цикла воды конечного охлаждения коксового газа.

Технико-экономическая оценка производства оксамида из отходящего цианида водорода на базе КХЗ подтверждает его конкурентоспособность в сравнении с технологией из синтетического HCN. При этом ожидаемый экономический эффект за счет улучшения экологической обстановки коксохимического производства на КХЗ составит 329 тыс.руб/год. Общий экономический эффект от производства оксамида на базе отходящего цианида водорода коксохимического производства составит 1459 тыс.руб/год.

Высокая эффективность оксамида и гранулированных карбамид-оксамидных удобрений в сравнении с растворимыми формами азотных удобрений подтверждена вегетационными и полевыми испытаниями, НИУИФ (г.Москва), институтом генетики и физиологии растений (г.Киев), ВНИИ риса (г.Краснодар).

Автор защищает:

- результаты теоретических и экспериментальных исследований кинетики лимитирующей стадии синтеза оксамида из отходящего цианида водорода в каталитической системе $Cu(II) - HAc - H_2O_2 - H_2O$;

- сравнительную характеристику каталитической активности гомогенных катализаторов и предполагаемый механизм лимитирующей стадии синтеза оксамида;

- результаты исследований массовой кристаллизации оксамида и влияния основных технологических параметров на скорость роста кристаллов $(CONH_2)_2$ и их гранулометрический состав;

- технологию синтеза оксамида с осуществлением процесса в реакторе-кристаллизаторе с циркулирующей суспензией непрерывного действия;

- результаты исследований основных физико-механических свойств гранулированных оксамидных удобрений в сочетании с карбамидом и микроэлементами;

- технологию карбамид-оксамидных удобрений с осуществлением в аппаратах РКСТ.

Апробация работы. Основные научные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме и 8 Всесоюзных и Республиканских конференциях.

Публикации. Материалы, изложенные в диссертации, нашли отражение в 31 опубликованной работе, из них 1 монография, 6 авторских свидетельств.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, литературно-критического обзора, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 200 источников, и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

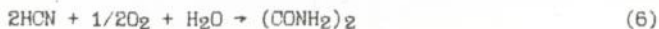
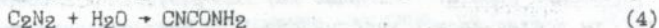
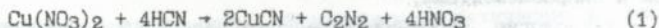
В первой главе представлен литературно-критический обзор существующих способов получения оксамида на базе цианида водорода. Показано, что наиболее перспективными в плане промышленной реализации представляют совмещенные способы получения оксамида, заключающиеся в окислении цианида водорода и дигидрициана с последующим его гидролизом в $(\text{CONH}_2)_2$ в одном реакционном объеме. В качестве катализатора применяют соединения меди (II) в умеренно концентрированных растворах карбоновых кислот.

Процесс получения оксамида в каталитической системе (II) включает следующие стадии:

- совмещенное окисление-гидролиз цианида водорода в оксамид;
- кристаллизация оксамида из пересыщенных растворов;
- выделение целевого кристаллического продукта из раствора.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ОКСАМИДА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $\text{Cu(II)}-\text{HAc}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu(II)}-\text{HAc}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$

С целью разработки технологии оксамида на базе отходящего цианида водорода были проведены теоретические и экспериментальные исследования кинетики синтеза $(\text{CONH}_2)_2$ в присутствии гомогенного катализатора, содержащего соединения меди (II). Представленный в литературе маршрут образования оксамида из HCN в каталитической системе $\text{Cu(II)} - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}$ (I) описывается реакциями:



Лимитирующей стадией процесса является реакция гидролиза дициана в оксамид. В литературе /1,2/ приведены экспериментальные данные по изучению кинетики гидролиза дициана в каталитической системе (I). Прямой перенос их на разрабатываемую технологию оксамидна на основе цианида водорода, отхода коксохимического производства, невозможен, т.к. содержащиеся в HCN примеси сульфида водорода взаимодействуют с соединениями меди (II) с образованием труднорастворимого CuS. Это приводит к снижению активности катализатора.

Экспериментально установлено, что введение добавок пероксида водорода в раствор катализатора (II) приводит не только к быстрой регенерации меди (II), но и к увеличению скорости протекания реакции (4) и (5). Исследование кинетических закономерностей реакций (4,5) в каталитической системе (II) проводили спектрофотометрическим методом с регистрацией спектров поглощения ЦФА и оксамидна в УФ-области. На рис.1 представлены экспериментальные данные по влиянию добавок H_2O_2 на константу скорости реакции гидролиза дициана в оксамид.

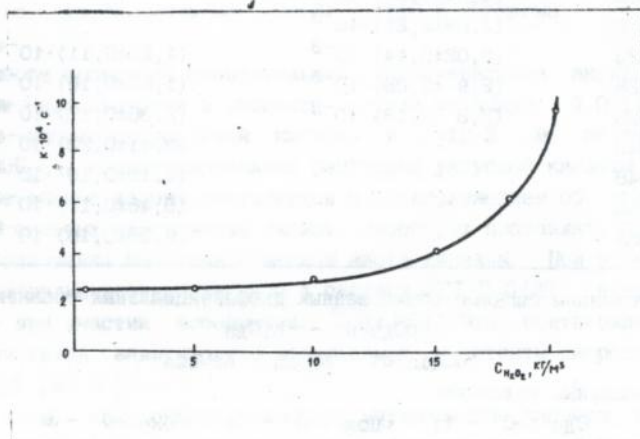


Рис.1 Влияние содержания пероксида водорода на константу скорости реакции гидролиза дициана в оксамид. $T = 333 K$; $C_{HAc} = 14,26 кмоль/м^3$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-2} кмоль/м^3$

Состав катализатора и технологические параметры влияют на соотношение скорости протекания последовательных реакций (4) и (5), описывающихся кинетическими уравнениями реакции первого порядка. Спектрофотометрически были исследованы кинетические закономерности образования ЦФА с последующим его гидролизом в оксамид. В таблице 1 приведены значения наблюдаемых констант скорости последовательных стадий гидролиза дициана (ДЦ) в оксамид (ОК) в каталитической системе (П) при различных температурах.

Таблица 1

Значение наблюдаемых констант скоростей последовательных стадий гидролиза дициана в оксамид в каталитической системе (П); $C_{\text{HAc}} = 14,26 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{\text{Cu, П}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,17 \text{ кмоль/м}^3$

T, K	$K_1, \text{с}^{-1}$	$K_2, \text{с}^{-1}$
293	$(2,62 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	-
303	$(4,04 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	-
313	$(1,09 \pm 0,21) \cdot 10^{-3}$	-
323	$(2,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	$(1,21 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
328	$(2,9 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	$(1,69 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$
333	$(3,8 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	$(2,36 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$
343	-	$(3,41 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$
348	-	$(4,16 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$
353	-	$(5,46 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$
358	-	$(6,96 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$

Решением системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$dC_{\text{ДЦ}}/dt = -K_1 C_{\text{ДЦ}} \quad (7)$$

$$dC_{\text{ЦФА}}/dt = K_1 C_{\text{ДЦ}} - K_2 C_{\text{ЦФА}} \quad (8)$$

при начальных условиях:

$$C_{\text{ДЦ}}/t=0 = 1; \quad C_{\text{ЦФА}}/t=0 = 0; \quad C_{\text{ОК}}/t=0 = 0$$

методом Рунге-Кутты с использованием стандартной программы RKGS, совместно с уравнением стехиометрического баланса:

$$C_{\text{ДЦ}} + C_{\text{ЦФА}} + C_{\text{ОК}} = 1 \quad (9)$$

были получены кривые распределения дициана, цианформамида и оксамида в безразмерных координатах во времени.

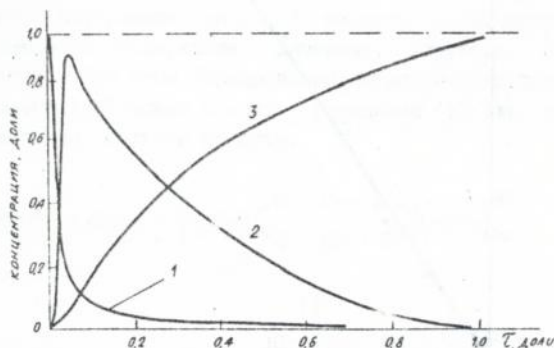


Рис. 2 Распределение концентрации дициана (1), цианформамида (2) и оксамида (3) во времени в каталитической системе (II). $T = 333 \text{ K}$; $C_{\text{HAc}} = 14,26 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$

В работе проведена сравнительная характеристика активности гомогенных катализаторов в процессе синтеза оксамида: 9,0-11,0 М растворов хлористоводородной кислоты и $1 \cdot 10^{-2}$ М растворов $\text{Si}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в концентрированных растворах уксусной кислоты. Кинетические данные хорошо согласуются с предположением об ответственности сильных минеральных кислот, способных поставлять протоны для образования NH-связи с атомом азота дициана. При этом активация нитрильных групп дициана в системе $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), вероятно протекает при участии ассоциатов: $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$. Это подтверждается пропорциональной зависимостью наблюдаемой константы скорости от $[\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}]$ (рис. 3.)

При этом, как показали квантово-механические расчеты, в переходном комплексе происходит не только разрыв связи $-\text{C}=\text{N}$, но и изменение геометрии линейной молекулы дициана. Однако отсутствие промышленного производства дициана и необходимость использования специальных сталей для предотвращения коррозии реакционного оборудования сдерживает промышленное производство оксамида в присутствии кислотных катализаторов. Перспективным катали-

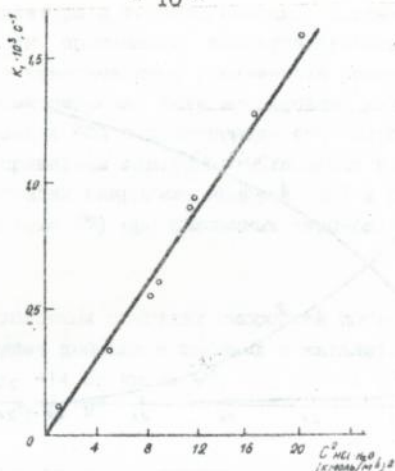


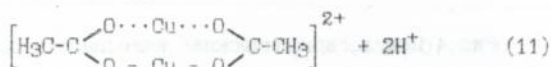
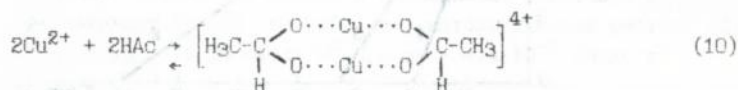
Рис. 3 Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза дициана от квадрата концентрации ассоциированных форм хлористоводородной кислоты. Т-303 К

аэатором для совмещенного процесса синтеза оксаида являются растворы $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и HAc. Анализ кинетических данных работы [2] указывает на значительное влияние концентрации уксусной кислоты на скорость гидролиза дициана в системе (1).

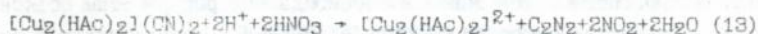
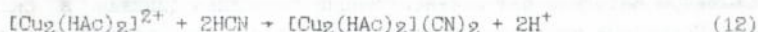
Сложность системы $Cu(NO_3)_2 - HAc - H_2O$ обусловлена формированием в концентрированных растворах HAc ацетатных комплексов меди (II) различного состава. Кроме того, резкое снижение диэлектрической проницаемости растворов (с $\epsilon = 78$ для воды до $\epsilon = 6,2$ для HAc) при введении в них большого избытка уксусной кислоты усиливает ассоциативные связи между ацетатными комплексами, что приводит к образованию в каталитической системе (1) димерных структур. Исследованием системы (1) методами планфакторного анализа (ПФА) установлено наличие в ней комплексов состава $Cu_m(OAc)_n$, где $m = 1-4$; $n = 1,2$. При этом полимеризация комплексов реализуется вследствие установленной нами возможности образования электронной конфигурации с $(4N + 2)$ р-электронами.

Содержание каждой из форм медных комплексов с уксусной кислотой рассчитано методом математического программирования с использованием процедуры Монте-Карло. Анализ расчетов показывает, что даже в концентрированных растворах HAc 80-90% Cu (II) находится в

форме неакомплексованного ацетат-ионами аква-комплекса меди (II), что объясняется никакой устойчивостью ацетатных комплексов. С увеличением содержания уксусной кислоты в каталитической системе увеличивается содержание димерных структур $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2^{2+}$ и $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$. При этом формирование каталитически активных комплексов $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2^{2+}$ можно описать реакциями (10-11), протекающими с образованием сильной кислоты:



На основании проведенных исследований нами установлено, что в каталитической системе (I) образование C_2N_2 и регенерация Cu (II) из цианида меди (реакции 1-2) протекает с участием ацетатных комплексов:



Экспериментальные данные по влиянию анионов SO_4^{2-} , Cl^- , OAc^- , NO_3^- при катионе-комплексобразователе на скорость гидролиза в каталитической системе (I) представлены на рис.4. При этом способность ионных лигандов конкурировать за координационные места в комплексах с медью (II) в концентрированных растворах HAc определяется константой равновесия образования ацетатных комплексов Cu (II) в присутствии ионных лигандов. При $K \gg 1 \cdot 10^2$ присутствие NO_3^- в каталитической системе (I) не оказывает влияния на образование ацетатных комплексов, при $1 \cdot 10^{-2} > K > 1 \cdot 10^1$ конкурирующее действие Cl^- и каталитическая активность системы определяется его концентрацией; при $K < 1$ образование ацетатных комплексов практически не протекает и в присутствии SO_4^{2-} система не обладает каталитической активностью.

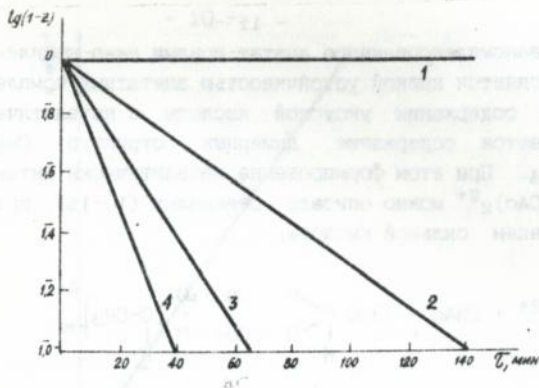


Рис. 4 Полулогарифмические зависимости доли непрореагировавшего дициана (1-2) от времени. $T = 353$ К. $C_{\text{HAc}} = 14,26$ кмоль/м³; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. 1 - $\text{CuSO}_4\text{-HAc-H}_2\text{O}$; 2 - $\text{CuCl}_2\text{-HAc-H}_2\text{O}$; 3 - $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-HAc-H}_2\text{O}$; 4 - $\text{CuAc}_2\text{-HAc-H}_2\text{O}$

Наибольшую каталитическую активность проявляют системы I и II с добавками OAc^- . Т.е. добавки OAc^- могут использоваться в промышленном катализе для интенсификации гидролиза дициана в оксамид. Повышение кислотности происходит так же при введении в каталитическую систему (II) добавок пероксида водорода. Этим объясняется увеличение скорости гидролиза дициана в каталитической системе (I), содержащей H_2O_2 . Помимо этого, пероксид водорода является эффективной добавкой к гомогенному медьсодержащему катализатору синтеза оксамидов из цианида водорода, содержащего примеси сульфида водорода. Критерием пригодности добавок пероксида водорода является протекание регенерации меди (II), описываемой уравнением:



с более высокой скоростью, чем процесс гидролиза дициана. Это гарантирует получение целевого продукта, не содержащего примеси сульфида меди (II). Было установлено, что особенностью реакции (14) в каталитической системе (II) является ее протекание *in situ*.

Кинетические исследования регенерации Cu (II) из CuS проводились

спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра "Specord M-40" с регистрацией спектров пропускания каталитической системы (II) в видимой области. В табл.2 приведены результаты кинетических исследований процесса регенерации медьсодержащего гомогенного катализатора в зависимости от температуры и добавок пероксида водорода.

Таблица 2

Условия проведения опытов и наблюдаемые константы скорости регенерации Cu (II) из CuS в каталитической системе (II)

$C_{HAc} = 14,26 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Cu(II)} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$

Температура, К	$C_{H_2O_2}$, кмоль/м ³	Наблюдаемая константа скорости, м ³ кмоль ⁻¹ с ⁻¹
323	0,33	$(3,00 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$
333	0,33	$(5,01 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$
343	0,33	$(8,99 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$
353	0,33	$(1,86 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$
363	0,33	$(7,19 \pm 0,18) \cdot 10^{-1}$
343	0,17	$(8,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$
343	0,60	$(2,27 \pm 0,16) \cdot 10^{-1}$

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ОКСАМИДА

Описанный в литературе синтез оксамида совмещенным окислением-гидролизом цианида водорода в каталитической системе Cu(II) - HAc - H₂O основывался на рассмотрении гомогенных систем при концентрации оксамида в растворе не выше его растворимости и низких пересыщениях по цианиду водорода. Процесс реализуется в полых газо-жидкостных реакторах. В реальных условиях процесс протекает в гетерогенной системе твердое тело - жидкость - газ, особенностью которого является создание пересыщения за счет необратимой химической реакции. При этом твердая фаза находится в дисперсном состоянии в виде отдельных частиц, свойства которых изменяются во времени за счет их роста.

Стадия кристаллизации в процессе синтеза оксамида исследовалась в нестационарных и стационарных условиях.

Исследования в нестационарных условиях проводились в термос-

титрованных кюветках спектрофотометра "Specord M-40" с целью выявления общих закономерностей кристаллизации оксамида, сведения о которых в литературе отсутствуют: кинетические зависимости изменения содержания оксамида в растворе от времени; продолжительность индукционных периодов от степени пересыщения; определение зон предельных пересыщений.

На рис. 5 приведена типичная кривая изменения концентрации оксамида, снятая в нестационарных условиях. На первом участке наблюдается рост концентрации оксамида за счет необратимой химической реакции. Участок II соответствует индукционному периоду (стадия скрытого превращения). Затем следует стадия быстрого изменения концентрации оксамида в жидкой фазе (участок III) (соответственно кристаллизация). По мере приближения текущей концентрации оксамида к равновесной процесс кристаллизации замедляется (участок IV) и имеет асимптотический характер.

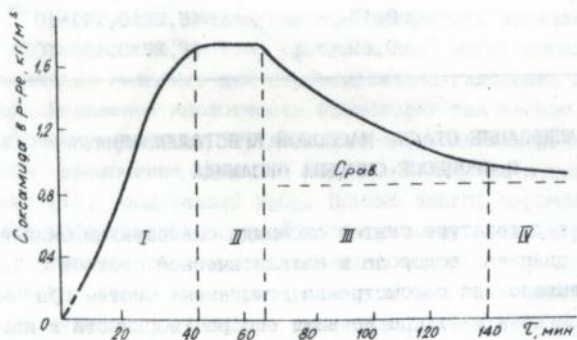


Рис. 5 Изменение концентрации оксамида в растворе катализатора в процессе синтеза (термостатированные кюветы). $T = 333 \text{ K}$; $\rho_n = 1,36$; $C_{\text{нас}} = 748,0 \text{ кг/м}^3$; $C_{\text{окс(II)}} = 2,46 \text{ кг/м}^3$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,8 \text{ кг/м}^3$

Численным дифференцированием на ЭЕМ IBM PC экспериментальных зависимостей $C_{\text{окс}} = f(t)$, снятые в нестационарном режиме, выявле-

ны индукционные периоды, при которых $dC_{\text{окс}}/dt = 0$. На рис. 6 приведены зависимости продолжительности индукционного периода от степени пересыщения (β_n), снятые при различных температурах.

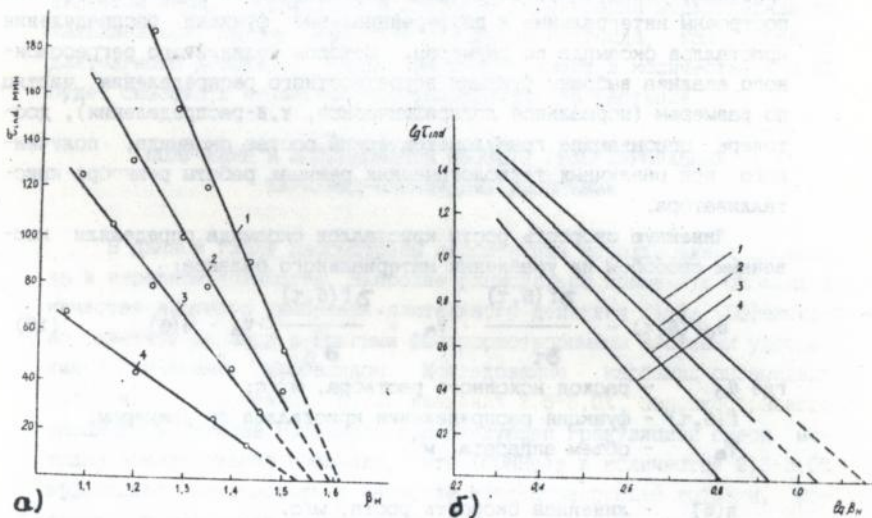


Рис. 6 Экспериментальные зависимости продолжительности индукционного периода от степени пересыщения. Нестационарный режим (термостатированные изветы). $C_{\text{NaAc}} = 748,0 \text{ кг/м}^3$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,46 \text{ кг/м}^3$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,9 \text{ кг/м}^3$. 1 - $T = 328 \text{ K}$, 2 - 323 K , 3 - 343 K , 4 - 353 K . а) низкие степени пересыщения; б) высокие степени пересыщения

Исследование в стационарных условиях проводилось в реакторе-кристаллизаторе полного смешения (MSMPR) с целью выявления технологических параметров и гидродинамического режима на ход кристаллизации, линейную скорость роста кристаллов оксаида и качество получаемого продукта. Установлено, что увеличение критерия Re от 0 до $1,6 \cdot 10^5$ значительно ускоряет скорость кристаллизации оксаида, при этом время снятия остаточного пересыщения сокращается примерно в 2 раза. В стационарном режиме работы реактора-кристаллизатора при $\beta_n = 5,0-6,0$; $T = 353 \text{ K}$; $Re = 1,6 \cdot 10^5$ устанавливается постоянная скорость кристаллизации оксаида, равная $0,19 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{мин)}$.

На основе дисперсионного анализа, проведенного с помощью ла-

зерного седиментографа САРА-500 (фирма Horiba, Япония) исследовано влияние технологических параметров на гранулометрический состав оксамида. Как показали исследования, преобладающий размер кристаллов составляет 30-40 мкм. На основе дисперсионного анализа построены интегральные и дифференциальные функции распределения кристаллов оксамида по размерам. Методом нелинейного регрессионного анализа выбраны функции вероятностного распределения частиц по размерам (нормальное логарифмическое, γ, β -распределения), достоверно описывающие гранулометрический состав оксамида, полученного при различных технологических режимах работы реактора-кристаллизатора.

Линейную скорость роста кристаллов оксамида определяли косвенным способом из уравнения материального баланса:

$$\vartheta_0 f(\delta, \tau) - \frac{\partial f(\delta, \tau)}{\partial \tau} \cdot V_A + \frac{\partial f(\delta, \tau)}{\partial \delta} \cdot V_A \cdot \eta(\delta) \quad (15)$$

где ϑ_0 - расход исходного раствора, м³/с;

$f(\delta, \tau)$ - функция распределения кристаллов по размерам;

V_A - объем аппарата, м³;

$\eta(\delta)$ - линейная скорость роста, м/с.

В стационарном режиме при граничном условии $f(\delta) = f_0$; $\delta = 0$ уравнение (15) принимает вид:

$$f(\delta) = f_0 \exp(-\delta/\eta(\delta)\tau_0) \quad (16)$$

где f_0 - функция, характеризующая возникновение зародышей, м/с;

τ_0 - среднее время пребывания кристаллов в аппарате, с.

Расчетные данные показали, что $\eta(\delta)$ оксамида изменяется в пределах от $1 \cdot 10^{-8}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ м/с. При этом существенное влияние на скорость роста кристаллов оказывают температура, степень пересыщения и размеры самих частиц.

Проведенные микроскопические исследования указывают на блочный механизм роста кристаллов оксамида, интенсивное формирование кристаллов происходит в начальные моменты кристаллизации ($\tau = 1-2$ мин) в результате срашивания частиц гранями. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по определению скорости роста кристаллов оксамида.

Как показал элементный анализ, оксамид, полученный при I -

353 К, $V_H - 7,01$; $C_{HAc} - 748,0 \text{ кг/м}^3$; $\phi - 0,55$ содержит: С - 28,4 %, О - 34,9%, N - 29,4%, Н - 4,6%, S - 2,4%.

Основной примесью оксамида, полученного из отходящего HCN является сера, образующая в процессе регенерации медьсодержащего катализатора. Однако при использовании оксамида, как удобрения длительного действия, сера, как микроэлемент в количестве $< 2,5\%$ будет оказывать положительное воздействие на растение.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАРБАМИД-ОКСАМИДНЫХ УДОБРЕНИЙ

В данной главе рассмотрены перспективы использования оксамида в народном хозяйстве. Наиболее рационально применять оксамид в качестве азотного удобрения длительного действия /1-2/. Эффективно сочетать оксамид с другими быстрорастворимыми азотными удобрениями, например карбамидом. Исследование карбамид-оксамидных удобрений, полученных путем введения 2,5-5,0% порошкообразного оксамида в расплав карбамида с последующей грануляцией смеси методом приллирования показали, что $(CONH_2)_2$ в количестве 2,5-5,0% эффективно использовать в качестве кондиционирующей добавки, которая способствует значительному улучшению основных физико-механических свойств карбамида: увеличению статической прочности гранул, снижению их гигроскопичности, получению практически неселективного удобрения.

Изучение влияния добавок порошкообразного оксамида на скорость кристаллизации плава карбамида методом ДТА позволило установить, что при введении 5,0% $(CONH_2)_2$ температура кристаллизации карбамида повышается на 13 К, а константа скорости кристаллизации увеличивается с 0,17 до 2,31 $с^{-1}$.

Грануляция расплава, содержащего 10-30 % оксамида, приводит к получению удобрений с медленнодействующей формой азота. Полученные удобрения имеют плотную, мелкозернистую структуру, с незначительным содержанием микродефектов. Установлено, что введение добавок оксамида при грануляции карбамид-оксамидных удобрений способствует снижению скорости накопления биурета в плаве карбамида. Учитывая перспективность использования гранулированных удобрений в сочетании с микроэлементами, их повышенную агрохимическую эффективность в данной главе приведены результаты исследований физико-химических основ получения карбамид-оксамидных удоб-

рений с добавками меди и кобальта. Установлено положительное влияние микродобавок Cu(II) и Co(II) на повышение статической прочности гранул, их олежиаваемость (табл.3). Методом ИК-, УФ-спектроскопии и микроскопии выявлены химические превращения карбамид-оксамидных удобрений с микроэлементами в процессе формирования гранул.

Таблица 3

Сравнительная характеристика физико-механических свойств гранулированных удобрений ($d_T = 2$ мм)

Состав удобрения	Разрушающее усилие, Н/гран	Слеживаемость, мПа $\cdot 10^2$
Карбамид	5,0	1,8
Карбамид + 0,2% Cu(II)	5,5	2,5
Карбамид + 0,2% Co(II)	5,2	2,7
KOU (5% оксаида) + 0,2% Cu(II)	10,2	-
KOU (5% оксаида) + 0,2% Co(II)	19,8	-
KOU (10% оксаида) + 0,2% Cu(II)	11,2	-
KOU (10% оксаида) + 0,2% Co(II)	10,8	-
KOU (20% оксаида) + 0,2% Cu(II)	12,6	1,0
KOU (20% оксаида) + 0,2% Co(II)	12,1	1,0

На основании полученных экспериментальных данных была разработана технология получения гранулированных оксамидсодержащих удобрений с реализацией процесса в аппарате РКСТ.

ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСАМИДА НА ОСНОВЕ ЦИАНИДА ВОДОРОДА КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В РЕАКТОРЕ-КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ ПОЛНОГО СМЕШЕНИЯ

Анализ теоретических и экспериментальных исследований процесса синтеза оксаида на основе цианида водорода в гомогенном медьсодержащем катализаторе позволил предложить новую технологию получения $(\text{CONH}_2)_2$ (рис.7).

Технология включает в себя ряд основных стадий: приготовление раствора кристаллизатора; синтез оксаида с последующей его кристаллизацией; фильтрование суспензии оксаида с промывкой кристаллов на барабанном вакуум-филт্রে; сушка готового продукта

и упаковка; очистка отходящих газов и сточных вод. Технологическая схема опытно-промышленной установки разработана с учетом требований, существующих норм и правил по технике безопасности при работе с цианидом водорода и представлена на рис.7.

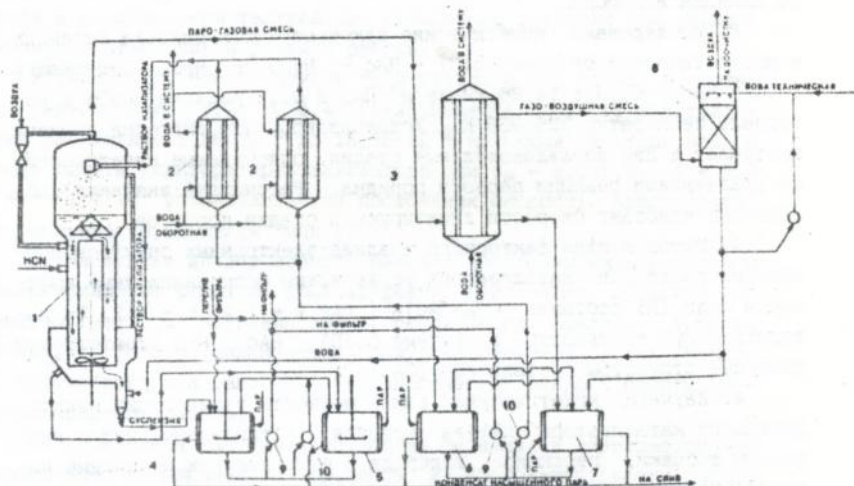


Рис.7 Технологическая схема опытно-промышленного производства оксамида мощностью 800 т/год: 1 - реактор-кристаллизатор; 2 - теплообменники; 3 - конденсатор; 4 - сборники суспензии оксамида; 5 - сборник, используемый для опорожнения катализатора; 6 - сборник циркуляции раствора катализатора; 7 - сборник для приготовления раствора катализатора; 8 - промыватель газа; 9 - насосы для перекачивания суспензии; 10 - насосы для перекачивания раствора катализатора

Выполненная технико-экономическая оценка производства оксамида на базе цианида водорода коксохимического производства, свидетельствующая о его конкурентоспособности в сравнении с технологией на базе синтетического HCN.

В В О Д Ы

1. Проведен анализ научно-технической литературы и патентных источников информации способов получения оксамида, подтвердивший целесообразность разработки технологии $(\text{CONH}_2)_2$ на базе отходящего цианида водорода.

2. Исследованы кинетические закономерности синтеза оксамида в каталитической системе $\text{Cu(II)} - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, содержащей $1 \cdot 10^{-2}$ кмоль Cu(II) ; $14,26$ кмоль/м³ HAc и $0,17$ кмоль/м³ H_2O_2 в интервале температур 325-353 К. Установлено, что гидролиз дициана протекает в две последовательные стадии, описываемые кинетическими уравнениями реакции первого порядка. Рассчитаны значения наблюдаемых констант скорости лимитирующей стадии процесса.

3. Методом план-факторного анализа электронных спектров поглощения растворов катализатора установлены координационные комплексы меди (II) состава: $\text{Cu}_m(\text{OAc})_n^p$, где $m = 1-4$, $n = 1-2$. За каталитическую активность в системе $\text{Cu(II)} - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}$ ответственны димерные структуры состава $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_2]^{2+}$.

4. Изучены кинетические закономерности регенерации медьсодержащего катализатора синтеза оксамида. Установлено, что с введением добавки пероксида водорода в каталитической системе параллельно протекают два конкурирующих процесса - синтез оксамида и регенерация катализатора; при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,15-0,30$ кмоль/м³. Лимитирующей стадией является синтез оксамида, что обеспечивает получение чистого $(\text{CONH}_2)_2$ без примесей сульфида меди.

5. Исследована растворимость оксамида в каталитической системе, содержащей $2,46$ кг/м³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $639,5-856,1$ кг/м³ HAc; $2,5-5,8$ кг/м³ H_2O_2 в интервале температур 323-353 К. Установлено, что с ростом температур растворимость оксамида повышается, достигая максимального значения $2,5$ кг/м³ при $T = 353$ К и $\text{C}_{\text{HAc}} = 639$ кг/м³. С повышением концентрации уксусной кислоты растворимость $(\text{CONH}_2)_2$ снижается с $2,5$ кг/м³ ($\text{C}_{\text{HAc}} = 639,5$ кг/м³) до $1,4$ кг/м³ ($\text{C}_{\text{HAc}} = 856,0$ кг/м³) при $T = 353$ К.

6. Установлено, что насыщенные растворы оксамида могут находиться в трех концентрационных зонах: стабильной, метастабильной и лабильной. В пределах концентраций $1,25-9,43 \text{ кг/м}^3$ при $T = 343 \text{ K}$; $C_{\text{нас}} = 748 \text{ кг/м}^3$ состояние растворов отвечает метастабильному и кристаллизация оксамида протекает с индукционным периодом. Изучено влияние температуры и концентрации уксусной кислоты на положение нижней и верхней границ метастабильности.

7. Изучено влияние технологических параметров (температуры, степени пересыщения, перемешивания) на скорость кристаллизации, гранулометрический состав, линейную скорость роста кристаллов оксамида в реакторе-кристаллизаторе идеального смешения при периодическом и стационарном режимах работы.

Установлено, что повышение температуры с 333 до 353 K и степени пересыщения с $1,99$ до $6,42$ увеличивает скорость кристаллизации оксамида с $1,98 \cdot 10^{-2}$ до $15,85 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3 \cdot \text{мин}$. В стационарном режиме работы реактора-кристаллизатора при $v_{\text{д}} = 5,0-6,0$; $T = 353 \text{ K}$; $Re = 1,6 \cdot 10^5$ устанавливается постоянная скорость кристаллизации оксамида ($0,18 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{мин)}$).

8. На основе дисперсионного анализа построены интегральные и дифференциальные функции распределения кристаллов оксамида по размерам; методом нелинейного регрессионного анализа выбраны функции, достоверно описывающие гранулометрический состав оксамида, полученного при различных технологических режимах работы реактора-кристаллизатора.

9. Определены качественный состав оксамида в зависимости от технологических параметров процесса и продолжительности работы реактора-кристаллизатора. Выявлены примеси элементарной серы в количестве $0,5-5\%$.

Полученные данные использованы при проектировании реактора-кристаллизатора опытно-промышленного образца.

10. На лабораторных установках, моделирующих работу промышленного оборудования - прилирования и РКСТ, проведено исследование грануляции карбамид-оксамидного удобрения. Установлены более высокие физико-механические свойства полученного удобрения в сравнении с чистым гранулированным карбамидом.

11. Исследовано влияние добавок оксамида на скорость кристаллизации карбамида, его кристалло-структурные характеристики и содержание биурета. Выявлено, что с введением добавок оксамида в количестве ($0,5-20,0\%$) кристаллическая структура карбамида стано-

вится более плотной, мелкозернистой с меньшим содержанием дефектов (микртрещины и т.д.), при этом скорость накопления биурета в плаве $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ снижается.

12. Изучены физико-химические основы получения гранулированных карбамид-оксамидных удобрений в сочетании с микровлементами $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$.

13. Разработана технология получения карбамид-оксамидных удобрений с грануляцией в аппаратах РКСТ. Получены и испытаны опытные партии удобрений и установлена высокая их эффективность в полевых и вегетационных условиях под различные сельскохозяйственные культуры в сравнении с карбамидом.

14. Выполнена технико-экономическая оценка производства оксамида из отходящего цианида водорода коксохимического производства, свидетельствующая о его конкурентоспособности в сравнении с технологией на базе синтетического HCN .

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

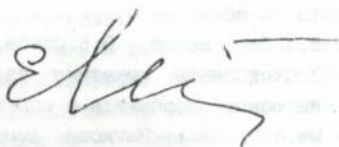
1. В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова. Оксамид: свойства, технология, применение / К.: Наукова думка, 1988.-156 с.
2. Исследование каталитического влияния $\text{Cu}(\text{II})$ на кинетику процесса гидратации дициана в оксамид в концентрированных растворах карбоновых кислот / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова. // Тез.докл. IV Международного симпозиума по гомогенному катализу.- Л., 1984.-Т.2.-С.120-121.
3. Исследование механизма активации $-\text{C}\equiv\text{N}$ -связи дициана в процессе синтеза оксамида некоторыми комплексами переходных металлов / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова // Тез.докл. Международного симпозиума по гомогенному катализу.- Л., 1984.-Т.1.-С.150-151.
4. Рекуперация цианистых соединений гальванических производств совмещенным окислением-гидролизом, катализируемым ацетатными комплексами меди (II) / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.В.Федин // Тез.докл. Межреспубликанской научно-технической конф. "Прогрессивные технологии электрохимической обработки металла и экология гальванического производства".- Волгоград.-1990.-С.42-43.
5. Нахождение оптимальных условий процесса извлечения и катали-

- тической переработки в оксамид цианида водорода из коксового газа / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.В.Федин // Тез. докл. республиканской научно-техн. конф. "Проблемы и опыт охраны окружающей среды в республике". - К., 1990. - Т.1. - С.26.
6. План-факторный анализ процесса рекуперации цианида водорода из воды закрытого цикла охлаждения коксового газа / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.В.Федин, Е.С.Смирнова // Тез. докл. III научно-практ. конф. "Основные направления снижения загрязнения воздуха в городах и промышленных центрах". - Челябинск, 1990. - С.35
7. Охрана окружающей среды от цианистых соединений: электрохимических производств с помощью каталитической системы ацетатных комплексов меди. План-факторный анализ равновесной каталитической системы / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.В.Федин, Е.С.Смирнова // Тез. докл. V Украинской Республиканской конф. по электрохимии. - Ужгород, 1990. - Т.2. - С.17-19.
8. План-факторный анализ процессов гомогенного катализа ацетатными комплексами при гидролизе дициана в оксамид / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.В.Федин // Механизмы реакции нуклеофильного замещения и присоединения: Тез. докл. Всесоюз. совещания. - Донецк, 1991. - С.45.
9. В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.С.Каташинский. Кинетические закономерности гидролиза дициана в оксамид в концентрированных растворах хлористоводородной кислоты // Иваново: ИХТИ, Известия ЕУВов. Химия и хим. технология, 1991. - Т.34. - Вып.10. - С.50-54.
10. Изучение основных закономерностей массовой кристаллизации оксамида при создании пересыщения за счет химической реакции / Е.С.Смирнова, В.К.Стеба, А.Н.Медяный // Тез. докл. VII Республиканской конф. "Повышение эффективности совершенствования процессов и аппаратов хим. производств". - Днепропетровск, 1991. - С.102.
11. Описание гранулометрического состава оксамида функциями распределения случайных величин / Е.С.Смирнова, В.К.Стеба, А.Н.Медяный // Тез. докл. VII Республиканской конф. "Повышение эффективности совершенствования процессов и аппаратов хим. производств". - Днепропетровск, 1991. - С.134.
12. Промышленная кристаллизация оксамида в циркуляционных кристаллизаторах непрерывного действия / В.К.Стеба, Е.С.Смирнова,

- В.С.Еремеев // Тез.докл. IV Всесоюз.конф. по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смеси. - Иваново, 1989. - С.20.
13. Исследование процесса фильтрации суспензии оксамида на установке, моделирующей барабанный вакуум-фильтр / В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова, О.Г.Сидоренко // Тез.докл. Всесоюз.научн. конф. "Повышение эффективности совершенствования процессов и аппаратов хим.производства". - Харьков, 1985. - С.41.
 14. Исследование физико-механических свойств гранулированного удобрения на основе оксамида в сочетании со связующими / А.А.Пивоваров, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Артышенко // В кн.: Материалы VII Всесоюз.научно-техн.конф. "Технология неорг.в-в и минер.удобрений". - Горький, 1985. - Т.1. - С.33.
 15. В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Пивоваров. Исследование физико-механических свойств гранулированного карбамида, модифицированного оксамидом. - К.: Наукова думка. Химическая технология, 1985. - N 4. - С.3-6.
 16. В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров и др. Исследование влияния порошкообразного оксамида на кинетику кристаллизации карбамида / М.: Наука. Журн.приклад.химии. - 1987. - N 3. - С.465-469.
 17. Физико-химические основы получения медленнодействующего удобрения оксамида на основе цианида водорода коксохимического производства / В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова, В.К.Стеба // Тез.докл. XIV Всесоюз.научно-практ.конф. по технологии неорг.веществ и минеральных удобрений, 1989. - Т.1. - С.56.
 18. Получение и исследование удобрений пролонгированного действия на основе оксамида / В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова // Тез.докл. Всесоюз.научно-техн.конф. "Реакимтехника-2", Днепрпетровск, 1985. - Т.2. - С.14.
 19. В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров. Исследования физико-механических свойств карбамидоксамидных удобрений пролонгированного действия в сочетании с микроэлементами. - К.: Наукова думка. Химическая технология, 1987. - N 4. - С.77-80.
 20. В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Пивоваров и др. Исследование влияния микроэлементов (Cu и Co) на скорость накопления биурета в расплавах карбамида оксамидных удобрений / М.: Наука. Журн.прикл.химии, 1987. - N 10. - С.4-6.

21. С.М.Нейковский, В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова и др. Кинетика термоллиза оксамида и его комплекса с медью (II) / Иваново: ИХТИ. Изв.ВУЗов. Химия и хим.технология,1990.-N 10.-С.35-37.
22. В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Пивоваров и др. Исследование кинетики растворения гранулированных удобрений на основе карбамида в сочетании с оксанидом и микроэлементами. - К.: Наукова думка. Химическая технология,1987.-N 2.-С.10-14.
23. В.Т.Рымарь, А.Ч.Уджуку, В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова и др. Оксамид как медленнодействующее удобрение / М.: Агропромиздат. Химия в сельском хозяйстве,1987.-N 6.-С.52-54.
24. В.Т.Рымарь, А.Ч.Уджуку, В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова и др. Влияние различных форм азотных удобрений на продуктивность риса / К.: Наукова думка. Физиология и биология культурных растений, 1989. - Вып.21.-Т.1.-С.97-101.
25. А.с. 15111258 (СССР), С07С 103/14. Способ получения оксамида / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова и др. - Спубл. 30.09.89. Бюл. N 36.
26. А.с. 1616897 (СССР), С07С. Способ непрерывного получения оксамида / В.С.Еремеев, Ю.Г.Свердлин, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова и др. - Спубл. 30.12.88. Бюл. N 49.
27. А.с. 1283240 (СССР), МКИ⁴ С05Д 9/02. Способ получения сложного удобрения / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров, Е.С.Смирнова и др. - Спубл. 15.01.87. Бюл. N 2.
28. А.с. 1281556 (СССР), МКИ⁴ С05С 9/00. Способ получения гранулированного азотсодержащего удобрения / В.Д.Пархоменко, Е.С.Смирнова, В.К.Стеба, А.А.Пивоваров. - Спубл. 07.01.87. Бюл. N 1.
29. А.с. 1346634 (СССР), МКИ⁴ С05С 9/00. Способ получения гранулированного медленнодействующего азотного удобрения / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Пивоваров. - Спубл. 23.10.87. Бюл. N 39.
30. А.с. 1357403 (СССР), МКИ⁴ С05С 9/00. Способ получения гранулированного карбамида / В.Д.Пархоменко, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова, А.А.Пивоваров. - Спубл. 07.12.87. Бюл. N 45.
31. Спецтема / В.Д.Пархоменко, А.А.Пивоваров, В.К.Стеба, Е.С.Смирнова и др. // В кн.: ГИАП. ГОСНИИметанолпроект работы в области массообменных процессов за период 1981-1983 гг. по

координационному плану головного подразделения. - Северодонецк, 1983. С. 18-19.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Евгений' (Evgeniy), written in a cursive style.

Подписано в печать 9.11.92. Формат 60 x 84
1/16. Усл. печ. л. 1.26. Заказ 176 Тираж 100 экз.
ДХТИ. Ратапринт.

Ab 26.132

AV 26.132