

**Висновки.** На основі результатів досліджень встановлено, що ступінь перетворення циркону з різним розміром частинок цирконового концентрату в залежності від часу спікання при температурі процесу  $650^{\circ}\text{C}$  дає можливість стверджувати, що цирконий концентрат з розміром часток 1 мм спікається гірше, ніж концентрат з розмірами часток 50 мкм і 10 мкм. Для різного розміру часток ступінь перетворення циркону в процесі спікання цирконового концентрату з їдким натром має такі значення: 1 мм – 78%; 50 мкм – 90%; 10 мкм – 99%.

Таким чином, для досягнення максимального ступеня вилучення цирконію рекомендовано попередньо подрібнити концентрат до 10 мкм та проводити процес при температурі  $650^{\circ}\text{C}$  впродовж 120 хвилин.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Хлопицкий А.А. Исследование процесса вскрытия циркона / А.А.Хлопицкий, В.Г.Верещак // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин, 14-16 жовтня 2008 р.: тези доп. – Дніпродзержинськ, 2008. – С.217.
2. Верещак В.Г. Исследование процесса вскрытия циркона / В.Г.Верещак, А.А.Хлопицкий, А.С.Баскевич // Вопросы химии и химической технологии. – Днепрпетровск. – 2009. – №2. – С.117-119.
3. Хлопицкий О.О. Дослідження процесу водного вилуговування цирконію зі спіків при спіканні циркону з їдким натром / О.О.Хлопицький, В.Г.Верещак // Хімія і сучасні технології: IV Міжнародна науково-технічна конференція студентів і аспірантів, 22-24 травня 2009 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С.75.

*Надійшла до редколегії 02.10.2012.*

УДК 66.094.3.097

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент  
БОГДАНОВА Н.М., студентка

Дніпродзержинський державний технічний університет

### КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТУ КИСНЕВИМИ СПОЛУКАМИ АЗОТУ

**Вступ.** Оксиди азоту є основною сировиною у багатьох технологічних процесах, зокрема у виробництві нітратної кислоти. Існують різні способи отримання оксидів азоту, однак, найбільш поширеним у промисловому значенні є каталітичне окислення аміаку киснем повітря до оксиду азоту (II) [1]. Окиснення проводиться на платиноїдних каталізаторах при температурі  $800-950^{\circ}\text{C}$  і атмосферному або підвищеному тиску. Теплота реакції окиснення аміаку використовується для виробництва пари, а оксид азоту (II) переробляється в нітратну кислоту. Недоліком такого способу є використання для отримання оксидів азоту (II) дорогої сировини – аміаку і дорогих платиноїдних каталізаторів.

Розвиток суспільства потребує створення нових ефективних та економічно вигідних технологій, у тому числі і технологій виробництва неорганічних речовин. Тому представляє інтерес каталітичне окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту (парами нітратної кислоти, газовою сумішшю парів нітратної кислоти, оксидів азоту та кисню), основною сировиною якого є молекулярний азот повітря – сировина дешева та доступна. Процес окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азо-

ту є не новим, але до недавнього часу закритим і тому маловідомим. Дослідження є продовженням роботи авторів, яка була розпочата наприкінці 80-х – на початку 90-х років минулого сторіччя.

**Постановка задачі.** Метою роботи є дослідження процесу отримання оксидів азоту з молекулярного азоту шляхом окиснення останнього кисневими сполуками азоту.

**Результати роботи.** Дослідження проводилися у двох напрямках: отримання оксидів азоту шляхом окиснення молекулярного азоту на кобальтово-стронцієвому каталізаторі газовою сумішшю парів нітратної кислоти і кисню та газовою сумішшю парів нітратної кислоти, кисню та оксидів азоту. У рамках даної публікації розглядаються результати досліджень за першим напрямком, тобто окиснення азоту сумішшю парів нітратної кислоти та кисню або тільки парами нітратної кислоти.

У якості основної сировини використовували молекулярний азот та кисень повітря або газоподібні азот та кисень з балонів. Нітратна кислота для отримання парів у визначеній кількості подавалася у спеціальний апарат, у якому відбувалося насичення газової суміші парами кислоти. У якості каталізатора застосовували високотемпературний каталізатор на основі оксиду кобальту та оксиду цирконію типу К-04 (МХД), який містить оксид цирконію з додаванням одного відсотку оксиду кобальту.

Дослідження проводилися на установці, схема якої представлена на рис.1.

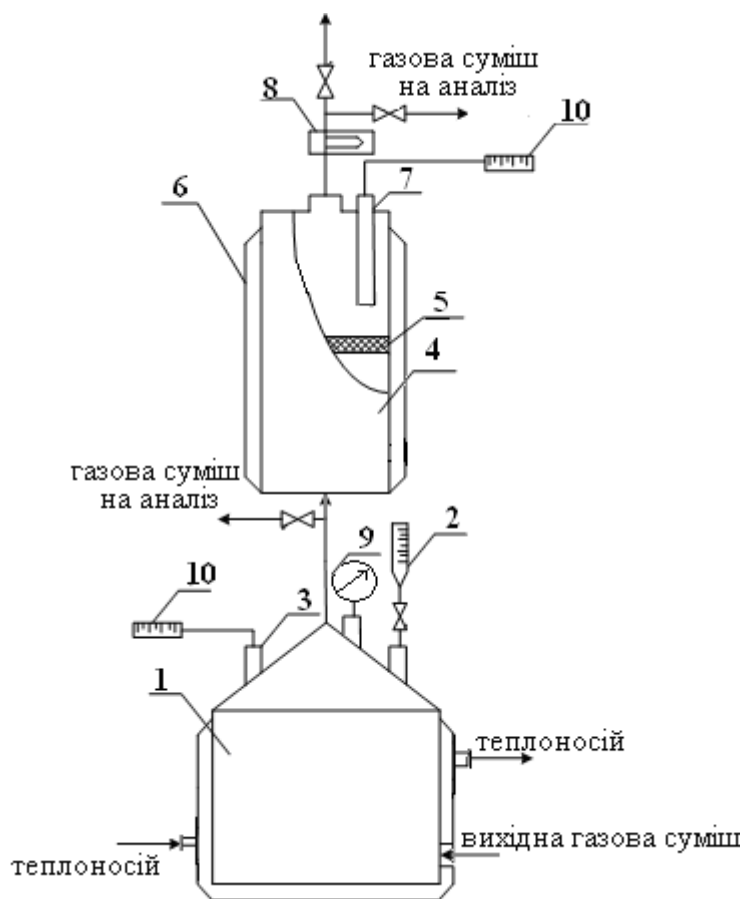


Рисунок 1 – Схема установки для дослідження процесу окиснення азоту

(термопары ТХК – Тип L 17 та мілівольтметри 10), тиску (манометр 9) та витрати газової суміші на виході з реактора (витратомір 8).

Вихідний газ, який містить азот або суміш азоту та кисню у визначених пропорціях, надходить в апарат для підготовки паро-газової суміші 1 (насичувач), який являє собою ємність з нержавіючої сталі, оснащену сорочкою та термокарманом 3. Нітратна кислота у визначеній кількості заливається у насичувач через воронку 2. Газова суміш молекулярного азоту та кисню поступає у насичувач через перфоровану нержавіючу трубку внутрішнім діаметром 12 мм, яка розташована в апараті 1 таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл газу у рідині. У насичувачі відбувається насичення газової суміші парами нітратної кислоти, і паро-газова суміш потрапляє у реактор 4, оснащений електропідігрівачем 6, решіткою для розміщення каталізатора 5 та термокарманом 7.

В установці передбачені контроль та регулювання температури у реакторі та насичувачі

Окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту є складним процесом, на який можуть впливати багато різних чинників. Дослідження проводили при температурі в реакторі 460-490<sup>0</sup>С, температурі в насичувачі 19-65<sup>0</sup>С, тиску у насичувачі 1-16 атм, об'ємній швидкості газової суміші від 3,5 до 7 літрів у хвилину.

За основний показник ефективності процесу окиснення молекулярного азоту прийнято приріст вмісту оксидів азоту в газовій фазі після каталізатора порівняно із вмістом оксидів азоту в суміші до каталізатора у відсотках, який розраховано за формулою:

$$П = \frac{M_{NO_x(вих)} - M_{NO_x(вх)}}{M_{NO_x(вх)}} \cdot 100\%$$

де  $M_{NO_x(вх)}, M_{NO_x(вих)}$  – кількість оксидів азоту на вході та виході з реактора.

При вищезазначених умовах проведення експерименту відбувається стійкий приріст оксидів азоту у газі після каталізатора, величина якого залежить від таких факторів, як вміст оксидів азоту та кисню у вихідній газовій суміші, температура в зоні каталізу та у насичувачі, об'ємна швидкість вихідної газової суміші.

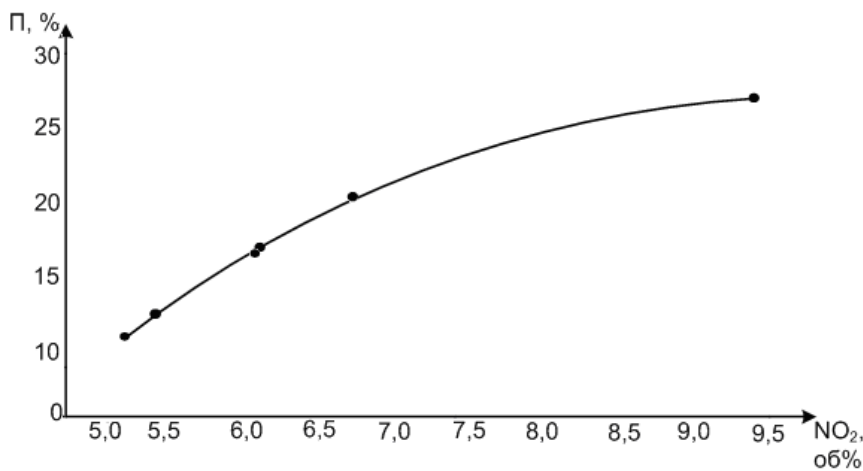


Рисунок 2 – Залежність приросту оксидів азоту від вмісту NO<sub>2</sub> у вихідній газовій суміші

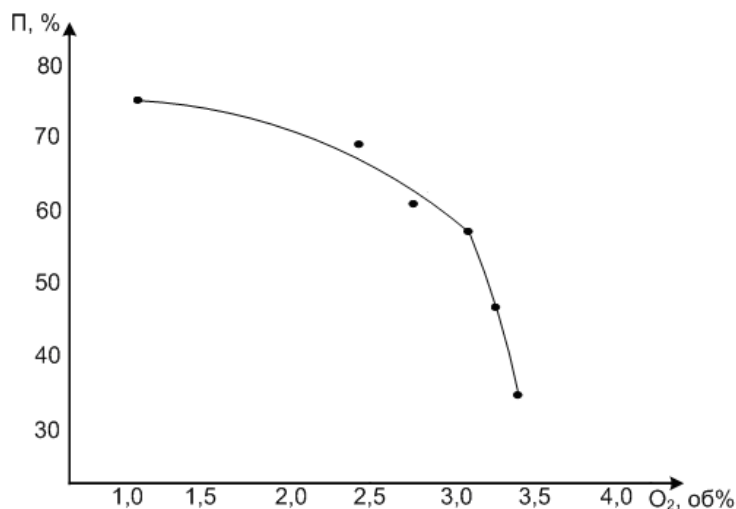


Рисунок 3 – Залежність приросту оксидів азоту від вмісту O<sub>2</sub> у вихідній газовій суміші

На рис.2 представлено залежність приросту оксидів азоту у газовій суміші після каталізатора від вмісту NO<sub>2</sub> у вихідній газовій суміші без кисню.

З підвищенням вмісту оксидів азоту в газовій фазі приріст оксидів азоту збільшується. Однак без додавання кисню у вихідну газову суміш максимальне значення приросту оксидів азоту на виході не перевищує 30%.

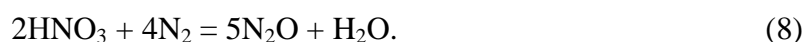
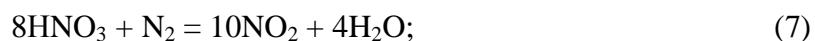
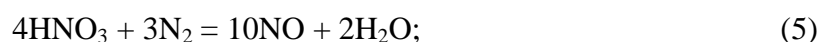
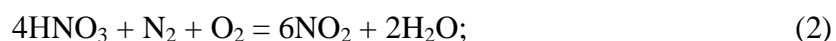
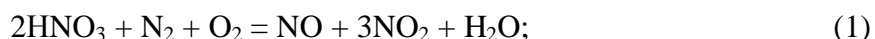
Оскільки цікавим є використання у якості сировини азоту повітря, проведено дослідження впливу кисню на процес окиснення молекулярного азоту (рис.3).

З підвищенням вмісту кисню в газовій фазі з 1,0 до 3,5% у досліджуваних умовах приріст оксидів азоту у газовій суміші на виході з реактора зменшується, причому, особливо різко зниження відбувається при вмісті кисню в газовій фазі, більшому від 2,5%. З рис.3 вид-

но, що, хоча збільшення кількості кисню у вихідній газовій суміші призводить до зниження приросту оксидів азоту, значення приросту при концентраціях кисню до 2,5% значно вищі, ніж у відсутності останнього, і складають 55-75%.

Слід зазначити, що швидкість потоку вихідної газової суміші також значно впливає на ступінь протікання процесу в досліджуваному інтервалі від 3,5 до 7 л/хв. Зі збільшенням об'ємної швидкості в указаних інтервалах середній приріст зменшується з 34,62% до 25,6%.

У процесі каталітичного окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти при підвищених температурах і в умовах спеціальної підготовки газової суміші теоретично можливим є протікання багатьох реакцій, зокрема наступних:



Для визначення найбільш вірогідного механізму процесу окиснення молекулярного азоту розраховано зміну енергії Гіббса ( $\Delta H_T$ ), ентропію ( $\Delta S_T$ ) та ізобарно-ізотермічний потенціал ( $\Delta G_T$ ). Зміну енергії Гіббса вищезазначених реакцій розраховано за рівнянням Кірхгофа [2]:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT,$$

де  $\Delta C_p$  – різниця ізобарної теплоємності продуктів реакції та вихідних речовин;

$T_1$  – температура за стандартних умов, 298 К;

$T_2$  – температура процесу каталітичного окиснення азоту, 763 К.

Зміну ентропії та ізобарно-ізотермічний потенціал розраховано за формулою [2]:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT;$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Результати розрахунків представлено в табл.1, з якої видно, що всі можливі реакції окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислота або сумішшю парів нітратної кислоти та кисню є ендотермічними. Причому, ізобарний потенціал за нормальних умов для всіх наведених реакцій має велике позитивне значення, що свідчить про те, що перебіг реакцій неможливий.

При температурі 763К всі реакції мають  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ , знак же  $\Delta G$  залежить від співвідношення  $\Delta H$  і  $T\Delta S$ .

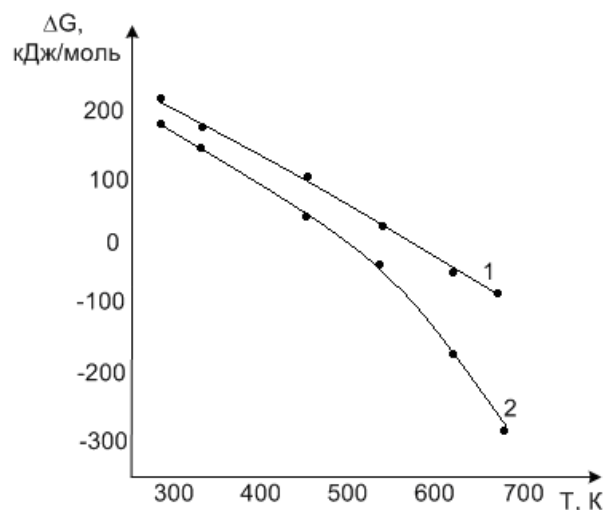
Протікання будь-якої реакції можливе, якщо вона супроводжується зменшенням ізобарного потенціалу. При температурі 490<sup>0</sup>С, при якій проведені дослідження, протікання реакцій (5) та (8) неможливе, оскільки енергія Гіббса має велике позитивне значення. Реакції (2), (3), (6), (7) при вказаній температурі можуть протікати так, як і реак-

Таблиця 1 – Розрахункові значення зміни енергії Гіббса, ентропії та ізобарно-ізотермічного потенціалу

Номер реакції	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta H_{763}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль · К	$\Delta S_{763}$ , Дж/моль · К	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{763}$ , кДж/моль
1	219,84	283,86	189,44	316,44	163,39	42,4
2	257,16	384,76	354,14	607,06	151,63	-78,43
3	107,69	183,29	410,08	558,90	110,59	-243,14
4	333,98	401,59	335,64	469,32	233,96	43,50
5	964,62	1095,10	635,5	898,24	769,88	409,74
6	371,3	519,40	500,34	793,07	222,20	-85,72
7	445,94	741,32	829,74	1340,95	198,68	-281,82
8	436,06	504,85	-11,69	122,94	439,54	411,05

ції (1) та (4), але останні – при більш високих температурах.

Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій окиснення (6) та (7) від температури представлено на рис.4.



- 1 – крива для реакції (6);
- 2 – крива для реакції (7)

Рисунок 4 – Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції від температури

З підвищенням температури величина ізобарно-ізотермічного потенціалу стає все більш негативною. Енергія Гіббса для реакції (6) (крива 1) набуває негативного значення за температури більше 600К (327<sup>0</sup>С), а для реакції (7) (крива 2) – приблизно при 500К (227<sup>0</sup>С). Тобто за зазначених температур вже відбувається утворення оксидів азоту.

Розраховані константи хімічних реакцій (6) та (7) (табл.2) свідчать про те, що за нормальних умов протікання хімічних реакцій неможливе, але з підвищенням температури константи рівноваги зростають, і рівновага реакцій зміщується в сторону утворення продуктів реакції.

Таблиця 2 – Константи рівноваги реакцій (7) та (8) у залежності від температури

Температура, К	Константа рівноваги $K_{рівн}$	
	реакції	
	$4HNO_3 + N_2 = 2NO + 4NO_2 + 2H_2O$	$8HNO_3 + N_2 = 10NO_2 + 4H_2O$
298	$1,076 \cdot 10^{-39}$	$1,434 \cdot 10^{-35}$
363	$1,502 \cdot 10^{-27}$	$4,122 \cdot 10^{-21}$
463	$3,009 \cdot 10^{-15}$	$1,164 \cdot 10^{-4}$
563	$1,490 \cdot 10^{-6}$	$2,308 \cdot 10^6$
663	5,076	$8,835 \cdot 10^{14}$
763	$7,437 \cdot 10^5$	$2,010 \cdot 10^{19}$

Слід зазначити, що у ході досліджень проведені досліди щодо окиснення молекулярного азоту на катализаторі при температурі 490<sup>0</sup>С шляхом подачі молекулярного азоту або азотно-кисневої суміші відразу на катализатор без насичування її парами нітратної кислоти. Приросту оксидів азоту у газовій суміші після катализатора у порівнянні з вихідною газовою сумішшю не спостерігалось у жодному випадку. Тобто, окиснення молекулярного азоту киснем у досліджуваних умовах не відбувається.

**Висновки.** Підсумовуючі результати досліджень окиснення молекулярного азоту, можливо дістатись висновку, що каталітичне окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти у присутності або відсутності кисню при температурі 450-490<sup>0</sup>С на цирконієвому катализаторі зі спеціальною підготовкою вихідної газової суміші є можливим. У якості кінцевого продукту в процесі утворюються оксиди азоту (NO<sub>2</sub>) певної концентрації, які можуть бути перероблені в нітратну кислоту або інші продукти хімічної технології.

Застосування оксидно-цирконієвого катализатора К-04 в процесі окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту замість зазвичай використовуваних платиноїдних сіток сприяє зниженню вартості отриманого продукту (оксидів азоту) без погіршення якості останнього.

Термодинамічні та кінетичні розрахунки можливих реакцій окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти показали, що з ряду теоретично можливих реакцій найбільш вірогідним є протікання реакцій (2), (3) та (6), (7), причому, застосування катализатора, підвищеної температури у зоні каталізу та спеціальної підготовки вихідної газової суміші сприяє протіканню процесу утворення оксидів азоту з молекулярного азоту.

В цілому, процес окиснення молекулярного азоту сумішшю парів нітратної кислоти та кисню або парами нітратної кислоти без кисню є складним, багатопараметричним процесом, на протікання якого впливають багато факторів – контрольованих, таких як температура, тиск, концентрації речовин, витрати вихідних речовин, склад та фізико-хімічні властивості катализатора, та неконтрольованих на даному етапі досліджень – таких як, наприклад, коливання рідкої фази у насичувачі при пропусканні через неї газової суміші під тиском, що впливають на вихід оксидів азоту. Тому для отримання більш стійких результатів та більш достовірних висновків потрібні додаткові дослідження.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 2070865 С01В21/26 Российская Федерация. Способ получения оксидов азота / [Караваев М.М., Иванов Ю.А., Кисиль И.М., Лоцман А.А. и др.]; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Нитрохим". – № 95112425/25; заявл. 19.07.1995; опубл. 27.12.1996.
2. Коренев Ю.М. Общая и неорганическая химия. Часть III: Основы химической термодинамики и кинетики / Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко. – М.: Издательство Московского университета, 2002. – 48с.

Надійшла до редколегії 20.11.2012.