

С. І. АВИНА, Г. І. ГРИНЬ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ВИХІДНОЇ ГАЗОВОЇ СУМІШІ НА УТВОРЕННЯ ЦІАНИСТОГО ВОДНЮ

Представлені основні результати досліджень щодо впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню окиснювальним амоніолозом метану. Виявлено, що ступінь перетворення реагентів у ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їх співвідношення в початковій суміші. Доведено, що максимальний ступінь перетворення аміаку та метану досягається при співвідношенні компонентів аміак/метан у реакційній суміші, що дорівнює 0,9–0,95. Максимальний вихід ціаністого водню окислювальним амоніолозом метану складає 62–72 % та досягається при співвідношенні компонентів у початковій реакційній суміші при співвідношенні аміак/метан, що дорівнює 0,8–0,9. Досліджено вплив температури на процес утворення ціаністого водню методом Андрусова. Отримані результати досліджень можна використовувати на сучасних азотно-тукових комбінатах для оптимізації процесу синтезу синильної кислоти.

Ключові слова: ціаністий водень, синильна кислота, каталізатор, метан, аміак, синтез.

С. И. АВИНА, Г. И. ГРИНЬ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ИСХОДНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Представлены основные результаты исследований по влиянию состава исходной газовой смеси на образование цианистого водорода окислительным амоніолозом метана. Промышленное производство цианистого водорода является основой производства одного из важных компонентов в золотодобыче - цианида натрия. На сегодняшний день основной способ производства цианистого натрия базируется на нейтрализации синильной кислоты, полученной каталитическим синтезом метана, аммиака и кислорода воздуха на платиновом катализаторе, раствором щелочи. Этот метод достаточно мало изучен и имеет большие перспективы для дальнейшего его совершенствования. Цель исследования заключалась в установлении оптимального соотношения компонентов начальной газовой смеси и влияние их на выход цианистого водорода. При окислительном амоніолозе метана с учетом неравномерности диффузии газов и меньшей себестоимости метана, по сравнению с аммиаком, процесс получения цианистого водорода проводят с небольшим избытком метана относительно аммиака. Установлено, что при пониженном содержании одного из реагентов в начальной газовой смеси после реактора синтеза цианистого водорода в контактном газе присутствует значительное количество непрореагировавших компонентов смеси. Выявлено, что степень превращения реагентов в цианистый водород зависит не только от начальной концентрации, а также и от их соотношения в исходной смеси. Доказано, что максимальная степень превращения аммиака и метана достигается при соотношении компонентов аммиак/метан в реакционной смеси, равном 0,9–0,95. Максимальный выход цианистого водорода окислительным амоніолозом метана составляет 62–72 % и достигается при соотношении компонентов в начальной реакционной смеси при соотношении аммиак/метан равном 0,8–0,9. Исследовано влияние температуры на процесс образования цианистого водорода методом Андрусова. Установлено, что повышение температуры процесса получения цианистого водорода окислительным амоніолозом метана оказывает положительный эффект на выход целевого продукта. Полученные результаты исследований можно использовать на современных азотно-туковых комбінатах для оптимізації процесса синтеза синильной кислоты.

Ключевые слова: цианистый водород; синильная кислота; катализатор, метан, аммиак, синтез.

S. I. AVINA, G. I. GRYN, T. V. SHKOLNIKOVA

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE INITIAL GAS MIXTURE ON THE FORMATION OF HYDROGEN CYANIDE

The main results of research on the influence of the composition of the initial gas mixture on the formation of hydrogen cyanide by the oxidative ammonolysis of methane is considered. Industrial production of hydrogen cyanide is the basis for the production of one of the important components in gold mining, sodium cyanide. Today, the main method of production of sodium cyanide is based on the neutralization of hydrocyanic acid obtained by the catalytic synthesis of methane, ammonia and oxygen of the air on a platinum catalyst, with an alkali solution. This method has been little studied and has great prospects for its further improvement. The purpose of the study was to establish the optimal ratio of the components of the initial gas mixture and their influence on the output of hydrogen cyanide. In oxidative ammonolysis of methane, taking into account the uneven diffusion of gases and lower cost of methane, compared with ammonia, the process of producing hydrogen cyanide is carried out with a small excess of methane relative to ammonia. It has been established that with a reduced content of one of the reactants in the initial gas mixture after the reactor of hydrogen cyanide synthesis, a significant amount of unreacted components of the mixture is present in the contact gas. It was revealed that the degree of conversion of reagents into hydrogen cyanide depends not only on the initial concentration, but also on their ratio in the initial mixture. It is proved that the maximum degree of conversion of ammonia and methane is achieved when the ratio of ammonia / methane in the reaction mixture is 0.9–0.95. The maximum yield of hydrogen cyanide by oxidative ammonolysis of methane is 62–72 % and is achieved when the ratio of components in the initial reaction mixture when the ratio of ammonia / methane is 0.8–0.9. The effect of temperature on the formation of hydrogen cyanide by the Andrussov method has been investigated. It has been established that increasing the temperature of the process for producing hydrogen cyanide by the oxidative ammonolysis of methane has a positive effect on the yield of the target product. The results obtained can be used in modern nitrogen-fertilizer plants to optimize the process of synthesis of hydrocyanic acid.

Keywords: hydrogen cyanide; hydrocyanic acid; catalyst, methane, ammonia, synthesis.

Вступ. Промислове виробництво синильної кислоти є основою виробництва одного з важливих компонентів в золотодобуванні – ціаніду натрію [1–4]. Аналіз світового ринку споживання ціаніду натрію показав, що попит на нього зростає з кожним роком через зростання видобутку золота та відкриття нових родовищ, а також афінажу золотомісних шлаків

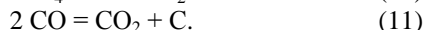
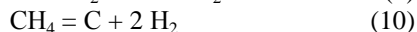
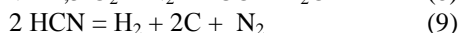
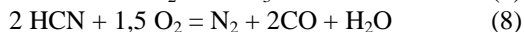
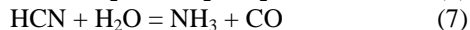
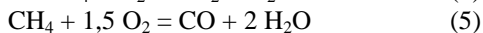
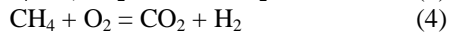
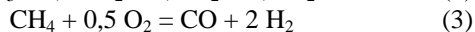
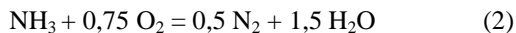
[5–8], тому дослідження цієї технології буде актуальне та економічно доцільно.

На сьогоднішній день основний спосіб виробництва ціаністого натрію базується на нейтралізації синильної кислоти (HCN), отриманої каталітичним синтезом метану, аміаку і кисню повітря на платиновому катализаторі, розчином луку [1, 9–10].

Реакція протікає ауто термічно без підведення тепла ззовні і описується наступним рівнянням:



Основна реакція отримання ціаністого водню супроводжується рядом побічних реакцій, що ведуть до втрати вихідної сировини і забруднення реакційного газу.



Внаслідок протікання цих реакцій збільшується витрата аміаку і метану, що призводить до збільшення собівартості синильної кислоти. Також в контактних газах крім ціаністого водню присутні гази, що не прореагували (метан, аміак, кисень) та побічні продукти такі як: оксид вуглецю (II), оксид вуглецю (IV) і водень [10].

У залежності від температури конверсії, часу контактування, складу початкової суміші буде змінюватися вихід ціаністого водню.

Якщо враховувати тільки основну реакцію (1), то склад початкової суміші повинен бути наступним, % об.: NH_3 –10,95, CH_4 –10,95, O_2 –16,4, N_2 –61,7 або мольне співвідношення компонентів суміші повинні ставитися як 1:1:1,5 [1,10]. Але на практиці це співвідношення не дотримується і може коливатися в різних межах.

Аналіз основних досягнень та літератури. Авторами роботи [11] встановлено, що максимальний вихід по ціаністому водню досягається при початковому складі суміші, близькому до стехіометричного (аміак – 10,92 % об., метан – 10,92 % об., решта повітря), при цьому вихід продукту досягає 68 %.

Автори [12] зазначили, що водень негативно впливає на синтез HCN. Це обумовлено тим, що водень взаємодіє з платиною, утворюючи легкосублімовані гідриди, випаровування яких призводить до втрат металів платинової групи і при цьому розпушує поверхню платиноїдного каталізатора, а також зменшується механічна міцність сіток внаслідок впливу гідродинамічних характеристик газового потоку.

У роботі [13] експериментально показано, що додавання кисню до суміші $\text{CH}_4:\text{NH}_3=1:1$ при температурі 730 °C і 1150 °C викликало падіння продуктивності ціаністого водню, в той час як концентрація NO збільшувалася. Також додавання кисню забезпечує зменшення поверхневого вуглецю приблизно від моношару до невеликого покриття. Кисень реагує з аміаком до утворення NO швидше, ніж з метаном до утворення CO по реакціях (3, 5), хоча в реакторі при високих концентраціях NO, він може реагувати з CH_4 з утворенням HCN. Також виявлено невелику кількість CO_2 , яка утворилася за реакціями (4, 6).

Авторами [14] досліджено вплив водню на вихід ціаністого водню методом окиснювального амонілізу метану на платиноїдному каталізаторі. Встановлено, що при додаванні невеликих кількостей H_2 до суміші при співвідношенні $(\text{CH}_4+\text{NH}_3)/\text{O}_2 = 2$ збільшувалася ступінь перетворення аміаку з 74 % до 82 %, тоді як селективність за CH_4 майже не змінювалася. Однак збільшення селективності HCN з додаванням H_2 супроводжувалося зменшенням конверсії аміаку і, отже, подача водню буде корисна тільки тоді, коли аміак відділяють від потоку цільового продукту і повертають назад в реактор.

Не дивлячись на те, що процес отримання ціаністого водню методом окиснювального амонілізу метану має більш високі показники в порівнянні з іншими методами виробництва [15–16], він досить мало вивчений і має великі перспективи для подальшого його вдосконалення.

Постановка завдання. Мета дослідження полягала у встановленні оптимального співвідношення компонентів початкової газової суміші і вплив на вихід ціаністого водню.

Виклад основного матеріалу. З практики роботи реального виробництва синильної кислоти відомо, що відсутній будь-який один технологічний параметр, зміна якого визначає ефективність синтезу в цілому. Це дозволяє припустити, що процес окисного амонілізу метану можна розглядати як складну систему, яка характеризується впливом всієї сукупності технологічних параметрів на вихід ціаністого водню.

У промислових умовах з урахуванням нерівномірності дифузії газів та меншої собівартості метану, ніж аміаку, процес отримання ціаністого водню проводять з невеликим надлишком метану відносно аміаку. Суттєве підвищення концентрації над стехіометричною необхідною кількістю реагентів недоцільно, тому що починається просок непрореагованого метану, що призводить до утворення вуглецю на поверхні платиноїдного каталізатора. Крім того при зниженому вмісті одного із реагентів в початковій газовій суміші присутня більша кількість оксиду нітрогену та кисню, що не прореагував. Таким чином ступінь перетворення реагентів в ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їх співвідношення.

Дослідження впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню проводились в проточному реакторі на 8 платиноїдних сітках, наступного складу, % мас.: Pt–90, Rh–10. Температура процесу коливалася в межах 940–990 °C.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші (метан, аміак, повітря) на ступінь перетворення аміаку в ціаністий водень показано на рис. 1. Аналіз даних дозволив лише виявити тенденцію впливу початкових реагентів. Видно, що в широкому інтервалі технологічних параметрів збільшення співвідношення аміак/метан до 0,9–0,95 призводить до підвищення ступеня перетворення аміаку в ціаністий водень 60–65 %.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші на ступінь перетворення метану в ціаністий водень показано на рис. 2. Аналіз графічних

даних показав, що збільшення співвідношення аміак/метан до 0,9–0,95 призводить до підвищення ступеня перетворення метану в ціаністий водень 58–62 %.

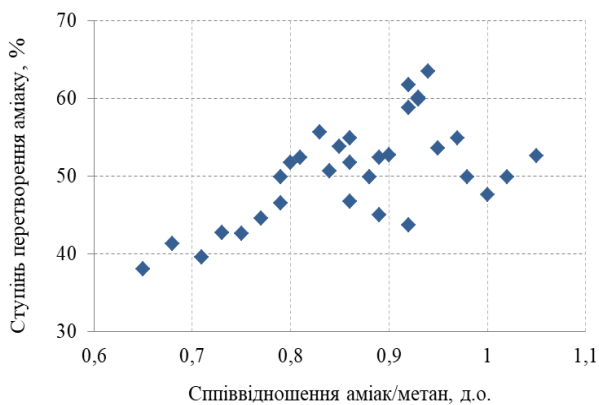


Рис. 1 – Залежність ступеня перетворення аміаку від співвідношення аміак/метан

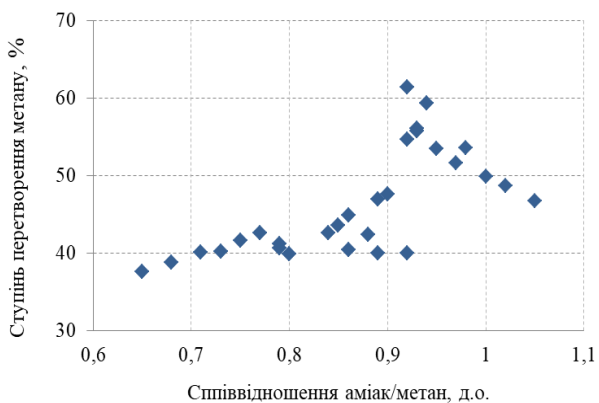


Рис. 2 – Залежність ступеня перетворення метану від співвідношення аміак/метан

Основним показником ефективності будь-якого процесу є ступінь перетворення компонентів у цільовий продукт. Дослідження впливу відношення компонентів реакційної суміші на ступінь утворення ціаністого водню показано на рис. 3.

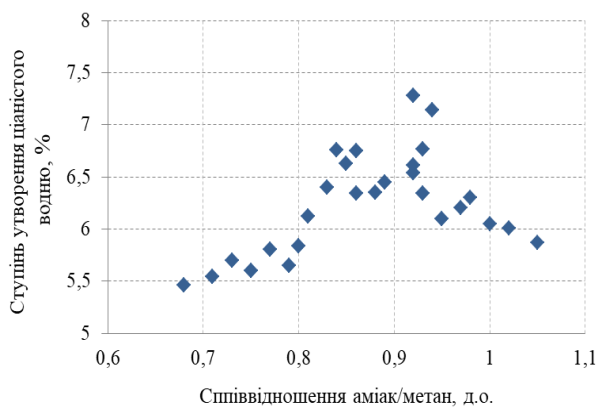


Рис. 3 – Залежність ступеня утворення ціаністого водню від співвідношення аміак/метан

Результати дослідження впливу співвідношення компонентів в реакційній суміші на ступінь утворення ці-

аністого водню (рис. 3) показують, що при співвідношенні компонентів аміак/метан в реакційній суміші, що дорівнює 0,8–0,9 становить 62–70 %, а при збільшенні співвідношення компонентів реакційної суміші до 1,1 ступінь утворення ціаністого водню падає до 40 %.

Також одним із важливих показників каталітичного процесу є температура. Залежність ступеня утворення ціаністого водню від температури показано на рис. 4.

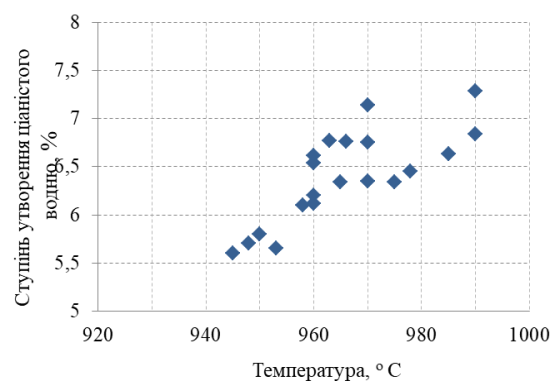


Рис. 4 – Залежність ступеня утворення ціаністого водню від температури

Графічний аналіз даних показав, що підвищення температури отримання ціаністого водню окиснювальним амонілізом метану впливає позитивно на вихід цільового продукту. Так при температурі 950 °C ступінь утворення ціаністого водню складає 5,7 %, а вже при температурі процесу 990 °C дорівнює 7,2 %.

Висновки. Проведені дослідження впливу вмісту реагентів у вихідній газовій суміші на вихід ціаністого водню показали, що співвідношення компонентів аміак/метан повинно бути 0,8–0,9 при цьому вихід селєвого продукту ціаністого водню може досягати до 62–72 %.

Таким чином можна зробити висновок, що в промислових умовах необхідно проводити процес отримання ціаністого водню з невеликим надлишком одного із компонентів, а саме з урахуванням нерівномірності дифузії газів та меншої собівартості метану, ніж аміаку, процес отримання ціаністого водню проводиться з надлишком метану відносно аміаку в інтервалі 1,1–1,2.

Список літератури

1. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я., ГРИНЬ Г. І. *Технологія зв'язаного азоту*. Харків: НТУ «ХПІ», 2007. 536 с.
2. ПОЗИН М. Е. *Технологія мінеральних солей*. Ленінград: Хімія, 1974. 768 с.
3. АВИНА С. И. Пути повышения качества цианистого натрия. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018). Збірник тез доповідей I Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, 2018. С. 232.
4. Dong H., Zhao J., Chen J., Wu Y., Li B. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review // *International Journal of Mineral Processing*. 2015. Vol. 145. P.108–113. doi:10.1016/j.minpro.2015.06.009
5. Deschênes G. *Gold Ore Processing (Second Edition). Project Development and Operation*. 2016. P. 429–445. doi:10.1016/B978-0-444-63658-4.00026-8

6. Asamoaha R. K., Skinnera W., Addai-Mensah J. Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables // *Hydrometallurgy*. 2018. Vo. 179. P. 79-93. doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.010
7. La Torre E., Gámez S., Pazmiño E. Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs. // *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling* 2018. P. 115–137. doi:10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6.
8. Olyaei Y., Aghazadeh S., Gharabaghi M., Mamghaderi H., Mansouri J. Gold, Mercury, and Silver Extraction by Chemical and Physical Separation Methods. // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2016. Vo. 45, I. 11, P. 2784–2789. doi:10.1016/S1875-5372(17)30040-1
9. Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. Москва: Химия, 1970. 176 с.
10. Пархоменко В. Д., Стеба В. К., Пивоваров А. А., Смирнова Е. С. Оксамид: свойства, технология, применение. Киев: Накова думка, 1992. 160 с.
11. Гринь Г.И., Трусов Н.В. Влияние состава исходной газовой смеси и нагрузки по ней на выход цианистого водорода образующегося при окислительном аммонолизе метана // *Журнал прикладной химии*. 1992. Т.65, №10. С. 2300–2305.
12. Ададуров И. Е. Замечание по поводу статьи Н.А. Фигуровского «К вопросу о причинах потерь платиновой сетки» // *Журнал прикладной химии*. 1936. Т.9, №. 10. С. 1766–1769.
13. Hasenberg D., Schmidt L.D. HCN synthesis from CH₄, NH₃, and O₂ on clean Pt // *J. of catalysis*. 1987. Vol. 104. P.441-453
14. Bodke A.S., Olschki D.A., Schmidt L.D. Hydrogen addition to the Andrussow process for HCN synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 201. P.13–22
15. Белинг Р. Пат. 2496717, Российская Федерация. Способ получения синильной кислоты. 2013.
16. Moehmel S., Steinfeldt N., Engelschalt S., Holena M., Kolf S., Baerns M., Dingerdissen U., Wolf D., Weber R., Bewersdorf M. New catalytic materials for the high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 334(1-2). P. 73–83. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.035
- group metals from spent catalysts: A review. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145, pp. 108–113, doi:10.1016/j.minpro.2015.06.009
- Deschênes G. *Gold Ore Processing (Second Edition)*. Project Development and Operation. 2016. pp. 429-445. doi:10.1016/B978-0-444-63658-4.00026-8
5. Asamoaha R. K., Skinnera W., Addai-Mensah J. Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables. *Hydrometallurgy*. 2018. Vo. 179. pp. 79-93. doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.010
6. La Torre E., Gámez S., Pazmiño E. Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*. 2018. pp. 115–137. doi:10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6
7. Olyaei Y., Aghazadeh S., Gharabaghi M., Mamghaderi H., Mansouri J. Gold, Mercury, and Silver Extraction by Chemical and Physical Separation Methods. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2016. Vo. 45, I. 11, P. 2784-2789. doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30040-1
8. Bobkov S. S. Smirnov S. K. Sinilnaya kislota [Hydrocyanic acid.]. Moskva, Himiya, 1970, 176 p.
9. Parhomenko V. D., Steb, V. K., Pivovarov A. A., Smirnova E. S. Oksamid: svoystva, tehnologiya, priminenie [Oxamid: properties, technology, application] Kiev, Nakova dumka, 1992, 160 p.
10. Grin G.I., Trusov N.V. Vliyanie sostava ishodnoy gazovoy smesi i nagruzki po ney na vyihod tsianistogo vodoroda obrazuyushegosya pri oksislitel'nom ammonolize metana [The influence of the composition of the source gas mixture and the load on it on the output of hydrogen cyanide formed during the oxidative ammonolysis of methane] *Zhurnal prikladnoy himii*. 1992. T.65, №10. pp. 2300–2305.
11. Adadurov, I.E. Zamechanie po povodu stati N.A. Figurovskogo «K voprosu o prichinah poter platinovoy setki» [A comment on the article N.A. Figurovsky «To the question of the reasons for the loss of the platinum mesh». *Zhurnal prikladnoy himii*. 1936.T.9, №10. pp. 1766–1769.
12. Hasenberg D., Schmidt L.D. HCN synthesis from CH₄, NH₃, and O₂ on clean Pt. *J. of catalysis*. 1987. Vol. 104. pp.441-453
13. Bodke A.S., Olschki D.A., Schmidt L.D. Hydrogen addition to the Andrussow process for HCN synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 201. pp.13–22
14. Beling R. Sposob polucheniya sinilnoy kisloty [The method of obtaining hydrocyanic acid.]. Patent RF, no 2496717, 2013.
15. Moehmel S., Steinfeldt N., Engelschalt S., Holena M., Kolf S., Baerns M., Dingerdissen U., Wolf D., Weber R., Bewersdorf M. New catalytic materials for the high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach. *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 334(1-2). pp. 73–83. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.035.

Надійшло (received) 24.10.2018

References (transliterated)

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Авіна Світлана Іванівна (Авина Светлана Ивановна, Avina Svetlana Ivanivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: svetlanaavina@gmail.com. ORCID: 0000-0002-5037-8576

Гринь Григорій Іванович (Гринь Григорий Иванович, Gryn Gregorii Ivanovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: gryn@kpi.khakov.ua ORCID: 0000-0001-9285-8191

Школьнікова Тетяна Василівна (Школьнікова Татьяна Васильевна, Shkolnikova Tetiana Vasylivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна; e-mail: itg@ukr.net.