

Міністерство освіти і наук, молоді та спорту України

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

## **Екотехнологія**

Черкаси 2013

ББК 35

3 – 14

УДК 66.0 (0.75)

Рецензенти:

Шевченко О. П. , кандидат хімічних наук, доцент Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького;

Хоменко О. М. , кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології Черкаського державного технологічного університету.

Бойко В. І. , Шафорост Ю. А.

Екотехнологія: Навчальний полібник / В. І. Бойко, Ю. А. Шафорост. – Черкаси: Видавничий відділ ЧНУ, 2013. – 187 с.

Навчальний посібник «Екотехнологія» підготовлено для студентів університету напряму підготовки «хімія». В ньому наведено інформацію про основні компоненти хімічного виробництва, викладено загальні закономірності хімічної технології як теоретичної основи хімічного виробництва. Описані властивості, застосування та процеси виробництва найважливіших неорганічних та органічних речовин.

## Передмова

Викладання «Екотехнології» в університеті повинно забезпечити підготовку висококваліфікованих викладачів хімії в загально-освітніх школах, коледжах, вищих навчальних закладах та інженерно-технічних працівників у науково-дослідних та виробничих установах.

Курс «Екотехнології» повинен ознайомити студентів із основними галузями застосування хімії в народному господарстві, із найважливішими виробничими процесами, в ході яких отримуються засоби виробництва та предмети споживання, методами здійснення екологічно безпечних технологічних процесів. Даний курс включає лекційні та лабораторні заняття, а також виробничу практику на хімічних підприємствах.

Лекційний курс повинен ознайомити студентів із загальними положеннями і теоретичними основами екотехнології, основними типами виробничих апаратів та принципами побудови технологічних схем найбільш типових виробництв. Студент повинен ознайомитися із сировинними та енергетичними ресурсами, хімізмом основних технологічних стадій виробництва, фізико-хімічною характеристикою реакцій, що лежать в основі процесу, основними параметрами процесів і апаратів, в яких можуть бути здійснені виробничі процеси та окреслити загальну технологічну схему виробництва. При цьому слід враховувати техніко-економічні показники та вимоги до охорони літосфери, водного та повітряного басейнів.

На лабораторних заняттях студенти повинні деталізувати основні положення програмового матеріалу, розширити фактаж, розглянути проблемні місця матеріалу, що виноситься на самостійне опрацювання та виконати залікову контрольну роботу з даної теми.

На виробничій практиці студентам надається можливість наочно ознайомитися з хімічними виробництвами, у першу чергу з тими, які вони вивчали в курсі «Екотехнологія». Мета виробничої практики : розширення технологічного світогляду, одержання правильних уявлень про будову апаратів,

хід виробничого процесу, принципи контролю здійснення виробничого процесу, ознайомлення із зовнішнім виглядом готових продуктів та принципами організації та економіки виробництва, способами здійснення екологічно безпечних виробництв.

## РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ ЕКОТЕХНОЛОГІЇ

Термін «екологія» (від грец. oikos – будинок і logos – вчення) первонаочально означав розділ біологічної науки про взаємодію організмів рослинного та тваринного світу і середовища їх проживання (Е.Геккель, 1869р). В наш час цей термін означає **сукупність наукових і практичних проблем взаємодії людини і природного середовища, використовується як синонім «раціонального використання і охорони природи», тобто цей термін набув більш широкого значення.**

Характеризуючи особливості технології Д.І.Менделєєв зазначив, що це є **«вчення про вигідні (тобто такі, що поглинають найменше людської праці і енергії природи) прийоми переробки природних продуктів в продукти споживання.» «Технологія повинна вивчати найвигідніші способи, вибрати із можливостей найбільш придатну – за вигідності даним умовам часу і місця, щоб надати продукту найбільшу дешевизну при бажаних властивостях і формах».**

**Технологія** вивчає методи і процеси переробки сировини в предмети споживання та засоби виробництва. У цих процесах змінюється хімічний склад та властивості вихідних матеріалів.

Загально прийнято підрозділяти технологію на **механічну** та **хімічну**, розуміючи під механічною ту область технології, яка вивчає процеси, що ведуть до зміни зовнішнього вигляду і форми матеріалу, а під хімічною – галузь технології, що вивчає процеси зміни складу і внутрішньої структури речовини, які здійснюються шляхом хімічних реакцій. Технологія вивчає шляхи здійснення фізичних і хімічних процесів у конкретних техно-екологічних умовах, звертаючи особливу увагу на екологічну доцільність процесів.

Проте зробити правильний вибір – не просте завдання. Ще Ф.Енгельс писав, що «кожна із перемог над природою має в першу чергу ті наслідки, на які ми розраховуємо, але в другу і третю чергу наступають зовсім інші непередбачені наслідки, які дуже часто знищують значення перших».

Про цей висновок постійно повинен пам'ятати учений, конструктор, що створює нову машину чи технологічний процес, керівник, що організовує і здійснює виробничий процес.

В системі виробництво – природа (технологія – екологія) не можна віддати перевагу ні виробництву над природним середовищем, ні природному середовищу над виробництвом. Задача сьогодення полягає в тому, щоб забезпечити таку **взаємодію компонентів системи виробництво – природа**, при якому високі темпи економічного росту і підвищення рівня життя узгоджуються із збереженням і поліпшенням якості довкілля.

У великих промислових центрах за рік на кожного мешканця припадає близько 1 тонни шкідливих промислових відходів різного агрегатного стану. Динаміка забруднення навколишнього середовища за останні 50 років не має прецедентів в історії цивілізації, що породжує небезпідставну тривогу вчених не лише за життя наступних поколінь, як це було раніше, а й за життя самих творців «науково – технічного прогресу». На думку деяких футурологів, подібно до того, перенасичення довкілля продуктами життєдіяльності часто є лімітуючим фактором збільшення популяції живих організмів, так перед людством постала «проблема виживання у власних покидьках». Людству необхідно змінити свої споживацько – егоїстичні життєві орієнтири (**США – 4,8% населення споживає 33% енергоносіїв**).

Для цього передусім, треба підвищити загальносуспільний рівень освіченості, компетентності і дійовість державних органів влади та всіх учасників виробничого процесу. Інтелектуальний потенціал науки здатний суттєво змінити концепцію і зміст промислових технологій, а отже і стан довкілля. Необхідно виробити техніко – екологоекономічну концепцію синергетичного симбіозу технологічних і природних систем. Розробка і реалізація цієї концепції потребує саме від технологів, екологів і економістів взаєморозуміння і погодження рішень.

## Динаміка росту народонаселення на планеті Земля

Палеонтологічні відомості свідчать, що вік Землі становить **4,5 млрд. років**. Якщо цей проміжок часу прийняти за добу (24 год), то в таких часових одиницях життя на Землі існує принаймні 20 год., перші живі істоти вийшли з моря на сушу 6 год. 35 хв. тому, ссавці існують 3 год. 46 хв., а людина – останні 10 секунд. Подовж тривалого існування планети Земля мали місце і природні катаклізми, стихійні явища тощо. Проте лише згубна дія людського суспільства, особливо, подовж останніх півтори сотні років, призвела до глибокої екологічної катастрофи. Однією із першопричин цього явища є **демографічний вибух, експоненційне** зростання кількості населення на планеті Земля.

Це призвело до збільшення темпів і обсягів знищення природних ресурсів, нагромадження великої кількості відходів виробництва і побуту, забруднення оточуючого середовища, глобальних кліматичних змін, хвороб, голоду, вимирання.

### Атмосфера

Атмосфера – це зовнішня оболонка Землі, що сягає від її поверхні в космічний простір приблизно на 300 км. Історія виникнення і розвитку атмосфери досить складна і тривала, вона налічує близько 3 млрд. років. Подовж **50 млн. років**, як вважають вчені, склад і властивості атмосфери стабілізувалися.

Атмосфера – захисна оболонка Землі, якби її не існувало, то температурні коливання становили  $\pm 200^{\circ}\text{C}$ .

### Парниковий ефект

Вуглекислий газ  $\text{CO}_2$  діє так як скло в парнику: пропускає сонячні промені, а теплове випромінювання затримує. Небезпека парникового ефекту полягає в тому, що при підвищенні температури на  $2,5^{\circ}\text{C}$ , внутрішні райони континенту стануть сухішими, узбережжя – вологими, зима – короткою і теплою, літо –

довге і жарке. Кліматичні зони змістяться на 400 км на північ, почнеться танення вічної мерзлоти та арктичного льоду, що призведе до підйому рівня світового океану на 2 – 3 метри.

### **Озонові дірки**

Спектр сонячного випромінювання являє собою:

Згубним для живих організмів є короткохвильове УФ випромінювання діапазону С, В. Від дії цих променів захищає Землю озоновий шар, що знаходиться на висоті 20 – 50км. Озон синтезується із кисню  $O_2$  під дією УФ-С і УФ-В випромінювання. Озонова дірка виникла над Антарктидою, підвищений УФ-фон спостерігається над Новою Зеландією, Шніцбергеном. Причина виникнення озонових дір полягає у взаємодії озону з фреонами, компонентами хладоагентів і аерозольних упаковок. Фреони – це галогенвмісні органічні сполуки.

### **Кислотні дощі**

Оксиди сульфуру, карбону, нітрогену, що потрапляють у атмосферу внаслідок роботи ТЕС, автодвигунів, виробничих викидів, сполучаються із атмосферною вологою, утворюють дрібні крапельки сульфатної, карбонатної, нітратної кислот, які переносяться вітром у вигляді кислотного туману і випадають на землю кислотними дощами. Це призводить до зниження урожайності сільськогосподарських культур, вимивання із ґрунту  $Ca, K, Mg$ , що веде до деградації флори і фауни, гинуть ліси, утворюються зсуви ґрунту, гинуть комахи, отруюється вода в річках, озерах, а отже гине риба. Кислотні дощі є причиною руйнування пам'ятників архітектури, а також згубно діють на органи дихання людей, подразнюють очі.



## Тютюновий дим

Людина, яка палить, видихає повітря, забруднення якого **в 384 тис. разів перевищує** ГДК. Вдихати тютюновий дим в 4 рази шкідливе, ніж вихлопні гази автомобіля безпосередньо із вихлопної труби.

Тютюновий дим містить: нікотин, слабкодіючу наркотичну речовину, а також порядку 200 токсичних речовин (СО, бензпірен). За даними ВОЗ від хвороб спричинених палінням щороку вмирає **1,5 млн чоловік**. Ризик вмерти курцю в **5,4 рази** більший, ніж середній. Паління вагітними жінками призводить **100%** до зміни плоду на генетичному рівні. Пасивне паління не менш шкідливе для здоров'я людини.

## Гідросфера

Гідросфера – це водяна сфера нашої планети, сукупність океанів, морів, вод континентів, льодових покривів. Загальний об'єм природних вод становить близько **1,5 млрд км<sup>3</sup> (1/800 об'єму планети)**. Води вкривають **71%** поверхні планети. Маючи рекордно високу питому теплоємність, вода є важливим фактором у кліматотворчому процесі на Землі.

Основні, найбільш небезпечні форми забруднення світового океану:

а) ДДТ, мізерна концентрація яких (1 частина на 10 млн) веде до різкого зниження здатності фітопланктону до фотосинтезу, а отже і до вироблення кисню;

б) синтетичні речовини, що містять поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та відходи хімічного виробництва, що нерозчинні у воді. Вони легко проникають в біологічні системи і накопичуються з трофічною метою;

в) нафтові забруднення, що не мають ефективних методів видалення і є причиною серйозних екологічних наслідків;

г) нагріті води, які є причиною суттєвого зміщення природної рівноваги.

На прісну воду припадає лише **2%** об'єму гідросфери. Використання більшої частини прісної води ускладнене. Одним із лімітуючих факторів є важкодоступність прісної води, а також повільне її відтворення.

В цьому відношенні найбільш зручними є води річок. Другим джерелом прісної води є атмосферна волога, але її надходження є періодичними. На думку експертів підземні води у 21 столітті будуть забезпечувати  $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$  всіх потреб у прісній воді. Крім того, важливу роль належить відіграти збільшенню доступності льодовикових вод або шляхом транспортування льоду (наприклад айсберг) або дією на сток талих льодовикових вод. Важлива роль відводиться процесам демінералізації солоних і солонуватих вод.

Нарешті є ще один важливий шлях подолання глобального протиріччя водокористування – **диференційне за якістю споживання води** в масштабах планети.

### Літосфера

Літосфера – зовнішня тверда оболонка Землі, яка включає всю земну кору з частиною верхньої мантії Землі й складається з осадових, вивержених і метаморфічних порід.

Актуальність екологічного вивчення літосфери зумовлена тим, що у верхній частині земної кори знаходяться ґрунти, значення яких для людини важко переоцінити. **Ґрунти – органо-мінеральний продукт багатовікової спільної діяльності** живих організмів, води, повітря, сонячного тепла і світла, і є одним із найважливіших природних ресурсів.

Найбільш сильний вплив на природний комплекс здійснюють відкриті або кар'єрні, розробки корисних копалин. За впливом на біоценоз ґрунти можуть бути прирівняні до геологічних катастроф. Масштаби перебудови поверхні гірничопромислових басейнів настільки великі, що в науці сформулювалося поняття про **техногенний неорельєф**. Форми неорельєфу бувають двох типів: **вироблені** (кар'єри, шахти, виїмки) і **аккумулятивні** (відвали, насипні і намивні плантації).

Інші проблеми постають при **закритих** (шахтних) розробках корисних копалин. Багаторічні гірничі роботи часто призводять до опускання

(на 6 - 7 м) земної поверхні на великих площах. До аналогічного динамічного ефекту призводить багаторічна інтенсивна експлуатація нафти, газу та підземних вод. Осідання земної поверхні найбільш інтенсивно проходить у районах, що утворені молодими неуцільненими рихлими породами.

Існує тісний зв'язок між ростом сільськогосподарського виробництва і прогресуючим забрудненням природного середовища. Ціла низка небажаних наслідків і змін ґрунту пов'язані з широким використанням мінеральних добрив, пестицидів, гербіцидів. Кількість речовин, що залучаються в колообіг у процесі, сільськогосподарської діяльності, вимірюється величинами того ж порядку, що й у процесі промислового освоєння. Щорічно на поля надходить понад **35 млн. тонн** добрив, **4 млн. тонн** пестицидів, а на початок 21 століття виробництво добрив зростає до **100 – 120 млн. тонн**.

Слід зазначити, що ставлення до внесення добрив, пестицидів, гербіцидів не повинно бути нігілістичним. Використання цих препаратів, насамперед добрив, повинно бути диференційованим і враховувати такі аспекти як потребу тої чи іншої рослини в певному елементі, наявність даного елемента в ґрунті. Такий науковий підхід до внесення добрив дає приріст урожаю сільгоспкультур на **50%**

### **Класифікація хіміко-технологічних процесів**

Хіміко-технологічні процеси можуть бути класифіковані за різними ознаками: за сировиною, за споживчою чи товарною ознакою, за фазовим або агрегатним станом реагуючих речовин, за фізико-хімічними властивостями реакційних систем, за видом енергії, що застосовується, за апаратною ознакою. В технологічній літературі наводяться спроби класифікації технології майже за всіма перерахованими ознаками, проте універсальної класифікації знайти не вдалося, пояснюється це умовністю більшості класифікацій і методичними труднощами.

## РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Хімічна технологія базується, головним чином, на хімічних, фізичних і фізико-хімічних уявленнях, тому вона широко використовує відповідні закономірності і термінологію. В доповнення до фізичної і хімічної термінології, технологія широко використовує загально-інженерну термінологію, крім того, вона виробила і ряд власних уявлень і термінів.

### **Схеми технологічних процесів. Періодичні і неперервні процеси**

Характерною рисою **періодичного** процесу є єдність місця здійснення послідовних стадій процесу при зміні в часі його фізичних і хімічних параметрів. Після проведення операції продукт вивантажується, завантажуються свіжі реагенти і процес повторюється.

Характерною рисою **неперервного** процесу є збереження **незмінних умов** здійснення всіх стадій процесу в часі за умов можливості проведення їх **в різних послідовно сполучених** апаратах або в різних частинах одного апарату. Тому в неперервних процесах в кожній точці апаратури установлюються свої постійні умови протікання процесу.

Неперервні процеси протікають часто не лише цілодобово, але і місяці, а то й роки. На практиці поняття неперервний процес часто розповсюджується і на такі процеси, в яких завантаження реагентів і вивантаження продукції здійснюється неперервно, а невеликими окремими порціями, без переривання процесу в цілому.

### **Неперервні процеси мають перед періодичними наступні переваги:**

1. Відсутність перерв на завантаження і вивантаження сировини і продукції;
2. Можливість більшої механізації, автоматизації і комп'ютеризації процесів;
3. Можливість більш повного використання тепла, що виділяється в ході процесу;
4. Стабільність, рівномірність протікання процесу, стабільність режиму.

5. Зменшення об'ємів апаратури і розміру робочих приміщень, а отже, зменшення капіталовкладень.

Цими перевагами і пояснюється важлива тенденція сучасної передової технології – заміна періодичних процесів неперервними.

### Напрями потоків

**Прямоточні**, або паралельноточні, процеси характеризуються рухом реагентів або теплових потоків і матеріалів в одному і тому ж напрямку.

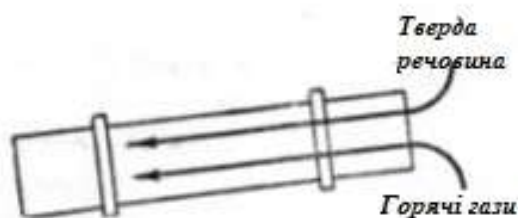


Рис.2.1. Прямоточний рух потоків

**Протитечійні** процеси характеризуються зустрічними або протилежними один одному напрямками руху реагентів або теплових потоків.

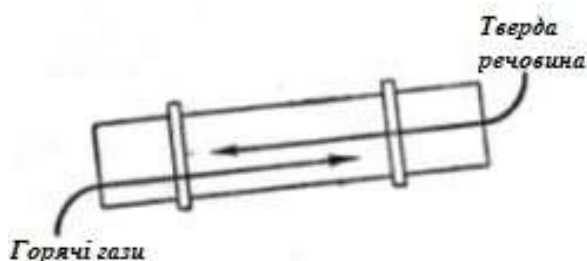
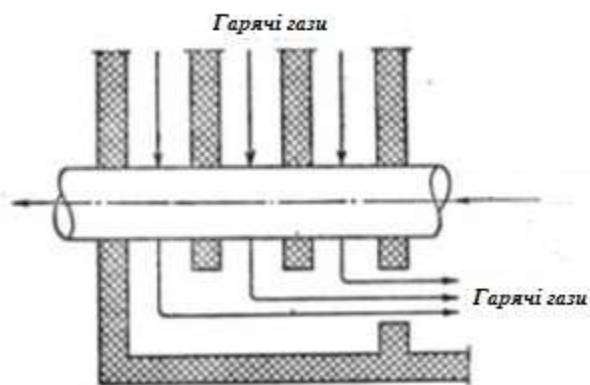


Рис.2.2. Протитечійний рух потоків

Якщо потоки реагентів або тепла і матеріалів рухаються під кутом один до одного, то такі схеми називаються **перехресними**.



*Рис.2.3. Перехресний рух потоків*

Поняття про прямоточні, протитечійні та перехресні процеси має сенс лише стосовно гетерогенних процесів.

Протитечійний рух матеріальних і енергетичних потоків має переваги перед прямотоком, проте є й значна кількість процесів де доцільно використовувати паралельний потік.

#### **Основні переваги протитечії перед прямотоком:**

1. Більша повнота здійснення процесу;
2. Більша середня рушійна сила процесу (що виражається різницею концентрацій реагентів і температур), що дозволяє зменшити розміри апаратури.

#### **Прямоток, у свою чергу, має наступні переваги:**

1. Можливість створити більшу різницю температур і концентрацій реагентів на вході в апарат і досягнути локально більшої швидкості процесу (при меншій середній швидкості по всьому апарату);
2. Більш м'які умови протікання процесу на виході матеріалу із апарату (відсутність небезпеки перегріву, пересушування, переохолодження).

#### **Кратність обробки матеріалів**

За кратністю обробки матеріалів розрізняють процеси з **відкритим ланцюгом (розімкнуті)** та **кругові або циркуляційні (частково розімкнуті)**.

Круговий ( циркуляційний або циклічний) процес полягає в багатократному

поверненні непрореагованих речовин (повністю або частково) знову на початок циклу, де вони змішуються з новими порціями свіжих реагентів. Для кругового процесу кратність обробки рівна безмежності, для розімкнутого – рівна одиниці, в загальному вона виражається цілим числом, яке показує скільки циклів здійснює матеріал, перш ніж покине апаратуру.

### **Регенерація**

Багато технологічних схем передбачають регенерацію речовин, тобто переведення прореагованих речовин у первинний стан і їх повторне використання.

Регенерувати можна не лише речовини, але й енергію. Наприклад, тепло пічних газів можна частково використовувати для нагріву камер з цегляною насадкою, так званих регенераторів, з наступним використанням фізичного тепла насадки регенераторів для нагрівання повітря, що входить у піч.

Регенерації підлягає вода, каталізатор, тепло тощо.

### **Комплексне використання сировини**

Комплексне використання сировини – один з найважливіших напрямків у розвитку хімічної промисловості. Сутність комплексного використання полягає у послідовній переробці сировини багатокomпонентного складу у різноманітні цінні продукти для найбільш повного використання всіх компонентів сировини. Прикладом може слугувати переробка піритної руди ( $\text{FeS}_2$ ), яка використовується для одержання чавуну і сульфатної кислоти.

Комплексне використання сировини органічно зв'язане з найбільш прогресивною і економічною формою організації хімічного виробництва – комбінованим підприємством.

### **Принцип автотермічності в технологічних процесах**

У хімічному виробництві відбувається як ендотермічні так і екзотермічні реакції. Сутність принципу автотермічності полягає в тому, щоб процеси, які

потребують підведення енергії, відбувалися за рахунок теплоти, яка виділяється у ході даного технологічного процесу на інших стадіях. Так, зокрема, у процесі виробництва 1 тонни сульфатної кислоти виділяється 5,0 МДж теплоти, лише 0,36 МДж теплоти потрібно на покриття енергозатрат даного процесу, решту теплоти можна утилізувати і використати її для процесів не пов'язаних із виробництвом кислоти.

### **Основні наукові принципи організації хіміко-технологічного процесу**

1. Здійснювати, за можливості, неперервні процеси.
2. У тих випадках коли це доцільно впроваджувати протитечійний рух матеріальних і енергетичних потоків.
3. Впроваджувати комплексне, безвідходне використання сировинних ресурсів та енергетичних потоків. Забезпечувати автотермічність процесів.
4. Забезпечувати гігієнічні, безпечні і по можливості найбільш зручні умови праці обслуговуючого персоналу та бути екологічно безпечними.
5. Кожна реакція або операція технологічного процесу повинна протікати в оптимальних для неї фізико-хімічних умовах.
6. За можливості повинен бути забезпечений самотьок рідин і сипучих речовин шляхом вертикального або ступінчастого розміщення апаратури.
7. Конструкції апаратів, система управління і контролю виробничого процесу повинні бути за можливістю простими.
8. Максимальна механізація, автоматизація та комп'ютеризація технологічного процесу, його обслуговування та контроль.

### **Хіміко-технологічні розрахунки. Матеріальні та енергетичні баланси**

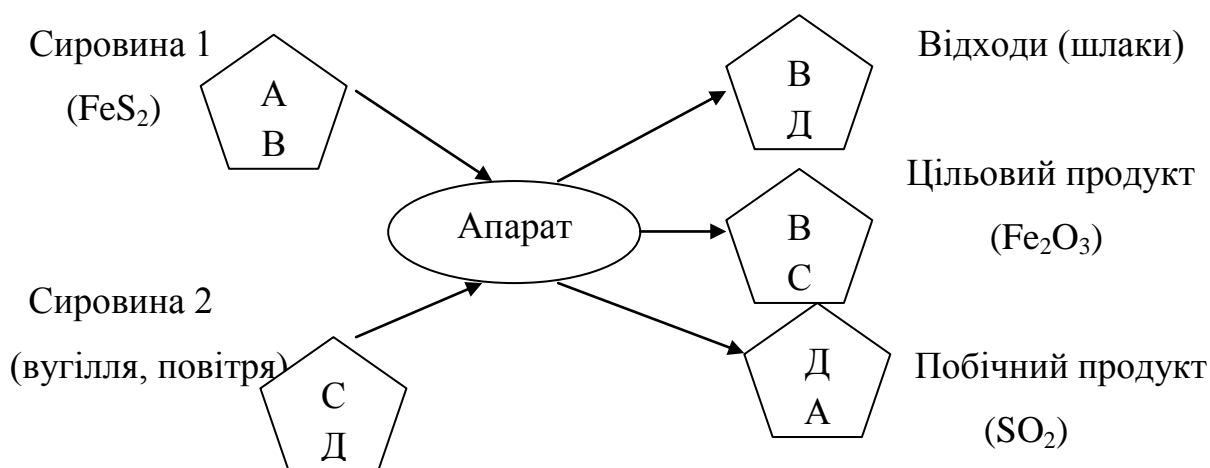
У хімічному виробництві передбачено складання **техніко-економічної доповіді**, в якій зазначені всі показники виробництва. При цьому всі вихідні



дані для кількісних розрахунків базуються на матеріальному та енергетичному балансах. Ці баланси складаються з використанням **матеріально-потоківих графіків**, що відбивають переміщення і трансформацію всіх матеріальних і енергетичних учасників потоків.

**Матеріальним потоком** називається графічне зображення руху і змін речовин, що беруть участь в хіміко-технологічному процесі.

Матеріальний потік виражається у вигляді матеріально-потоківого графа (МПГ) процесу, тобто графічної схеми, в якій відображено природу речовин, напрямок переміщення, зміни агрегатного стану та хімічного складу. В МПГ розрізняють “**вузли**”, тобто апарати і машини і “**ребра**” – речовини, що переміщуються.



*Рис.2.4. Матеріально-потоківий граф*

На основі аналізу матеріально-потоківого графа складається матеріальний баланс даного процесу, що слугує основою для подальших розрахунків.

### Матеріальний баланс

На основ матеріального розрахунку, що здійснюється в основному за стехіометричними рівняннями реакцій, складається матеріальний баланс процесу, що здійснюється.

Всякий матеріальний баланс базується на законі збереження маси: маси речовин, що введені у виробничий процес рівні масі продуктів реакції,

напівпродуктів і відходів. Матеріальний баланс виражається у вигляді рівняння і таблиці, що складається із двох частин **приходної** – для речовин, що вводяться і **витратної** – для одержаних речовин і втрат. Для наочності баланси зображують часто у вигляді діаграм.

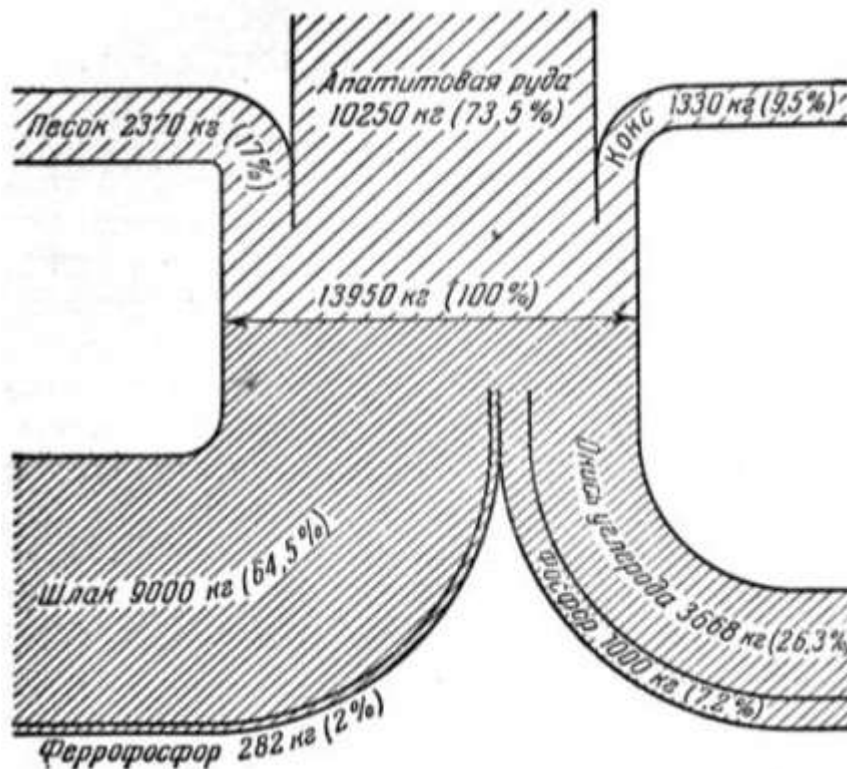


Рис.2.5. Діаграма матеріального балансу виробництва фосфору (на 1 тонну продукту)

### Тепловий баланс

За аналогією складається енергетичний баланс (головним чином тепловий і електроенергетичний), що базується на законі збереження енергії.

У **приходні** статті теплового балансу, як правило, входять:

- 1) теплота, що сповіщається екзотермічними хімічними реакціями;
- 2) фізична теплота, що приноситься нагрітими речовинами, що реагують;
- 3) теплота, сповіщена у процес зовні.

У **витратні** статті входять:

- 1) теплота, що поглинається ендотермічними реакціями;
- 2) фізична теплота, що виводиться продуктами реакції;

3) втрати тепла в оточуюче середовище.

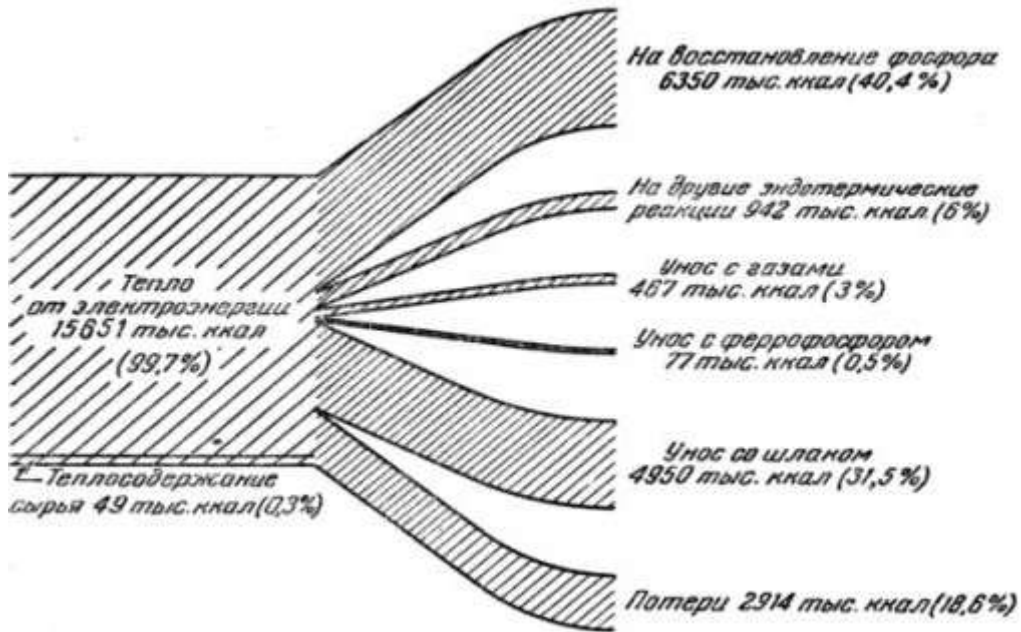


Рис.2.6. Диаграмма теплового балансу виробництва фосфору  
(на 1 тонну продукту)

### Основні техніко-економічні показники хімічного виробництва

Найважливішим критерієм, що характеризує досконалість виробництва є його економічна ефективність. Техніко-економічний рівень виробництва визначається сукупністю **техніко-економічних показників** (ТЕП).

**Витратні коефіцієнти** (ВК) – це кількість сировини, енергії кожного виду, що витрачається на виробництво одиниці маси або об'єму готової продукції.

За сировиною ВК виражається в т/т, м<sup>3</sup>/т, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

За енергією: КВ год/т, КВтгод/м<sup>3</sup>.

**Вихід готового продукту** визначається як відношення маси одержаного продукту до маси сировини, затраченої на його виробництво. Для процесу: А → В, вихід рівний:

\_\_\_\_\_

**Ступінь перетворення** (конверсії) сировини – це відношення маси сировини, що вступила в перетворення за час  $\tau$ , до вихідної маси її ( $m_{a0}$ ).

---

де  $m_{ат}$  - кількість сировини, що не вступила в перетворення за час  $\tau$ .

$X_a$  - це динамічний показник, змінний у часі.

**Продуктивністю** називається кількість одержаного кінцевого продукту за одиницю часу:

---

де  $m$  і  $V$  – відповідно маса або об'єм кінцевого продукту, одержаного за час  $\tau$ .

**Інтенсивність** апарата, машини, реактора – це продуктивність, віднесена до одиниці величини, що характеризує розміри робочої частини апарата (до площі  $S$  або об'єму  $V$ ):

---

**Якістю продукції** називається сукупність технічних, експлуатаційних, економічних та інших властивостей, що обумовлюють придатність її для задоволення особистих або виробничих потреб у відповідності до її призначення. Ці показники задаються Державними стандартами та технічними умовами.

Класифікація хімічних реактивів за вмістом домішок наведена в табл.2.1.

Таблиця 2.1.

Марки хімічних реактивів

Назва	Умовне позначення	Вміст домішок
технічний	“техн”	довільний
очищений	“о”	до 15%
чистий	“ч”	до 1%
чистий для аналізу	“Ч.Д.А.”	до 0,4%
хімічно чистий	“ХЧ”	до 0,05%
особливо чистий	“ОС.ч”	$10^{-4} - 10^{-9}$
високої чистоти	“В.ч”	$10^{-9} - 10^{-12}$
спектрально-чистий	“спект.ч”	1 атом на 10 млрд атомів
еталонно-чистий	“етал.ч”	Без домішок

**Собівартістю** продукції називається сума всіх затрат підприємства в грошовому вираженні, пов'язана з виготовленням і реалізацією одиниці маси або об'єму кінцевої продукції. Орієнтовна структура собівартості наведена в табл.2.2.

Таблиця 2.2.

Структура собівартості

Стаття витрат	Частка в собівартості (%)
Сировина і основні матеріали	57
Допоміжні матеріали	6,6
Паливо	1,6
Енергія	8,1
Зарплата і страхівка	11,9
Амортизаційні витрати	11,0
Решта витрат	3,8
Всього	100%

### РОЗДІЛ 3. Фізико-хімічні основи хімічної технології

Під **швидкістю хіміко-технологічного процесу** слід розуміти зміну концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу:

де  $\Delta c$  - зміна концентрації речовини, моль/л;

$\tau$  – час, годинах або секундах.

Знак (+) використовується, коли мова йде про продукти реакції, знак (-) – стосовно реагуючих речовин.

Значна частина гетерогенних процесів протікає повільніше процесів, які відбуваються в гомогенній фазі. Це не стосується гетерогенно-каталітичних процесів, які можуть протікати з дуже великою швидкістю.

До групи гомогенних відносять реакції:

- 1) Між рідинами (Р-Р);
- 2) Між газами (Г-Г).

До групи гетерогенних відносять реакції:

- 1) Між твердими реагентами (Т-Т);
- 2) Між рідкими і твердими реагентами (Р-Т);
- 3) Між рідкими і газоподібними реагентами (Р-Г);
- 4) Між твердими і газоподібними реагентами (Т-Г);
- 5) Між твердими, рідкими і газоподібними реагентами (Т-Р-Г).

Крім того, в промисловості доводиться мати справу з суспензіями, студнями, гелями, золями, емульсіями, пінами, туманами, димами і таке інше. До гетерогенних систем відносяться суміші твердих речовин, а також рідини, що не змішуються.

Швидкість гомогенних реакцій залежить в основному від концентрації, тиску (для газової фази) і температури реагентів.

Швидкість гетерогенних реакцій крім того залежить значною мірою від розміру поверхні дотику реагентів, її динамічного розвитку (тобто можливості поновлюватися), а також від швидкості дифузії.

### **Залежність швидкості процесу від концентрації реагентів**

Роль концентрації реагентів, як відомо, визначається в найбільш загальній формі законом діючих мас, згідно якому швидкість реакції прямопропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин:

$$v = k c_A^a \cdot c_B^b$$

де  $v$  – швидкість реакції;

$k$  – константа швидкості реакції;

$c_A, c_B, \dots$  - молярні концентрації реагентів;

$a, b, \dots$  - число моль, що вступає в реакцію

$k = v$ , за умови  $c_A^a \cdot c_B^b = 1$ , в цьому і полягає фізичний зміст константи рівноваги, яка залежить від природи і температури реагуючих речовин. Для реакцій, що протікають в газовій фазі встановлено залежність між швидкістю і парціальними тисками компонентів:

$$v = k P_A^a \cdot P_B^b$$

де  $v$  – швидкість реакції;

$k$  – константа швидкості реакції;

$P_A, P_B, \dots$  - парціальні тиски компонентів;

$a, b, \dots$  - число моль, що вступає в реакцію.

### **Залежність швидкості процесу від температури**

Вплив температури на швидкість реакції досить значний. Температура є найбільш сильним фактором прискорення реакції.

Як правило залежність константи швидкості реакції від температури визначається рівнянням Арреніуса:

— —

де  $k$  – константа швидкості реакції;

$A$  – енергія активації.

В літературі часто наводиться емпіричне правило Вант-Гоффа, відповідно до якого при підвищенні температури на кожні  $10^0$  швидкість реакції зростає в 2-4 рази (в інтервалі температур від 10 до 100-300 $^0$ C):



де  $v$  – швидкість реакції;

$k$  – константа швидкості реакції;

$\tau$  – час перебігу реакції;

$\gamma$  – температурний коефіцієнт, що знаходиться в межах від 2 до 4;

$T$  – температура.

### **Залежність швидкості від поверхні дотику**

На швидкість гетерогенних процесів суттєво впливає величина поверхні дотику реагентів і дифузія.

Швидкість гетерогенного процесу пропорційна питомій поверхні фаз, що дотикаються:

$$v = k \cdot F$$

де  $v$  – швидкість;

$F$  – величина питомої поверхні;

$k$  – коефіцієнт пропорційності.

Питома поверхня – відношення абсолютної поверхні до одиниці маси або об'єму тої фази, що містить реагент.

Технологія користується різними засобами збільшення питомої поверхні дотику реагентів:

- а) подрібнення твердих тіл;
- б) розпилення рідин;
- в) барботажем (пробулькуванням) газу через рідину і таке інше.



В хімічній технології здійснюють брикетування і агломерацію (спікання) сировини. Незважаючи на зменшення питомої поверхні в процесі брикетування і агломерації, більш рівномірне змішування реагентів при плавленні суміші, позитивно впливає на протікання процесу в цілому.

Швидкість складного процесу визначається найбільш повільною його стадією, такою стадією часто є процес дифузії.

Швидкість дифузії прямо пропорційна поверхні дотику реагентів і різниці концентрацій реагуючого компонента на межі шару, через який він дифундує, і обернено пропорційна товщині поверхневого шару.

В загальному вигляді цей закон (відомий в літературі під назвою закону Фіка) виражається наступним рівнянням:

$$F = D \cdot S \cdot \frac{c_1 - c_2}{l}$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;

$F$  – поверхня дотику реагентів;

$c_1$  – концентрація реагенту в поверхневому шарі (концентрація насичення);

$c_2$  – концентрація реагенту в усьому об'єму фази, що реагує;

$l$  – товщина дифузійного шару.

Очевидно, що рушійну силу дифузії визначає градієнт концентрації  $\frac{c_1 - c_2}{l}$ .

Коефіцієнт дифузії  $D$  виражає кількість речовини, яка дифундує через  $1 \text{ см}^2$  за одиницю часу при різниці концентрацій рівній одиниці.

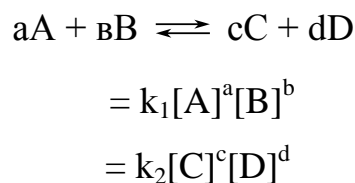
### **Хімічна рівновага в технологічних процесах**

Значна частина технологічних процесів протікає оборотно. Із умов, що найбільш суттєво впливають на стан рівноваги слід вказати на зміну концентрації, температуру і тиск.

Напрямок змін в реакційній системі виражається **принципом Ле Шатал'є**: якщо на систему, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги якимось

чином вплинути зовні, то в системі проходять зміни направлені на послаблення зовнішнього втручання.

Основним законом, що дозволяє обрахувати виходи того чи іншого продукту рівноважної реакції є закон діючих мас, застосувавши який легко вивести значення константи рівноваги:



За умов рівноваги  $=$ , тоді рівні й праві частини виразів:  $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$ , поділивши рівність на величину  $k_2[A]^a[B]^b$ , одержимо:

— —————

— - є ні що інше як нова константа, яку і називають константою рівноваги  $K_{\text{рівн}}$ .

### **Роль каталізаторів в хімічній технології**

Застосування каталізаторів для прискорення реакцій в сучасних технологічних процесах набуло широкого розповсюдження і, безумовно, буде все більше розширюватися. В багатьох складних реакціях каталізатор дозволяє направити процес в потрібному напрямку внаслідок вибірковості (селективності) дії. Слід пам'ятати, що **каталізатори не здатні зміщувати хімічну рівновагу.**

Каталізатор звичайно не входить до складу кінцевого продукту реакції, хімічно незмінний (проте фізично каталізатор в процесі роботи може змінюватися і руйнуватися) і практично витрачається в незначних кількостях в порівнянні з кількостями основних реагентів.

Технологічні умови здійснення каталітичних реакцій відмінні для гомогенного і гетерогенного каталізу.

У гомогенному каталітичному процесі каталізатор знаходиться в тій же фазі, що й реагенти, тобто в рідкому або газоподібному вигляді. За гомогенного каталізу в більшості випадків утворюються проміжні нестійкі сполуки, що обумовлюють прискорення всього процесу завдяки зменшенню енергії активації і ланцюговим реакціям.

Гетерогенний каталіз, тобто процес, в якому каталізатор і реагенти знаходяться в різних фазах, має в сучасній хімічній технології особливо широке розповсюдження. Явище гетерогенного каталізу складніше і різноманітніше від явищ гомогенного каталізу.

Незважаючи на те, що в наш час існує кілька теорій гетерогенного каталізу, пошук найбільш ефективних каталізаторів до цього часу в переважній більшості випадків здійснюється емпіричним шляхом або за аналогією. Та все ж при доборі каталізаторів зростаючого значення набувають теоретичні передбачення і міркування. Сучасна наука, зокрема теорія квантових розрахунків, надає цьому напрямку великої ваги.

Активність більшості каталізаторів з часом зменшується; деякі з них втрачають активність впродовж кількох годин і навіть хвилин, інші ж працюють місяці і роки. Для кожного технічного процесу існують оптимальні інтервали температур, тисків, концентрацій реагентів і швидкості їх проходження через каталізатор. Оптимальна температура дії каталізатора називається температурою запалення каталізатора, нижче неї послаблюється дія каталізатора, вище – зменшується вихід продукту екзотермічної реакції.

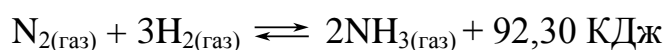
У відповідності до широко розповсюджених уявлень, проміжними утвореннями, через які протікає каталітичний процес на поверхні контакту, є молекули, адсорбовані під дією хімічних сил (активована адсорбція). У результаті такої взаємодії з поверхнею послаблюється міжатомні зв'язки і суттєво знижується енергія активації процесу. Тому величезне значення має не лише склад, а й спосіб приготування каталізаторів.

Реагенти, які здатні каталізувати активні центри або механічно покрити поверхню каталізатора або ж утворити з ними неактивні хімічні сполуки,

носять назву **каталітичних отрут**. Такі речовини прагнуть видалити з реакційної зони. Значну частину каталізаторів (особливо дорогих) регенерують шляхом хімічних, термічних та механічних операцій.

### Термохімічні розрахунки

Хімічна взаємодія, як правило, супроводжується тепловим ефектом. При цьому теплота може і поглинатися, і виділятися. Процеси, що протікають з виділенням теплоти називаються **екзотермічними**, для яких характерне поглинання теплоти – **ендотермічними**. Рівняння процесу, що враховує тепловий ефект, називається термохімічним. Наприклад:

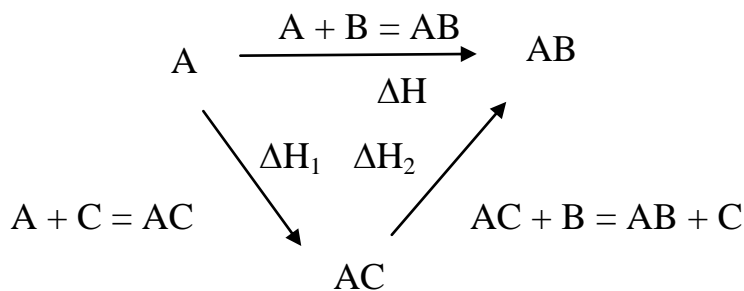


Тепловий ефект реакції необхідно характеризувати не лише абсолютною величиною, але й знаком. Історично склалось дві системи відліку: термохімічна й термодинамічна. У першій із них тепловий ефект екзотермічної реакції рахується позитивним (екзо-зовнішній). Ендотермічні реакції супроводжуються негативним тепловим ефектом, теплота поглинається системою (ендо-внутрішній). У термодинаміці прийнята зворотна система знаків, тобто теплота, що поглинається системою рахується позитивною, а теплота, яку система виділила в оточуючий простір – негативною. В термодинамічній системі знаків тепловий ефект реакції ототожнюється із зміною ентальпії системи  $\Delta H$ . При запису термодинамічного рівняння в цій системі тепловий ефект не включається в рівняння процесу, а записується в одній строчці з рівнянням, але з інтервалом. Так, наведене вище рівняння, матиме вигляд:



Глибоке узагальнення термохімічних закономірностей дає закон термохімії, сформульований в 1836 р. російським академіком Германом Івановичем Гессом: тепловий ефект хімічної реакції, що протікає або при сталому об'ємі або при сталому тиску, не залежить від числа проміжних стадій,

а визначається лише початковим і кінцевим станом системи. Закон Гесса можна проілюструвати схемою

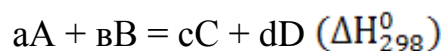


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Із закону Гесса витікає кілька наслідків:

1. Тепловий ефект реакції утворення одного моля сполуки із простих речовин в стандартному стані при заданих  $T$ ,  $P$  не залежать від способу утворення сполуки. Такий тепловий ефект називається теплотою утворення. У термодинаміці в якості стандартних умов приймається температура  $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$  і тиск  $1,01325 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

2. Другий наслідок закону Гесса дозволяє розрахувати тепловий ефект реакції за теплотами утворення вихідних речовин і продуктів взаємодії. Він формулюється: стандартний тепловий ефект реакції рівний алгебраїчній різниці суми стандартних теплот утворення продуктів реакції і суми стандартних теплот утворення вихідних речовин (із врахуванням стехіометричних коефіцієнтів):



$$\Delta H_{298}^0 = [c \Delta H_{298}^0(C) + d \Delta H_{298}^0(D)] - [a \Delta H_{298}^0(A) + b \Delta H_{298}^0(B)]$$

## РОЗДІЛ 4. ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ

### 4.1. Основи теплопередачі

Перенос енергії у формі тепла, що відбувається між тілами з різною температурою, називається *теплообміном*. Рухійною силою будь-якого процесу теплообміну є різниця температур більш нагрітого і менш нагрітого тіл, за наявності якої тепло самочинно, у відповідності до **другого закону термодинаміки**, переходить від більш нагрітого до менш нагрітого тіла. Теплообмін між тілами є обміном енергією між молекулами, атомами і вільними електронами; в результаті теплообміну інтенсивність руху частинок більш нагрітого тіла знижується, а менш нагрітого – зростає.

Розрізняють три принципово відмінних елементарних способи розповсюдження тепла: **теплопровідність, конвекцію та теплове випромінення**.

**Теплопровідність** – це перенос теплоти внаслідок безладного (теплого) руху мікрочастинок, що дотикаються одна до одної. Цей рух може бути або рухом самих молекул (гази, краплинні рідини), або коливаннями атомів (у кристалічній ґратці твердих тіл), або дифузією вільних електронів (у металах). У твердих тілах теплопровідність є зазвичай основним видом розповсюдження теплоти.

**Конвекцією** називається перенос теплоти внаслідок руху і переміщення макроскопічних об'ємів газів або рідин.

Перенос теплоти можливий за умов *природної*, або *вільної*, конвекції, що обумовлена різницею густини у різних точках об'єму рідини (газу), що виникає унаслідок різниці температур у цих точках або за умов *вимушеної* конвекції при примусовому русі усього об'єму рідини, наприклад у разі переміщування її мішалкою.

**Теплове випромінення** – це процес розповсюдження електромагнітних коливань з різною довжиною хвилі, обумовлений тепловим рухом атомів і

молекул тіла, що випромінює теплоту. Всі тіла здатні випромінювати енергію, яка поглинається іншими тілами і знову перетворюватися у теплоту. Таким чином, відбувається променеви́й теплообмін, він складається із процесів випромінення і поглинання променів.

За реальних умов теплота передається не яким-небудь одним із зазначених вище способів, а комбінованим шляхом.

Перенос теплоти від стінки до газуватого (рідкого) середовища або у зворотному напрямку називається *теповіддачею*.

Ще більш складним є процес передачі теплоти від більш нагрітої до менш нагрітої рідини (газу) через поверхню або стінку, що їх розділяє. Цей процес називається *теплопередачею*.

#### 4.2. Основне рівняння теплопередачі

Загальна кінетична залежність для процесів теплопередачі, що визначає зв'язок між тепловим потоком  $Q'$  і поверхнею теплообміну  $F$ , є основним рівнянням теплопередачі:

$$Q' = K F \Delta t_{\text{cp}} \tau, \quad (1.1)$$

де  $K$  – коефіцієнт теплопередачі, що визначає середню швидкість передачі теплоти вздовж усієї поверхні теплообміну;  $\Delta t_{\text{cp}}$  – середня різниця температур між теплоносіями, що визначає середню рушійну силу процесу теплопередачі, або температурних напор;  $\tau$  – час.

Згідно рівнянню (1.1), *кількість теплоти яка передається від більш нагрітого до більш холодного теплоносія, пропорційна поверхні теплообміну  $F$ , середньому температурному напору  $\Delta t_{\text{cp}}$  та часу  $\tau$ .*

Із рівняння (1.1) виводиться одиниця виміру і фізичний зміст коефіцієнту теплопередачі. Так, за умови  $F=1 \text{ м}^2$ ,  $\Delta t_{\text{cp}}=1 \text{ град}$ ; і  $\tau = 1 \text{ с}$  :

$$[K] = \left[ \frac{Q'}{F \tau \Delta t} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right] = \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \right]$$

Таким чином, *коефіцієнт теплопередачі вказує на кількість теплоти (у Дж), що переходить за 1с від більш нагрітого до більш холодного теплоносія*

через поверхню теплообміну  $1\text{ м}^2$  за середньої різниці температур між теплоносіями, рівної  $1\text{ град}$ .

### 4.3. Передача теплоти теплопровідністю

Основним законом передачі теплоти теплопровідністю є закон Фур'є, згідно якому кількість теплоти  $dQ$ , що передається за допомогою теплопровідності через елемент поверхні  $dF$ , перпендикулярній тепловому потоку, за час  $d\tau$  прямопропорційний температурному градієнту  $\frac{\partial t}{\partial n}$ , поверхні  $dF$  і часу  $d\tau$ :

$$dQ = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n} dF d\tau, \quad (1.2)$$

де  $\frac{\partial t}{\partial n}$  - температурний градієнт, що є похідною температури по нормалі до ізотермічної поверхні,

$\lambda$  – коефіцієнт пропорційності, що називається коефіцієнтом теплопровідності згідно рівнянню (1.2)

$$[\lambda] = \left[ \frac{dQ}{d\tau} \frac{\partial n}{dF} \right] = \left[ \frac{\text{дж} \cdot \text{м}}{\text{град} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[ \frac{\text{вт}}{\text{м} \cdot \text{град}} \right]$$

Таким чином, коефіцієнт теплопровідності показує, яка кількість теплоти проходить внаслідок теплопровідності за одиницю часу через одиницю поверхні теплообміну за умови падіння температури на  $1\text{ град}$  на одиницю довжини нормалі до ізотермічної поверхні.

Величина  $\lambda$ , що характеризує здатність тіла проводити тепло шляхом теплопровідності, залежить від природи речовини, його структури, температури та низки інших факторів.

### 4.4. Передача теплоти конвекцією

(конвективний теплообмін)

Перенос теплоти конвекцією тим інтенсивніший, чим більш турбулентно рухається вся маса рідини і чим енергійніше здійснюється



переміщення її частинок. Таким чином, конвекція пов'язана із механічним переносом теплоти і сильно залежить від гідродинамічних умов руху рідини.

Для інтенсифікації конвективного теплообміну бажано, щоб тепловий пограничний шар був якомога тоншим. З розвитком турбулентності потоку пограничний шар стає настільки тоншим, що конвекція виявляє домінуючий вплив на теплообмін.

Для зручності розрахунку тепловіддачі в основу кладуть рівняння відносно простого виду, відоме під назвою **закону тепловіддачі** або **закону охолодження Ньютона**:

$$dQ = \alpha dF (t_{ст} - t_p) dt \quad (1.3)$$

Згідно цьому рівнянню, *кількість теплоти  $dQ$ , що віддається за час  $dt$  поверхнею стінки  $dF$ , що має температуру  $t_{ст}$ , рідині з температурою  $t_p$ , прямо пропорційна  $dF$  і різниці температур  $t_{ст}-t_p$ .*

Коефіцієнт пропорційності  $\alpha$  у рівнянні (1.3) називається **коефіцієнтом тепловіддачі**. Величина  $\alpha$  характеризує інтенсивність переносу тепла між поверхнею тіла, наприклад твердої стінки, і оточуючим середовищем (краплинною рідиною або газом).

Коефіцієнт тепловіддачі виражається наступним чином:

$$[\alpha] = \left[ \frac{Q}{F (t_{ст} - t_p)} \right] = \left[ \frac{\text{дж}}{\cdot \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right] = \left[ \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \right]$$

Таким чином, коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha$  вказує, *на кількість теплоти, яка передається від  $1\text{м}^2$  поверхні стінки до рідини (або від рідини до  $1\text{м}^2$  поверхні стінки) подовж 1 секунди за різниці температур між стінкою і рідиною 1град.*

Внаслідок складної структури потоку, особливо за умов турбулентного руху, величина  $\alpha$  є складною функцією багатьох змінних.

**Коефіцієнт тепловіддачі залежить від наступних факторів:**

- швидкості рідини  $w$ , її густини  $\rho$  та в'язкості  $\mu$ , тобто змінних, що визначають режим руху рідини;

- теплових властивостей рідини (питомої теплоємності  $C_p$ ; теплопровідності  $\lambda$ ), а також коефіцієнта об'ємного розширення  $\beta$ ;
- геометричних параметрів – форми і визначаючих розмірів стінки (для труб – їх діаметр  $d$  і довжина  $L$ ), а також шерохватості  $\epsilon$  стінки).

Внаслідок складної залежності коефіцієнта тепловіддачі від великого числа факторів неможливо отримати розрахункове рівняння для  $\alpha$ , придатне для всіх випадків тепловіддачі. Лише шляхом узагальнення дослідних даних за допомогою теорії подібності можна одержати узагальнене (критеріальне) рівняння для типових випадків тепловіддачі, що дозволяє розраховувати  $\alpha$  для умов конкретної задачі.

#### 4.5. Теплове випромінювання

Довжини хвиль теплового випромінювання лежать в основному у невидимій (інфрачервоній) частині спектра і мають довжину 800-40000 нм. Вони відрізняються від видимих світлових променів лише довжиною (довжина світлових хвиль 400-800нм).

Тверді тіла володіють суцільним спектром випромінювання: вони здатні випромінювати хвилі всіх довжин при будь-якій температурі. Проте інтенсивність теплового випромінювання зростає із підвищенням температури тіла, і при високих температурах (приблизно при  $t \geq 600^\circ\text{C}$ ) проміневий теплообмін між твердими тілами і газами набуває домінуючого значення.

**Теплове і світлове** випромінювання має однакову природу і тому характеризується спільними законами: промінева енергія розповсюджується в однорідному і ізотропному середовищі прямолінійно. Потік променів, що виділяється нагрітим тілом, потрапляючи на поверхню іншого, променевипромінюючого тіла, частково поглинається, частково відбивається (при цьому кут падіння рівний куту відбиття) і частково проходить крізь тіло без змін.

Якщо тіло повністю поглинає всі промені, що на нього падають, то таке тіло називається *абсолютно чорним*.

Тіло, яке відбиває всі промені, що на нього падають, називається **абсолютно білим**.

Тіло, яке пропускає всі промені, що на нього падають, називається **абсолютно прозорим** або **діатермічним**.

Абсолютно чорних, абсолютно білих і абсолютно прозорих тіл реально не існує. Всі тіла в природі, які поглинають, відбивають і пропускають ту чи іншу частину променів, що на них падають називаються **сірими тілами**.

**Кількість енергії**, що випромінюється тілом в одиницю часу в усьому інтервалі довжин хвиль (від  $\lambda=0$  до  $\lambda=\infty$ ) одиницею поверхні  $F$  тіла, характеризує випромінюючу здатність  $E$  тіла:

$$E = \frac{Q_{\lambda}}{F \tau}, \quad (1.4)$$

де  $Q_{\lambda}$  – енергія, випромінювана тілом.

Після перетворення, розкладання знаменника в ряд і наступного інтегрування рівняння (1.4) приходимо до ряду, що сходиться, обрахунок суми членів якого дозволяє виразити *повну енергію випромінювання або випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла*:

$$E_0 = K_0 \cdot T^4, \quad (1.5)$$

де  $T$  – абсолютна температура поверхні тіла, °K;  $K_0=5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·°K<sup>4</sup>) – константа випромінення абсолютно чорного тіла.

Рівняння (1.5) має **назву закону Стефана-Больцмана**. Згідно закону, *випромінювальна здатність абсолютно чорного тіла пропорційна четвертому степеню абсолютної температури його поверхні*.

Для **сірих тіл** необхідно знати залежність між їх випромінювальною і поглинальною здатністю. Ця залежність виражається законом **Кірхгофа**, згідно якому *відношення випромінювальної здатності будь-якого тіла до його поглинальної здатності при цій же температурі є величиною сталою, рівною випромінювальній здатності абсолютно чорного тіла*.

Теплові промені, потрапляючи на шероховаті поверхні, багаторазово відбиваються від неї, що приводить до кращого поглинання променевої енергії у порівнянні із поглинанням гладкою поверхнею.

Тоді у відповідності із законом Кірхгофа, шероховаті поверхні повинні володіти також більшою випромінювальною здатністю, ніж гладкі. Навпаки, випромінювальна здатність полірованих поверхонь, що добре відбиває промені, які на неї падають, у відповідності до закону Кірхгофа, повинна бути низькою.

#### **4.6. Нагрівання, охолодження, конденсація**

У хімічній промисловості широко розповсюджені теплові процеси – нагрівання і охолодження рідин і газів та конденсація парів, які здійснюються в теплообмінних апаратах.

**Теплообмінниками** називаються апарати, призначені для передачі теплоти від одної речовини до другої. Речовини, які беруть участь у процесі передачі теплоти, називаються **теплоносіями**. Теплоносій з вищою температурою називається **нагрівуючим агентом**, а з нижчою – **охолоджуючим агентом**.

#### **Нагрівання**

##### **Нагрівання водяною парою**

Одним із найбільш часто використовуваних агентів для нагрівання є насичена водяна пара.

Найбільш поширений спосіб нагрівання – нагрівання **глухою парою**, тобто в такий спосіб, коли тепло передається через стінку теплообмінного апарата. В тих випадках, коли допустимо змішування середовища, яке нагрівається з паровим конденсатом, використовують нагрівання **гострою парою**, яку вводять безпосередньо в рідину, яка нагрівається.

##### **Нагрівання гарячою водою**

Коефіцієнт тепловіддачі гарячої води нижче, ніж гарячої пари, тому нагрівання гарячою водою використовується рідше, лише в разі потреби нагріти речовину до температур **не більше 100°**.

## **Нагрівання топочними газами**

Топочні гази дозволяють здійснювати нагрів до **1000-1100°C**, причому при незначному надлишковому тиску в теплообміннику.

**Недоліком** такого способу нагріву є нерівномірність нагріву, складність регулювання температурного режиму.

## **Нагрівання високотемпературними теплоносіями**

### **а) нагрівання перегрітою водою:**

В якості нагрівального агента перегріта вода використовується за тиску **225 атм**, такому критичному тиску відповідає  $t_{\text{кип}}=374^{\circ}\text{C}$ . Тому в такий спосіб можна нагрівати речовини до температури приблизно **350°C**. Обмеження – необхідність підтримки **високих тисків**.

### **б) нагрівання мінеральними маслами:**

В якості нагрівальних агентів використовують масла з більш високою температурою запалення – до **310°C** (циліндрове, компресорне, циліндрове важке). Тому верхня межа нагріву маслами обмежена температурою **250-300°C**.

### **в) нагрівання висококиплячими органічними рідинами і їх парами:**

до групи високотемпературних органічних теплоносіїв (ВОТ) відносяться гліцерин, етиленгліколь, нафталін, дифеніл, дифенілметан, дифеніловий ефір та різноманітні компоненти.

Основним достоїнством ВОТ є можливість одержання високих температур без застосування високих тисків. Діапазон використання **від 200° до 400°C**.

### **г) нагрівання розплавленими солями:**

для одержання більш високих температур використовують суміш солей, зокрема найбільше практичне значення має суміш **нітрат-нітритна**: натрій нітрит 40%, натрій нітрат 53% та калій нітрат 7%. Ця суміш використовується для нагрівання в температурному інтервалі **500-540°C** при атмосферному тиску. Суміш не викликає корозії обладнання.

### **д) нагрівання ртуттю та рідкими металами:**

Для нагріву до температур **400-800°C** і більше в якості високотемпературного теплоносія ефективно використовується ртуть, а також натрій, калій, синець та інші легкоплавкі метали і сплави.

### **Нагрівання електричним струмом**

З допомогою електричного струму нагрів можна здійснювати в дуже широкому діапазоні температур, точно витримуючи і легко регулюючи температуру нагріву у відповідності до технологічного режиму. Крім того, електричні нагрівальні пристрої відрізняються простотою, компактністю і зручні в обслуговуванні.

Проте застосування електричного струму для нагрівання відносно дороге.

У залежності від способу перетворення електричної енергії в теплоту розрізняють нагрівання електричним опором (омічний нагрів), індукційний нагрів, високочастотний нагрів, а також нагрівання електричною дугою.

#### **а) нагрівання електричним опором:**

нагрів здійснюється в електричних печах опору, тепло, яке виділяється при проходженні електричного струму через нагрівальні елементи, що зроблені із матеріалу з великим омичним опором, передається стінкам апарату, що обігрівається.

#### **б) індукційне нагрівання:**

цей спосіб нагрівання електричним струмом оснований на використанні теплового ефекту, викликаного **вихревіми струмами Фуко**, які виникають у товщі стінок сталюого апарату під дією змінного електричного струму.

Такий спосіб нагріву забезпечує рівномірність нагріву в межах до **400°C**, точно регулюється, проте є дуже дорогим.

#### **в) високочастотне (мікрохвильове) нагрівання:**

такий спосіб застосовується для нагрівання матеріалів, що **не проводять електричний струм**, тому його ще називають **діелектричним**. Принцип високочастотного нагрівання заключається в тому, що молекули матеріалу, що знаходяться в змінному електричному полі, починають коливатися з частотою

поля і при цьому розігріваються. Температура легко регулюється, але обладнання досить складне і має низький к.к.д.

#### **г) нагрівання електричною дугою:**

здійснюється в дугових печах, де електрична енергія перетворюється в тепло за рахунок полум'я дуги, яка виникає між електродами. Над матеріалом, який нагрівається або розміщують два електроди, або над ним установлюють один електрод, а сам матеріал виконує роль другого електрода. Електрична дуга дозволяє зосередити велику електричну потужність у малому об'ємі, при цьому вдається досягнути стану плазми. Температурний інтервал **1500-3000°C**.

### **Охолодження**

#### **Охолодження до звичайних температур**

Для охолодження до звичайних температур (приблизно до **10-30°C**) найбільш широко використовують доступні і дешеві охолоджуючі агенти – **воду і повітря**. В порівнянні з повітрям вода відрізняється більшою теплоємністю, більш високим коефіцієнтом тепловіддачі, здійснює охолодження до більш низьких температур.

Коли температура охолоджуваної речовини вища від температури кипіння води за атмосферного тиску, охолодження проводять **при частковому випаровуванні води**, що дозволяє знизити витрати води. Такий спосіб охолодження називається **випарювальним охолодженням**.

#### **Охолодження до низьких температур**

Для охолодження до температур нижче **0°C** використовують холодильні агенти, що є парами низькокиплячих рідин (**амоніак**), **зріджені гази**(**CO<sub>2</sub>**, **етан**) **та холодильні росоли**. Ці агенти використовуються в спеціальних холодильних установках, де при їх використуванні тепло віднімається від оточуючого середовища.

## Штучне охолодження

Ряд процесів хімічної технології проводять за температур, значно нижчих, ніж ті, що можна одержати, використовуючи в якості охолоджуючих агентів повітря, воду і лід.

До числа процесів, що здійснюються при штучному охолодженні, відносяться деякі процеси абсорбції, кристалізації, розділення газів, сублімаційної сушки. Великого значення набувають холодильні процеси в металургії, електротехніці, електроніці, ядерній, ракетній, вакуумній та інших галузях техніки.

Штучне охолодження завжди зв'язане з переносом тепла від тіла з більш низькою температурою до тіла з більш високою температурою. Такий перенос, у відповідності до другого закону термодинаміки, потребує затрати енергії. Тому сповіщення енергії системі є необхідною умовою одержання холоду.

Умовно розрізняють:

- 1) помірне охолодження (діапазон температур від кімнатних до  $-100^{\circ}\text{C}$ );
- 2) глибоке охолодження (до температур нижче  $-100^{\circ}\text{C}$ );

У свою чергу, одержання температур нижче ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) умовно класифікується наступним чином:

- а) техніка глибокого охолодження (від  $-100^{\circ}\text{C}$  до  $-218^{\circ}\text{C}$ )
- б) криогенна техніка (від  $40^{\circ}$  до  $0,3^{\circ}\text{K}$ )
- в) техніка ультранизьких температур (до  $0,00002^{\circ}\text{K}$ )

Способи одержання температур вище  $2^{\circ}\text{K}$  знайшли технічне застосування. Одержання більш низьких температур відноситься до сфери лабораторної техніки.

Використання температур, що відповідають глибокому охолодженню, дозволяє розділяти газові суміші шляхом їх часткового або повного зрідження і одержувати багато технічно важливих газів, наприклад динітроген, диоксиген, дигідроген, етен тощо.



## **Термодинамічні основи одержання холоду**

Як відомо із термодинаміки, перенос теплоти з нижчого температурного рівня на вищий супроводжується зменшенням ентропії  $S$  і тому не може відбуватися самочинно. Для здійснення такого процесу, його необхідно суміщати з іншим процесом, що йде із зростанням ентропії і таким, що компенсує її втрату в процесі відняття теплоти від середовища з більш низькою температурою. В холодильних установках перенос теплоти від середовища з більш низькою температурою до середовища з більш високою температурою здійснюється за допомогою робочого тіла, що називається холодильним агентом або хладагентом.

### **Методи штучного охолодження**

В процесах штучного охолодження зниження температури холодильного агента, що відіграє роль переносчика теплоти, здійснюється за допомогою адіабатичного розширення різноманітних попередньо стиснених газів.

Розширення газів можна здійснити:

а) при пропусканні газу через дросельний пристрій – шайбу з отвором, що викликає звуження потоку; в випадку дроселювання розширення протікає адіабатично і без здійснення зовнішньої роботи;

б) при розширенні газу в детандері – машині, влаштованій подібно поршневному компресору або турбокомпресору; процес охолодження при розширенні газу в детандері відбувається також адіабатично, але з виконанням зовнішньої роботи.

### **Випаровування низькокиплячих рідин**

Для виробництва холоду широко використовується випаровування різних рідин, що мають низькі, звичайно негативні, температури кипіння. При випаровуванні такі рідини охолоджуються за рахунок зменшення ентальпії до температури кипіння за тиску випаровування. Так, наприклад, якщо рідкий

амоніак випаровується за тиску 1 атм, то його температура знижується до  $-34^{\circ}\text{C}$  – температури кипіння амоніаку за даного тиску.

### **Дроселювання газів**

При дроселюванні робота, що здійснюється газом, витрачається на подолання тертя в отворі дроселюючого пристрою і переходить у тепло, в результаті чого процес розширення відбувається без зміни ентальпії. Дроселювання реальних газів, незважаючи на сталість ентальпії, супроводжується зміною температури газу.

Енергія, необхідна для розширення газу (проти сил зчеплення між молекулами) при дроселюванні, коли нема притоку теплоти зовні, може бути одержана лише за рахунок внутрішньої енергії газу.

### **Охолодження газів при їх розширенні в детандері**

В даному випадку розширення попередньо стисненого газу відбувається в газовому двигуні, який одночасно здійснює зовнішню роботу; остання може бути використана з будь-якою метою; наприклад, для перекачки рідин або нагнітання газу. Розширення стисненого газу в детандері відбувається без обміну теплотою з навколишнім середовищем, і робота, що при цьому здійснюється відбувається за рахунок внутрішньої енергії, в результаті чого газ охолоджується.

### **Інші методи одержання низьких температур**

Крім дроселювання розширення стисненого газу в детандері (з виконанням зовнішньої роботи) для охолодження можуть бути використані різноманітні інші фізичні процеси.

До їх числа відносяться процеси фазових переходів (плавлення, кипіння, сублімація і інші), що супроводжуються досить значним поглинанням теплоти. Окрім випаровування низькокиплячих речовин, таких, наприклад, як амоніак, фреон та інші, для охолодження застосовують плавлення льоду. Проте лід чистої води можна використовувати лише для охолодження до температури його плавлення ( $0^{\circ}\text{C}$ ). Для зниження температури плавлення застосовують

охладжуючі суміші, що складаються із подрібненого льоду з сіллю ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ).

З метою охолодження також використовують вихревий, магнітно-колоричний та термоелектричний ефекти.

### **Конденсація парів**

Конденсація пари (газу) може здійснюватися або шляхом **охолодження**, або в процесі **охолодження і стиснення одночасно**.

Конденсацію парів часто використовують в основних хіміко-технологічних процесах, наприклад, при **випарюванні, вакуум-сушці, для створення розрідження**. Пари, які підлягають конденсації, звичайно відводяться із апарата, де вони утворюються, в окремий закритий апарат – конденсатор, який омивається водою або повітрям.

Об'єм одержаного конденсату в тисячу і більше разів менший об'єму газу із якого він утворився. В результаті в конденсаторі створюється розріджений простір.

Розрізняють: **конденсатори змішування**, тобто такі в яких пар безпосередньо доторкується з водою, що його охолоджує. В залежності від способу відводу води, конденсату і газів розрізняють **мокрі і сухі (або барометричні) конденсатори**. В перших конденсат відкачується вакуум-насосом, у барометричних конденсаторах – конденсат видаляється самотьком; а також **поверхневі конденсатори**, тобто такі в яких тепло віднімається через стінку. В такій конструкції конденсат і охолоджуючий агент відводяться роздільно, і конденсат, якщо він цінний, може бути використано повторно.

## РОЗДІЛ 5. ГІДРОМЕХАНІЧНІ ПРОЦЕСИ

Багато технологічних процесів хімічної промисловості зв'язані з рухом рідин, газів або парів, перемішуванням у рідкому середовищі, а також з розділенням неоднорідних сумішей шляхом відстоювання, фільтрування і центрифугування. Такі процеси називаються **гідромеханічними**.

Закони гідромеханіки та їх практичне застосування вивчається у **гідравліці**, яка складається із двох розділів: гідростатики і гідродинаміки. Гідростатика розглядає закони рівноваги в системі спокою, а гідродинаміка – закони руху рідин і газів.

### 5.1. Гідростатика

Співвідношення між силами, що визначають умови рівноваги рідини і діють на рідину, яка знаходиться в стані спокою, виражаються диференціальним рівнянням рівноваги Ейлера.

Сума висоти точки, що розміщена в середині однорідної крапельної рідини, що перебуває в стані спокою та відношення гідростатичного тиску в цій точці до величини  $\rho g$  є величиною сталою:

$$Z + \frac{P}{\rho g} = \text{const} \quad \text{або}$$

$$Z_1 + \frac{P_1}{\rho g} = Z_2 + \frac{P_2}{\rho g}, \text{ де}$$

$Z$  – висота точки в середині рідини над довільно вибраною горизонтальною площиною відліку;

$P$  – гідростатичний тиск в даній точці;

$\rho$  – густина рідини;

$g$  – прискорення вільного падіння.

Розглянемо дві частини рідини, одна з яких розміщена в точці 1 всередині об'єму рідини на висоті  $Z$  від довільно вибраної площини порівняння  $O - O$ , а друга знаходиться в точці 2 на поверхні рідини на висоті  $Z_0$  від тієї ж площини. Нехай  $P$  і  $P_0$  – тиски в точках 1 і 2 відповідно (Рис. 5.1).

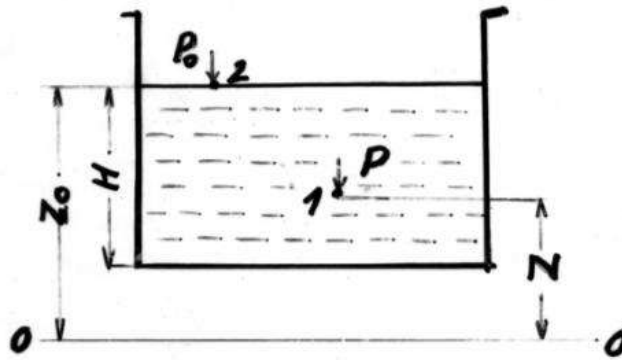


Рис. 5.1 До основного рівняння гідростатики

При таких позначеннях, у відповідності до основного рівняння гідростатики:

$$Z + \frac{P}{\rho g} = Z_0 + \frac{P_0}{\rho g}$$

$$\frac{P - P_0}{\rho g} = Z_0 - Z \quad \text{або} \quad P = P_0 + \rho g(Z_0 - Z)$$

Член  $Z$  – це так звана *нівелірна* висота, величина  $\frac{P}{\rho g}$  називається *статистичним* або *п'єзометричним* напором.

Отже, у відповідності до основного рівняння гідростатики, для кожної точки рідини, що знаходиться в стані спокою сума нівелірної висоти і статистичного напору є величина стала.

### Деякі практичні примінення основного рівняння гідростатики

Принцип сполучених посудин і його використання:

а) однорідна рідина, сталий тиск (Рис. 5.2):

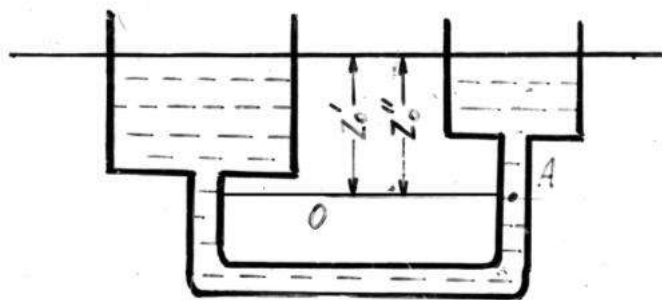


Рис. 5.2 Застосування закону Ейлера до однорідної рідини за умови сталого тиску

Нехай дві сполучені посудини заповнені рідиною з густиною  $\rho$ . Виберемо довільно площину порівняння  $O - O$  і деяку точку  $A$ . Якщо точка  $A$  належить лівій посудині, то:

$$P = P_{\text{атм}} + \rho g Z_0'$$

Якщо вважати точку  $A$  такою, що належить правій посудині, то:

$$P = P_{\text{атм}} + \rho g Z_0''$$

При рівновазі для кожної точки тиск однаковий в будь-якому напрямку, в протилежному випадку відбувалося би переміщення рідини.

Отже:

$$P_{\text{атм}} + \rho g Z_0' = P_{\text{атм}} + \rho g Z_0'' \quad \text{або} \\ Z_0' = Z_0''$$

Таким чином, у відкритих і закритих сполучених посудинах, що знаходяться під однаковим тиском і заповнені однорідною рідиною, рідини розміщені на одній висоті не залежно від форми і площі поперечного перетину посудини.

Цей принцип використовується, зокрема, для вимірювання рівня рідини в закритих апаратах з допомогою водомірних трубок.

б) різнорідні рідини, сталий тиск (Рис. 5.3):

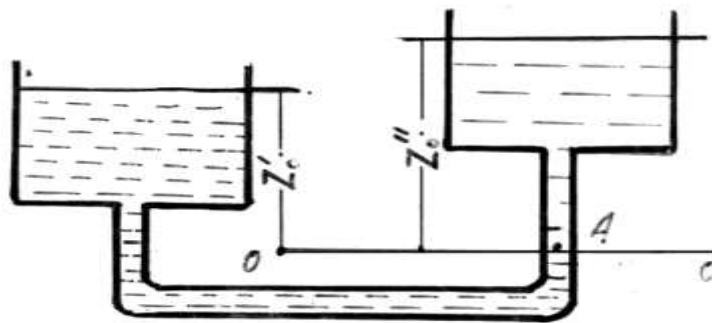


Рис. 5.3 Застосування закону Ейлера до різнорідних рідин за умови сталого тиску

Нехай сполучені посудини заповнені двома рідинами, що не змішуються і мають густину  $\rho'$  (ліва посудина) і  $\rho''$  (права посудина), то при проведенні площини порівняння  $O - O$  через межу розділу фаз, аналогічно попередньому отримаємо:

$$\rho'Z_0' = \rho''Z_0'' \text{ або}$$

$$\frac{Z_0'}{Z_0''} = \frac{\rho''}{\rho'}$$

А отже, висоти рівнів різнорідних рідин над поверхнею їх розділу обернено пропорційні густинам цих рідин.

в) однорідна рідина, різний тиск:

Якщо посудини, що сполучаються заповнені однорідною рідиною, але тиск над рівнем рідини в них не однаковий і рівний  $P'$  (ліва посудина) і  $P''$  (права посудина), то

$$P' + \rho g Z_0' = P'' + \rho g Z_0'', \text{ звідси:}$$

$$Z_0'' - Z_0' = \frac{P' - P''}{\rho g}$$

Рівняння застосовують для вимірювання тисків або різниці тисків між різними точками за допомогою диференційних U-подібних манометрів.

### **Пневматичне вимірювання кількості рідини в резервуарі**

Для контролю за кількістю рідини в певному резервуарі 1, (Рис. 5.4) наприклад підземному, в нього поміщають трубку 2, нижній кінець якої майже доходить до дна резервуара. Тиск над рідиною в резервуарі рівний  $P_0$ . По трубці 2 подають газ, підвищуючи його тиск, що заміряється манометром 3. Коли газ подолає опір стовпа рідини в резервуарі і починає барботувати через рідину, тиск  $P$ , що фіксується манометром, перестає зростати.

$$P = P_0 + \rho g Z_0, \text{ звідси } Z_0 = \frac{P - P_0}{\rho g}.$$

За величиною  $Z_0$  і відомою площею поперечного перетину резервуара визначають об'єм рідини, що знаходиться в ньому.

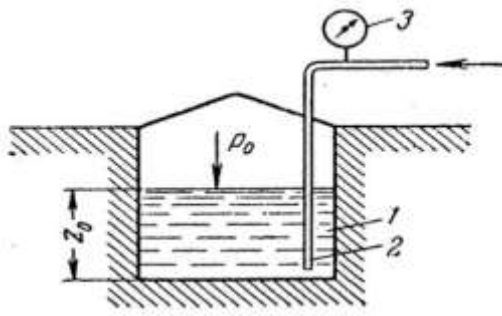


Рис. 5.4 Пневматичне вимірювання кількості рідини в резервуарі

### Гідростатичні машини

На основі основного рівняння гідростатики основна робота гідростатичних машин, наприклад гідравлічних пресів, що застосовуються в хімічній промисловості для пресування та брикетування різноманітних матеріалів.

Якщо прикласти відносно невелике зусилля до поршня, що рухається в циліндрі меншого діаметра  $d_1$ , і створить тиск  $P$  на поршень, то такий же тиск буде припадати і на поршень 2 в циліндрі більшого діаметра  $d_2$ .

При цьому сила тиску на поршень 1 становить:

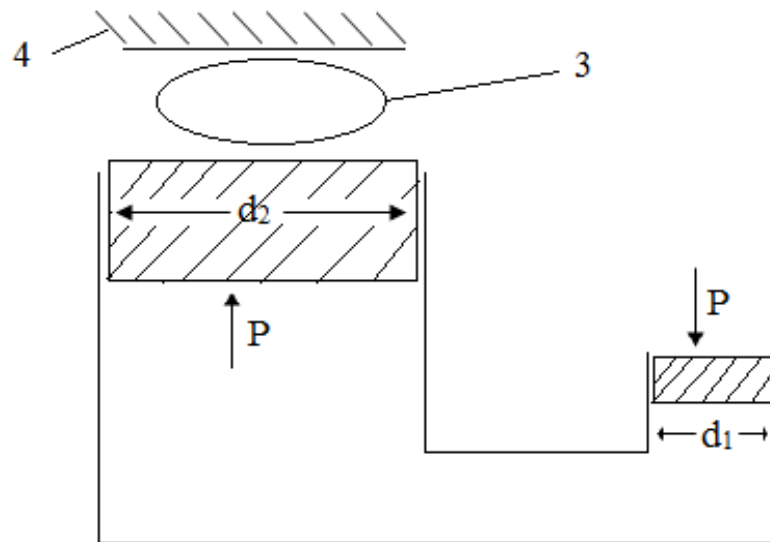
$$P_1 = p\pi r_1^2 = p\pi(d_1/2)^2 = p\pi d_1^2/4,$$

а сила тиску на поршень 2

$$P_2 = p\pi d_2^2/4$$

В результаті поршень в циліндрі більшого діаметра передасть силу тиску в стільки раз більшу, ніж сила прикладена до поршня в циліндрі меншого діаметра, в скільки поперечний перетин циліндра 2 більший, ніж циліндра 1. А такий спосіб за допомогою порівняно незначних зусиль здійснюється пресування матеріалу 3, що розміщений між поршнем 2 і нерухомою плитою 4.





*Рис. 5.5 Використання гідростатичних машин для збільшення сили тиску*

## 5.2. Гідродинаміка

Рушійною силою при переміщенні рідин є різниця тисків, що створюється за допомогою насосів або компресорів, або ж внаслідок різниці рівнів або густин рідин.

Розрізняють внутрішню і зовнішню задачі гідродинаміки. Внутрішня задача зв'язана з аналізом рідини, що рухається всередині труб і каналів. Зовнішньою задачею гідродинаміки є вивчення закономірностей обтікання рідинами різних тіл (при механічному перемішуванні, осадженні твердих частинок в рідині і т. ін.).

### Режими руху рідини

Рух, при якому всі частинки рідини рухаються за паралельними траєкторіями, називається ламінарним (Рис. 5.6).

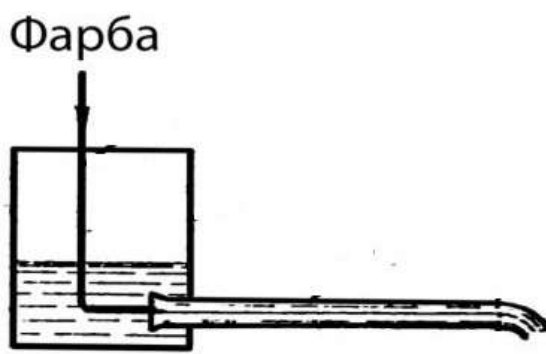


Рис. 5.6. Ламінарний рух рідин і газів

Рух, при якому окремі частинки рідини рухаються за заплутаними, хаотичними траєкторіями, в той час як вся маса рідини в цілому переміщується в одному напрямку, називається турбулентним (Рис. 5.7).

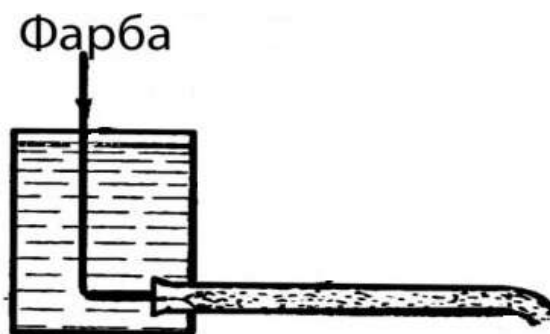


Рис. 5.7. Турбулентний рух рідин і газів

Досвід показує, що перехід від ламінарного потоку до турбулентного відбувається тим легше, чим більша масова швидкість рідини  $\rho\omega$  і діаметр трубки  $d$ , і чим менша в'язкість рідини  $\mu$ .

Критерій Рейнольда (Re):

$$Re = \frac{\rho\omega d}{\mu}$$

### Рівняння Бернуллі

Розв'язок рівняння руху Ейлера для потоку, що установився, приводить до одного із найбільш важливих і широкоживаних рівнянь гідродинаміки – рівняння Бернуллі:

$$Z + \frac{p}{\rho g} + \frac{w^2}{2g} = \text{const}$$

Для будь-яких двох поперечних перетинів 1 і 2 потоку справедливою буде рівність:

$$Z_1 + \frac{p_1}{\rho g} + \frac{w_1^2}{2g} = Z_2 + \frac{p_2}{\rho g} + \frac{w_2^2}{2g}$$

Величину  $(Z + \frac{p}{\rho g} + \frac{w^2}{2g})$  називають **повним гідравлічним напором** або просто **гідродинамічним напором**.

Отже, у відповідності до рівняння Бернуллі, для всіх поперечних перетинів потоку, що установився для ідеальної рідини величина гідродинамічного напору залишається сталою.

Враховуючи енергетичний смисл членів рівняння Бернуллі зазначену закономірність можна сформулювати наступним чином: при русі ідеальної рідини, що установилася, сума потенціальної  $(Z + \frac{p}{\rho g})$  і кінетичної  $(\frac{w^2}{2g})$  енергії рідини для кожного із поперечних перетинів потоку залишається незмінною.

Таким чином, рівняння Бернуллі є окремим випадком закону збереження енергії і виражає енергетичний баланс потоку.

## Рух рідини через нерухомі зернисті і пористі шари

В багатьох процесах хімічної технології відбувається рух крапельної рідини або газів через нерухомі шари матеріалів, що складаються з окремих елементів.

Форма і розміри елементів зернистих шарів дуже різноманітні: дрібні частинки осаду на фільтрі, гранули, таблетки і шматочки каталізаторів або адсорбентів, крупні насадочні тіла, що використовуються в адсорбційних і ректифікаційних колонах. При цьому зернисті шари можуть бути **монодисперсними** або **полідисперсними** в залежності від того, однакові чи різні за розміром частинки одного і того ж шару.

При русі рідини через зернистий шар, коли потік повністю заповнює вільний простір між частинками шару, можна вважати, що рідина одночасно обтікає окремі елементи шару і рухається всередині каналів неправильної форми, що утворені пустотами і порами між елементами. Вивчення такого руху складає змішану задачу гідродинаміки.

При розрахунку гідравлічного опору зернистого шару можна скористатись залежністю для визначення зниження тиску на тертя в трубопроводах:

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d_e} \rho \omega^2$$

$\lambda$  – коефіцієнт опору;

$l$  – довжина потоку;

$\rho$  – густина рідини;

$\omega$  – швидкість потоку;

$d_e$  – еквівалентний діаметр, що відповідає сумарному поперечному перетину каналів в зернистому шарі.

Зернистий шар характеризується **розміром** його частинок, а також **питомою поверхнею, часткою вільного об'єму та еквівалентним діаметром**.

**Питома поверхня**  $a$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) – це поверхня елементів, або частинок матеріалу, що знаходяться в одиниці об'єму зайнятому зернистим шаром.

**Частка вільного об'єму, або порізність  $\varepsilon$** , виражає об'єм вільного простору між частинками в одиниці об'єму, зайнятому зернистим шаром.

Якщо  $V$  – загальний об'єм, що займається зернистим шаром,  $V_0$  – об'єм, що займають частинки зернистого шару, то:

$$\varepsilon = \frac{V - V_0}{V}$$

Еквівалентний діаметр каналів в зернистому шарі виражається співвідношенням:

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{a}$$

Еквівалентний діаметр для зернистого шару визначається діленням учетверенної частки вільного об'єму шару на його питому поверхню.

Величина  $\varepsilon$  значною мірою залежить від способу завантаження шару. Так при вільному завантаженні шару кулікоподібних частинок частка вільного об'єму зернистого шару може бути в середньому прийнята  $\varepsilon = 0,4$ . Проте практично вона може змінюватись в межах від 0,35 до 0,45 і більше.

Крім того, величина  $\varepsilon$  може залежати від співвідношення між діаметром частинки  $d$  і діаметром апарата  $D$ , в якому знаходиться шар. Це пов'язано з так званим **пристіночним ефектом**: щільність упаковки частинок, що прилягають до стінок апарата, завжди менша, а частка вільного об'єму біля стінок завжди більша, ніж в центральній частині апарата. Зазначена відмінність частки вільного об'єму тим значніша, чим більша величина співвідношення  $d/D$  (де  $d$  – діаметр частинки,  $D$  – діаметр труби).

В наслідок цього при моделюванні промислових апаратів із зернистим шаром діаметр моделі повинен перевищувати діаметр частинок шару не менше ніж в 8-10 раз.

Пристіночний ефект не лише змінює частку вільного об'єму, але приводить і до нерівномірної порізності (частки вільного об'єму) по перетину апарата. Це в свою чергу, обумовлює не рівномірність розподілу швидкостей потоку: швидкість біля стінок, де частка вільного об'єму шару більша і опір руху нижчий, перевищує швидкість в центральній частині апарату. Таким

чином, у пристіночних шарах може відбуватися проскок («байпасування») більшої або меншої частини потоку без достатньо тривалого контактування з зернистим шаром.

### **5.3. Гідродинаміка киплячих (псевдозріджених) зернистих шарів**

За останні десятиліття значного застосування в хімічній та інших галузях промисловості набули процеси, пов'язані з взаємодією газів (рідше – крапельних рідин) з шаром мілко подрібнених твердих частинок, що знаходяться в «киплячому» або псевдозрідженому стані. Апарати з «киплячим» шаром використовуються для перемішування і зміщення сипучих матеріалів, для проведення процесів обліку, теплообміну, сушіння, адсорбції, каталітичних та інших процесів. Псевдозрідженню підлягають частинки значно менших розмірів, ніж частинки матеріалу, що знаходяться в нерухомому шарі. Гідравлічний опір «киплячого» шару при цьому відносно невеликий, а зменшення розмірів частинок приводить до збільшення поверхні їх контакту з потоком і знижує опір дифузії всередині частинок при взаємодії між твердою і газовою (або рідкою) фазами. В результаті суттєво зростає швидкість протікання багатьох процесів.

Можливі три стани шару твердих частинок в залежності від швидкості потоку, що піднімається. За відносно не значних швидкостей зернистий шар залишається нерухомим, його характеристики (питома поверхня, порізність) не змінюються із зміною швидкості потоку. Проте, коли швидкість досягає певної критичної величини, шар перестає бути нерухомим і переходить у псевдо киплячий стан. В такому шарі тверді частинки інтенсивно переміщуються в потоці в різних напрямках (б), і весь шар нагадує киплячу рідину, обмежену чітко вираженою верхньою межею поділу із потоком, що пройшов шар.

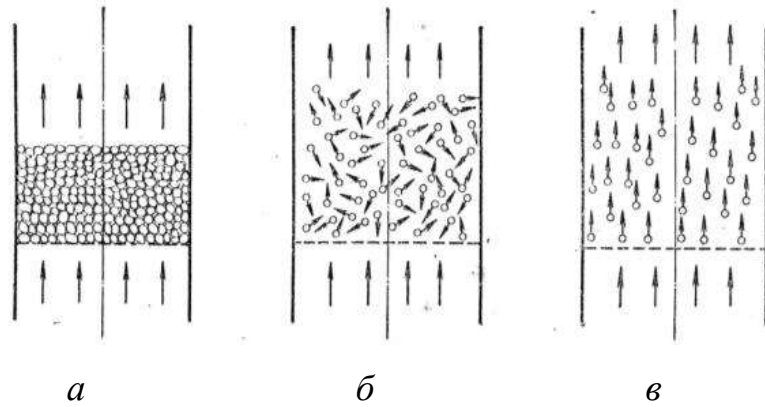


Рис. 5.8 Три стани шару твердих частинок:

а) нерухомий; б) псевдокиплячий; в) пневмотранспорт

При подальшому збільшенні швидкості потоку порізність шару (частка вільного об'єму) і його висота продовжує зростати до того моменту, коли швидкість досягне нового критичного значення, при якому шар руйнується і тверді частинки починають уноситися потоком (в). Явище масового уносу твердих частинок потоком газу називається пневмотранспортом і використовується в промисловості для переміщення сипучих матеріалів.

Швидкість, при якій порушується нерухомість шару і він починає переходити в псевдозріджений стан, називається швидкістю псевдозрідження і позначається через  $\omega_{\text{пс}}$ . Початок псевдозрідження настає при рівності сили гідравлічного опору шару вазі всіх його частинок. Проте, в реальних умовах перепад тиску трохи більший величини, необхідної для підтримки шару у завислому стані. Це пояснюється дією сил щеплення між частинками шару, що знаходяться в потоці. Коли швидкість потоку досягає значення  $\omega_{\text{пс}}$  частинки долають сили щеплення і перепад тисків стає рівним вазі частинок, що приходяться на одиницю площі поперечного перетину апарата.

Найчастіше в промисловості використовуються процеси псевдозрідження в системі газ – тверда фаза. Для такої системи псевдозрідження, як правило, є неоднорідним.

### Поршневе псевдозрідження

Частина газу рухається через шар не суцільним потоком, а у вигляді пазирів, що руйнуються при досягненні верхньої межі шару, викликаючи

коливання висоти шару. Це призводить до інтенсивного викиду твердих частинок над поверхнею шару. Пухирці газу можуть збільшуватися в об'ємі до розмірів діаметра апарата. При цьому псевдозріджений шар розділяється на окремі частини газовими «пробками»; частина шару, що знаходиться над пробкою, підкидається догори, що призводить до значного викиду твердих частинок.

Виникнення поршневого псевдозрідження, якому сприяють крім зростання швидкості газу, збільшення розмірів частинок і зменшення діаметра апарата, є дуже не бажаним, при цьому стрімко поширюється рівномірність контакту між газом і твердими частинками.

### **Каналоутворення**

Якщо значна частина газу (або рідини) піднімається догори через один або кілька каналів відбувається проскок («байпасування») значної кількості газу (або рідини). Каналоутворення особливо часто спостерігається при застосуванні матеріалів з дуже дрібними частинками, що злипаються, схильними до агломерації. Граничним випадком каналоутворення є фонтанування, при якому потік газу (або рідини) проривається крізь шар через один великий канал, що виникає поблизу осі апарата.

## **5.4. Насоси**

В хімічній промисловості важливе значення має транспортування рідких і газоподібних продуктів по трубопроводах як в середині підприємства між окремими апаратами і установками, так і зовні його.

Рух рідини по трубопроводах і через апарати зв'язаний з затратами енергії. В деяких випадках, наприклад, при русі з більш високого рівня на більш низький, рідина переміщується самотьком, тобто без затрат енергії, внаслідок перетворення частини власної потенціальної енергії в кінетичну. При переміщенні рідини по горизонтальних трубопроводах із нижчого рівня на вищий застосовуються насоси.



**Насоси** – гідравлічні машини, які перетворюють механічну енергію двигуна на енергію рідини, що переміщається, підвищуючи її тиск. Різниця тисків рідини в насосі і трубопроводі обумовлює її переміщення.

За принципом дії розрізняють насоси наступних типів: лопосні (центробіжні), об'ємні, вихреві, струйні, монтежю, газліфтинг.

У **лопостних (центробіжних)** насосах тиск створюється центробіжною силою, що діє на рідину при обертанні лопостних коліс.

У **об'ємних насосах** різниця тисків виникає при витісненні рідини із замкнутого простору тілами, що рухаються повертально-поступально або такими, що обертаються. До машин такого типу відносяться поршневі і ротаційні.

У **вихревих насосах** в енергію тиску трансформується енергія вихрів, що утворюється в рідині при обертанні робочого колеса.

У **струйних насосах** переміщення рідини здійснюється струєю повітря, пару або води, що рухається.

**Газліфт** – пристрій в якому переміщення відбувається під дією різниці густини рідини і газорідинної суміші, що утворюється шляхом введення газу в відкриту з двох сторін вертикальну трубу, один кінець якої опущено в рідину, що перекачується.

У **монтежю** використовується тиск повітря, газу або пару на поверхню рідини.

## 5.5. Компресори

На підприємствах хімічної промисловості підлягає переробці значна кількість газів і їх сумішей. Проведення багатьох хімічних процесів у газовій фазі за тиску, що відрізняється від атмосферного, часто приводить до збільшення їх швидкості і зменшення необхідного об'єму реакційної апаратури.

**Машини**, призначені для перемішування газів і рідин і стиснення газів, називають компресорними машинами.

**Відношення** кінцевого тиску  $P_2$ , що створюється компресорною машиною, до початкового тиску  $P_1$ , при якому відбувається всмоктування газу, називається ступенем стиснення.

В залежності від величини ступеня стиснення розрізняють наступні типи компресорних машин:

- 1) **вентилятори** ( $P_2/P_1 < 1,1$ ) – для переміщення великих кількостей газів;
- 2) **газодувки** ( $1,1 < P_2/P_1 < 3,0$ ) – для переміщення газів при відносно високому опорі газопровідної мережі;
- 3) **компресори** ( $P_2/P_1 > 3,0$ ) – для створення великих тисків;
- 4) **вакуум-насоси** – для відсмоктування газів при тисках нижче атмосферного.

### 5.6. Термодинамічні основи процесу стиснення газів

Стиснення реального газу супроводжується зміною його об'єму, тиску і температури. Співвідношення між цими параметрами за тиску не більше  $10^6$  Н/м<sup>2</sup> (~10 ат) характеризується рівнянням стану ідеально газу.

За тисків більших  $10^6$  Н/м<sup>2</sup> слід користуватися рівнянням **Ван-дер-Ваальса**:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \frac{m}{M}RT, \text{ де}$$

$P$  – тиск газу, Н/м<sup>2</sup>;

$V$  – питомий об'єм газу, м<sup>3</sup>/кг;

$R = 8,314$  – газова стала, Дж/мольК

$m$  – маса газу, г;

$M$  – молярна маса, г/моль;

$T$  – температура, К;

$a, b$  – величини, сталі для даного газу.

### Процеси стиснення газу

Кінцевий тиск газів при стисненні залежить від умов теплообміну газу з оточуючим середовищем. Теоретично можливі два граничних випадки стиснення:

1) вся теплота, що виділяється при стисненні повністю відводиться і температура газу при стисненні залишається незмінною – **ізотермічний процес**.

2) теплообмін газу з оточуючим середовищем повністю відсутній і все тепло, яке виділяється при стисненні витрачається на збільшення внутрішньої енергії газу, при цьому температура газу підвищується – **адіабатичний процес**.

В дійсності стиснення газу лише більшою або меншою мірою наближається до одного із цих теоретичних процесів. При стисненні газу поряд із зміною його об'єму і тиску відбувається зміна температури і одночасно частина теплоти, що виділяється відводиться в оточуюче середовище. Такий процес стиснення називається **політропічним**.

## 5.7. Розділення неоднорідних систем

Неоднорідними, або гетерогенними, системами називаються системи, що складаються із двох або кількох фаз. Фази, що складають систему, можуть бути, в принципі, механічно відокремлені одна від одної.

В залежності від фізичного стану фаз розрізняють: суспензії, емульсії, піни, пил, дим і туман.

**Суспензії** – неоднорідні системи, що складаються із рідини і завислих в ній твердих частинок.

**Емульсії** – системи, що складаються із рідини і розподілених в ній краплин іншої рідини, рідини при цьому не змішуються.

**Піни** – системи, що складаються із рідини і розподілених в ній пухирців газу.

**Пил і дим** – системи, що складаються із газу і розподілених в ньому частинок твердої речовини.

**Тумани** – системи, що складаються із газу і розподілених в ньому частинок рідини.

Пил, дим і тумани є аеродисперсними системами, або аерозолями.

Застосовують наступні основні методи розділення фаз:

**Осадження** – процес розділення, при якому завислі в рідині або газі тверді або рідкі частинки відокремлюються від суцільної фази під дією **сил тяжіння** (відстоювання), **сил інерції** (центрифугування) і **електростатичних сил** (електростатичне розділення).

**Фільтрування** – процес розділення за допомогою пористої перетинки, здатної пропускати рідину або газ, але затримує завислі в середовищі тверді частинки. Воно здійснюється під дією сил тиску або центробіжних сил і застосовується для більш тонкого розділення суспензій і пилу, ніж шляхом осадження.

### **Центрифугування**

Незважаючи на спільність принципів розділення рідких і газових неоднорідних систем деякі методи їх розділення, а також обладнання, яке для цього використовується, в ряді випадків має специфічні особливості. Тому процеси розділення рідких і газових систем розглянемо окремо.

### **Розділення рідких систем**

**Відстоювання** – як було зазначено вище, це процес розділення в основі якого лежать сили тяжіння.

Досвід показує, що при відстоюванні неоднорідних систем спостерігається поступове збільшення концентрації дисперсних частинок в апараті в напрямку зверху донизу (Рис. 5.9).

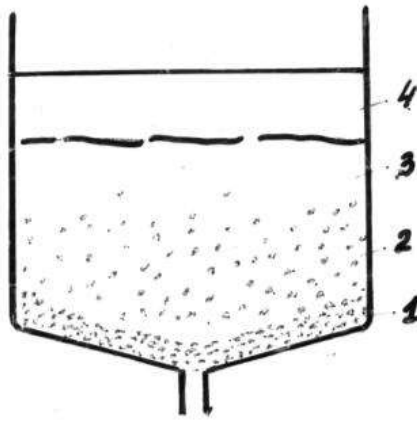
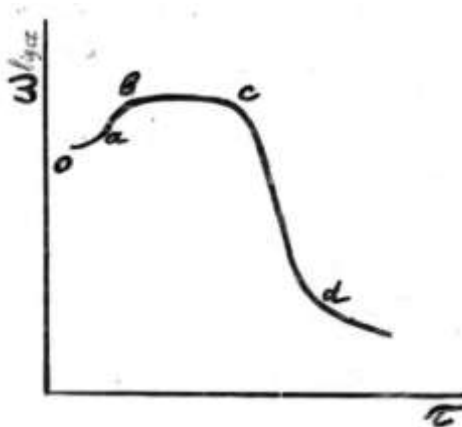


Рис. 5.9 Схема процесу відстоювання

Над шаром осаду (зона 1) утворюється зона згущеної суспензії (зона 2), в якій відбувається стиснене осадження частинок, що супроводжується тертям між частинками і їх взаємним зіткненням. При цьому дрібніші частинки гальмують рух більш крупних, а частинки більшого розміру захоплюють за собою дрібніші частинки, прискорюючи їх рух. В результаті виникає колективне (солідарне) осадження. Процес сповільнюється гальмуючою дією рідини, що витісняється частинками, що осаджуються і рухається від дна догори, в напрямку протилежному руху частинок, що осаджуються.

Між зоною 2, яку ще називають зоною ущільненого осадження, утворюється чітко виражена межа, яка відокремлює її від зони вільного осадження (зона 3), над якою розміщується освітлена рідина (зона 4).

При періодичному процесі відстоювання висота окремих зон змінюється в часі до моменту повного розшарування неоднорідної системи на осад і освітлену рідину. Це є наслідком зміни швидкості відстоювання  $\omega_{\text{відст}}$  в часі  $\tau$  (Рис 5.10).



*Рис. 5.10 Залежність швидкості відстоювання від часу*

На початку відстоювання осаджуються переважно найбільш крупні частинки, це викликає найбільш інтенсивний рух рідини догори. Проте у міру зменшення концентрації цих частинок гальмуюча дія зворотного току рідини сповільнюється і швидкість відстоювання зростає (ab) до моменту настання динамічної рівноваги між вагою частинок і силою опору середовища. Далі колективне осадження частинок відбувається з постійною швидкістю (bc). Завершальна і найбільш повільна стадія процесу – ущільнення осаду протікає із зменшеною швидкістю (cd). На цьому етапі частинки розташовані близько одна до другої і процес витіснення рідини стає утрудненим.

### **Фільтрування**

Як було зазначено вище, фільтрування це процес розділення за допомогою фільтрувальної перетинки, при проходженні через яку суспензія розділяється на чистий фільтрат і вологий осад. Такий процес називається **фільтруванням з утворенням осаду**. Іноді тверді частинки проникають у пори фільтрувальної перетинки і затримуються там, не утворюючи осаду. Такий процес називають **фільтруванням із закупоркою пор**. Можливий такий проміжний вид фільтрування, коли тверді частинки проникають у пори фільтрувальної перетинки і утворюють на ній шар осаду.

Процес фільтрування часто супроводжується примусовим або вільним осадженням твердих частинок суспензії під дією сил тяжіння. При цьому напрямки дії сил тяжіння і руху фільтрату можуть **співпадати (а), бути протилежними (б) або перпендикулярними (в)** в залежності від горизонтального або вертикального положення фільтрувальної перетинки, а також знаходження суспензії над перетинкою чи під нею.

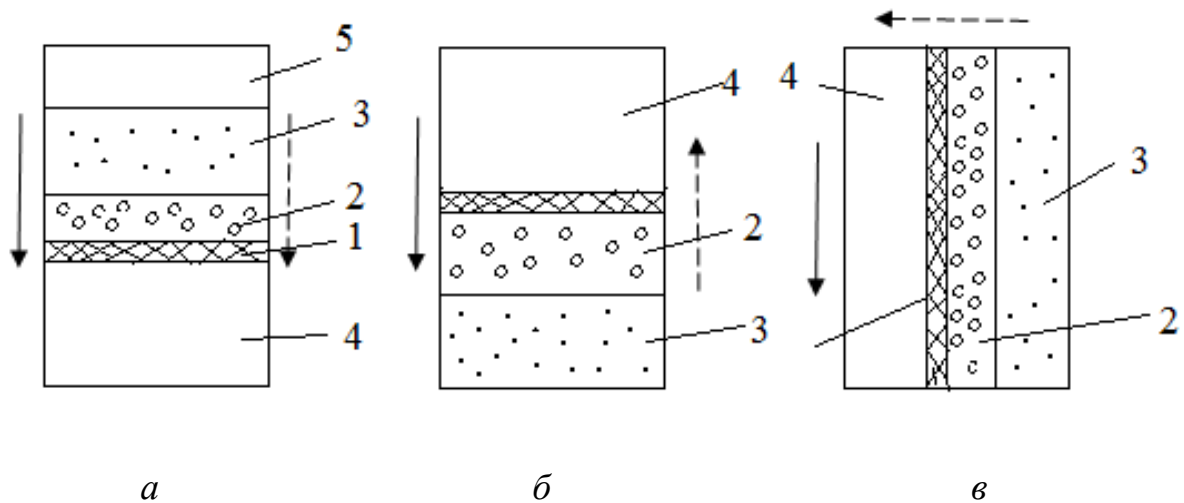


Рис. 5.11 Напрямок дії сил тяжіння і руху фільтрату в фільтрах:

а) співпадає; б) протидіє; в) перпендикулярні один до одного

### Центрифугування

Під центрифугуванням розуміють процес розділення неоднорідних сумішей, зокрема емульсій і суспензій, у полі **центробіжних** сил з використанням **суцільних і прониклих** для рідини перетинок. Процеси центрифугування проводяться в машинах, які називаються центрифугами.

**Центрифуга** (в найпростішому вигляді) – вертикальний циліндричний ротор з суцільними або перфорованими стінками. Ротор закріплюється на вертикальному валу, який приводиться в обертовий рух електродвигуном, і поміщається в співосний циліндричний нерухомий кожух, що закріплюється кришкою, яка знімається; на внутрішній поверхні ротора з перфорованими стінками знаходиться фільтрувальна тканина або тонка металева стінка.

Під дією центробіжних сил суспензія розділяється на осад і рідку фазу, яку називають **фугатом**. Осад залишається в роторі, а рідка фаза видаляється з нього.

У **відстойних центрифугах** з суцільними стінками відбувається розділення емульсій і суспензій за принципом відстоювання, причому дія сил тяжіння заміняється дією центробіжних сил.

У **фільтруючих центрифугах** з проникливими стінками відбувається процес розділення суспензій за принципом фільтрування, причому замість різниці тисків використовується дія центробіжних сил.

У відстойній центрифuzі суспензія або емульсія, що відокремлюються відкидаються центробіжною силою до стінок ротора, причому рідка або тверда фаза з більшою густиною розміщується ближче до його осі; осад (або фаза з більшою густиною) утворює шар, біля стінок ротора, а фугат переливається через верхній край ротора.

У фільтруючій центрифuzі суспензія, що розділяється також відкидається до стінок ротора і фази відокремлюються; при цьому рідка фаза проходить через фільтрувальну перетинку в кожух і відводиться із нього, тверда фаза у вигляді осаду затримується на внутрішній стороні цієї перетинки, а потім видаляється із ротора.

Розділення емульсій у **відстойних центрифугах** зазвичай називають **сепарацією**, а пристрої в яких здійснюється цей процес – **сепаратором**. Прикладом такого процесу є відокремлення вершків від молока.



## 5.8. Електрична очистка газу

Електрична очистка газу базується на йонізації молекул газу електричним розрядом. Якщо підвищити різницю потенціалів між електродами до кількох тисяч вольт, то газові молекули будуть розщеплятися на позитивні йони і вільні електрони. При повній йонізації газу між електродами виникають умови для електричного розряду, за достатньої напруженості поля, між електродами виникає коронний розряд, який супроводжується блакитно-фіолетовим світінням, характерним потріскуванням, утворенням «корони» навколо електроду, на який накладено негативний заряд. Цей електрод називають коронним електродом, він, як правило, виготовляється у вигляді дротини. Другий, позитивно заряджений електрод може бути виготовлений у вигляді труби, пластини, сотів, носить назву осадочного електрода.

При виникненні «корони» утворюються йони обох знаків і вільні електрони. Під дією електричного поля позитивні йони рухаються до коронуєчого електрода і нейтралізуються на ньому, а негативні йони і вільні електрони переміщуються до осадочного електрода. Стикаючись із зустрічними пилинками і крапельками, що знаходяться в газі, вони сповіщають останнім свій заряд і захоплюють їх до осадочного електрода. В результаті частинки пилу або туману осідають на позитивному електроді. Основна маса завислих в газі частинок пилу або туману набуває негативного заряду внаслідок того, що більш рухливі негативні йони і електрони проробляють більш довгий шлях із області «корони» до осадочного електрода, ніж позитивнозаряджені йони.

Пил, що осів на осадочному електроді видаляється шляхом струшування або змивання.

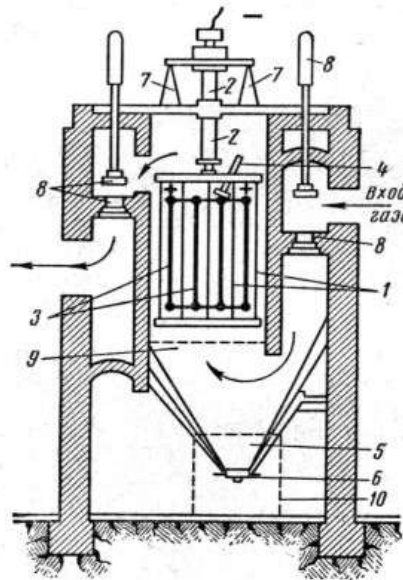


Рис. 5.12 Схема пластинчатого электрофилтра (а – трубчатый, б – пластинчатый, в – сотовый):

## РОЗДІЛ 6. МАСООБМІННІ ТА МЕХАНІЧНІ ПРОЦЕСИ

У хімічній технології широко розповсюджені і мають важливе значення процеси масопередачі, що характеризуються переходом однієї або кількох речовин із однієї фази в іншу.

### 6.1. Види процесів масопередачі

У промисловості застосовуються в основному наступні процеси масопередачі між газовою і рідкою, між газовою і твердою, між рідкою і твердою, а також між двома рідкими фазами:

- **абсорбція** – поглинання газу рідиною, тобто процес розділення, що характеризується переходом із газової фази в рідку. Зворотній процес виділення газу із рідини називається десорбцією.
- **ректифікація** – розділення гомогенних рідких систем шляхом багатократного взаємного обміну компонентами між рідкою і газовою фазами, що рухаються протитечійно одна до іншої. Базується такий метод розділення на різній леткості компонентів суміші за сталої температури, або ж на різній температурі кипіння за сталого тиску.
- **екстракція** – вилучення речовини, що розчинена в рідині, іншою рідиною, за умови, що дві рідини **не змішуються** одна з одною. При цьому компонент, що вилучається переходить із однієї рідкої фази в іншу.
- **адсорбція** – поглинання компоненту газу чи рідини твердим пористим поглиначем, тобто процес розділення, що характеризується переходом речовини із газової або рідкої фази в тверду. Зворотній процес – десорбція, часто використовується при регенерації поглинутої речовини із поглиначя.
- **сушіння** – видалення вологи із твердих матеріалів головним чином шляхом випаровування. Під час процесу волога переходить із твердої фази в пароподібну.

- **кристалізація** – виділення твердої фази у вигляді кристалів із розчинів або розплавів. Кристалізація характеризується переходом речовини із рідкої фази у тверду, внаслідок зміни її розчинності.
- **розчинення і екстракція**. Розчинення характеризується переходом твердої фази в рідку (розчинник) і є зворотним процесом кристалізації. Вибіркове розчинення, що має на меті вилучення того чи іншого компонента із твердого пористого матеріалу називається екстракцією із твердої фази, або вилужнюванням.

Подібно теплопередачі, масопередача – це складний процес, що включає перенесення речовини в межах однієї фази, перенесення речовини через поверхню розділу фаз і перенесення в межах другої фази. Як відомо, при теплопередачі середовища, що обмінюються теплотою, як правило, розділені твердою перетинкою, в той час як масопередача відбувається звичайно, через межу розділу фаз, що дотикаються.

Перенесення речовини в межах однієї фази називається **масовіддачею**.

Процеси масопередачі діляться на дві групи. До однієї групи належать процеси (абсорбція, екстракція, тощо), в яких беруть участь мінімально три речовини: дві фази, що не змішуються та речовина, що між ними розподіляється. Наприклад, йод між водою та бенzenом.

До другої групи належать процеси (наприклад, ректифікація), в яких речовини, що складають дві фази, обмінюються компонентами, самі безпосередньо беруть участь у масопередачі і вже не можуть розглядатись як інертні носії речовини, що розділяється.

Речовина, що розподіляється, переноситься в середині кожної фази шляхом дифузії, тому процеси масопередачі називають також дифузійними процесами.

## **6.2. Рівновага при масопередачі. Правило фаз Гібса**

Знання рівноваги в процесах масопередачі дозволяє встановити межі, до яких можуть протікати ці процеси. В основі рівноваги лежить правила фаз Гібса:

$$C = K - \Phi + 2 \text{ (системи за участю газу)}$$

$$C = K - \Phi + 1 \text{ (для конденсованих систем),}$$

де  $\Phi$  – **число фаз** (під фазою розуміють гомогенну, систему обмежену поверхнею розділу, в будь-якій точці фази всі інтенсивні параметри будуть однаковими);

$K$  – **число незалежних компонентів** (та найменша кількість індивідуальних хімічних речовин в системі, що здатна забезпечити існування будь-якої фази в системі);

$C$  – **число ступенів вільності**, тобто незалежних параметрів, які можна змінювати в межах діаграми стану без здійснення фазових переходів.

Дане правило застосовується до двох вище зазначених груп масопередачі:

1) кожна із двох фаз, що взаємодіють, містить окрім компонента, що розподіляється, інертний компонент – носій (абсорбція, екстракція, тощо)

$$C = K - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

У цьому випадку, можна довільно змінювати загальний тиск системи ( $P$ ), температуру ( $T$ ) та концентрацію компоненту ( $c$ ), що розподіляється в одній із фаз. Отже, за даних температури і тиску, довільній концентрації речовини, що розподіляється в одній фазі, відповідає суворо визначена концентрація цієї речовини в другій фазі.

2) у кожній із двох фаз компонент-носіє відсутній (ректифікація, кристалізація, розчинення)

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Приймаючи до уваги, що процеси масопередачі здійснюються зазвичай за сталого тиску ( $P = const$ ), можна зробити висновок, що в даному випадку зі зміною концентрації фази повинна змінюватися і температура.

Залежність між незалежними змінними може бути зображена у плоских координатах у вигляді так званих **фазових діаграм**.

### 6.3. Абсорбція

Розрізняють два типи абсорбційних процесів: **фізична** абсорбція – поглинення газу відбувається без хімічної взаємодії з абсорбентом та **хемосорбція** – супроводжується утворенням хімічної сполуки між абсорбтивом (речовина, що поглинається) та абсорбентом (речовина, що поглинає).

### 6.4. Перегонка рідини

Одним із найпоширеніших методів розділення рідких однорідних систем із двох і більшого числа компонентів є перегонка (дистиляція і ректифікація).

Розділення перегонкою ґрунтоване на різній леткості компонентів суміші за сталої температури. Тому при перегонці всі компоненти суміші переходять у пароподібний стан у кількостях, пропорційних їх фугітивності.

Пар, що отримується при перегонці містить відносно більшу кількість **легколеткого** або низькотемпературно-киплячого (**НК**) компонента, ніж вихідна суміш. У процесі перегонки рідка фаза збіднюється, а пароподібна збагачується НК-компонентом. Рідина, що не випарилася має більший вміст **важколеткого**, або високотемпературно-киплячого (**ВК**) компоненту.

Ця рідина називається залишком, а рідина, що отримана в результаті конденсації парів – **дистилятом** або **ректифікатом**.

**Проста перегонка** – процес однократного часткового випаровування рідкої суміші і конденсації утворених парів. Проста перегонка застосовується лише для розділення суміші, леткість компонентів якої суттєво відрізняється.

**Ректифікація** – процес багатократного часткового випаровування рідини і конденсації парів. Процес здійснюється шляхом контакту потоків пару і рідини, що мають різну температуру, і зазвичай проводяться у колонних апаратах. При кожному контакті із рідиною випаровується переважно НК компонент, яким збагачуються пари, а із парів конденсується переважно ВК компонент, що переходить в рідину. Такий двохсторонній обмін компонентів, що багатократно повторюється, дозволяє отримати пари, що є практично чистим НК компонентом. Ці пари після конденсації в окремому апараті дають

**дистилят** (ректифікат) і **флегму** – рідину, що повертається в колону для орошення і взаємодії з парами, що піднімаються догори.

Ідеальні розчини підкоряються законам Рауля і Дальтона. У відповідності до **закону Рауля**: парціальний тиск кожного компонента пропорційний мольній частці цього компонента в рідині, або іншими словами леткість будь-якого компонента ідеального розчину рівна леткості чистого компонента, помноженого на його мольну частку

$$f_x = f_i^0 \cdot x_i$$

Важливе практичне значення має **перший закон Коновалова**: пар збагачується тим компонентом, при додаванні до якого рідини збільшується тиск пари над нею і знижується її температура кипіння.

Тобто у пароподібній стани переходить НК компонент, тиск парів над рідиною зростає, температура кипіння падає.

Перший закон Коновалова доповнюється першим законом Вревського, що вказує на вплив температури: при підвищенні температури суміші випаровується переважно той компонент, парціальна мольна температура випаровування якого більша, що обумовлює відносно більший вміст цього компонента в парі.

Реальні рідкі суміші з повною взаємною розчинністю компонентів не підпорядковуються законам Рауля. Відхилення від цього закону в кожній із фаз може бути позитивним і негативним, при цьому останнє спостерігається рідше.

Для низки сумішей кількісні відхилення від закону Рауля настільки великі, що приводять до якісно нових властивостей сумішей. Ці суміші при певному складі мають постійну температуру кипіння, яка може бути максимальною або мінімальною. За цієї температури, у відповідності до загального закону Коновалова, склад рівноважної пари над сумішшю рівний складу рідини. Такі суміші носять назву **азеотропних**, або **нероздільно-киплячих**.

Склад азеотропних сумішей залежить від температури (тиску). Ця залежність характеризується другим законом Вревського: при підвищенні

температури азеотропної суміші, що володіє максимумом тиску пари, в суміші збільшується відносний вміст того компонента, парціальна мольна теплота випаровування якого більша, а для суміші з мінімумом тиску пари – вміст компонента, парціальна мольна теплота випаровування якого менша.

Цей закон вказує принципову можливість розділення азеотропних сумішей шляхом зміни тиску при перегонці. Розділення азеотропних сумішей можливе також з допомогою спеціальних видів перегонки, що здійснюються шляхом введення в систему додаткових компонентів.

### 6.5. Адсорбція

Під **адсорбцією**, як відомо, розуміють процес поглинання газу або рідини твердою речовиною – **адсорбентом**. Поглинута речовина носить назву **адсорбата** або **адсорбтива**.

Розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. Фізична адсорбція обумовлена взаємним притяганням молекул адсорбата і адсорбента під дією сил Ван-дер-Ваальса і не супроводжується хімічною взаємодією. При хімічній адсорбції в результаті хімічних реакцій між молекулами поглинутої речовини і поверхневими молекулами поглинача виникає хімічний зв'язок.

Десорбція, процес вилучення адсорбованої речовини із твердого поглинача є необхідною складовою частиною всіх технологічних процесів.

До числа основних методів десорбції відноситься:

- **витіснення** із адсорбента поглинутих компонентів за рахунок агентів, що володіють більш високою адсорбційною здатністю, ніж поглинуті компоненти;
- **випаровування** поглинутих компонентів, що володіють відносно високою леткістю, шляхом нагрівання шару адсорбента.



## 6.6. Сушіння

Видалення вологи із твердих і пастоподібних матеріалів дозволяє знизити вартість транспортування, зменшити злежуваність добрив, корозію апаратури і трубопроводів.

Вологу можна видалити із матеріалів **механічним шляхом** (*віджим, відстоювання, фільтрування, центрифугування*). Проте більш повне обезвожування досягається шляхом випаровування води, тобто за допомогою **теплого сушіння**.

Попереднє видалення вологи, як правило, здійснюється одним із механічних методів, остаточне – сушінням.

У хімічній технології використовують **штучне** сушіння матеріалів у спеціальних установках, так як **природне** сушіння на відкритому повітрі – процес довготривалий.

За способом підводу теплоти до матеріалів, що висушуються, розрізняють наступні види сушіння:

1. **конвективне сушіння** – шляхом безпосереднього дотикання матеріалу, що висушується із сушильним агентом (нагрітим повітрям, топочним газом);
2. **контактне сушіння** – шляхом передачі теплоти від теплоносія до матеріалу *через стінку*, що їх розділяє;
3. **радіаційне сушіння** – шляхом передачі теплоти інфрачервоними променями;
4. **діелектричне сушіння** – шляхом нагрівання у полі струмом високої частоти;
5. **сублімаційне сушіння** – сушіння в замороженому стані при глибокому охолодженні.

## 6.7. Кристалізація

**Кристалізацією** називають виділення твердої фази у вигляді кристалів із розчинів і розплавів. Кристали – однорідні тверді тіла різної геометричної

форми, обмежені плоскими гранями. Кожній хімічній сполуці відповідає одна або декілька кристалічних форм, що відрізняються положенням і числом осей симетрії. **Явище утворення кількох кристалічних форм даної хімічної сполуки називається поліморфізмом.** Кристали, які включають молекули води, називаються **кристалогідратами.**

Кристалізацію, зазвичай, проводять із водних розчинів, знижуючи розчинність речовини за рахунок *зміни температури* розчину або *видалення* частини розчинника.

У виробничих умовах процес кристалізації складається із наступних операцій: власне кристалізація, відокремлення кристалів від маточного розчину, перекристалізація (у разі необхідності), промивання і сушіння осаду.

#### **Вплив умов кристалізації на властивості кристалів**

**Форма кристалів** визначається прородою речовини, що кристалізується, а також залежить від наявності домішок у розчині та швидкості руху суспензії.

**Розміри кристалів.** Більші за розмірами кристали отримуються при *повільному їх рості і незначному пересиченні* розчину. *Перемішування* розчину породжує два протилежних явища – з одного боку поліпшується дифузійний процес, що сприяє росту кристалів, з іншого, викликає утворення **зародків** кристалізації, тобто накопичуються дрібні кристали. Тому необхідно шукати оптимальну швидкість перемішування. У виробничих процесах це, як правило, знаходиться експериментально.

**Фракційний склад.** Зміна фракційного складу, за рахунок зменшення кількості дрібних фракцій, досягається шляхом зменшення інтервалу температур і концентрацій розчинів, а також у процесі старіння осаду.

**Ступінь чистоти продукту.** Даний показник залежить від умов власне кристалізації, так і від подальших технологічних операцій (фільтрування, промивання, тощо).

#### **Способи кристалізації**

**Кристалізація з видаленням частини розчинника.** Часткове видалення розчинника здійснюється або його випаровуванням, або виморожуванням.

Найбільш поширений спосіб – випарювання. Загальний недолік процесу – це відкладання кристалів на теплопередавальних поверхнях.

**Кристалізація зі зміною температури розчину.** Такий спосіб називають **ізогідричним**, так як він здійснюється за постійного вмісту в розчині розчинника. У хімічній промисловості найбільшого розповсюдження набули процеси кристалізації солей з позитивною розчинністю (при підвищенні температури розчинність зростає).

### 6.8. Механічні процеси

Швидкість хімічних і дифузійних процесів, які протікають за участю твердої фази, підвищуються при збільшенні її поверхні. Збільшити поверхню матеріалу можна зменшуючи розміри його шматків, тобто шляхом подрібнення.

Процеси подрібнення умовно підрозділяються на дроблення (крупне, середнє, дрібне) і подрібнення (тонке і надтонке). Подрібнення матеріалів здійснюється шляхом роздавлювання, розколювання, зтирання і удару (рис. 6.1).

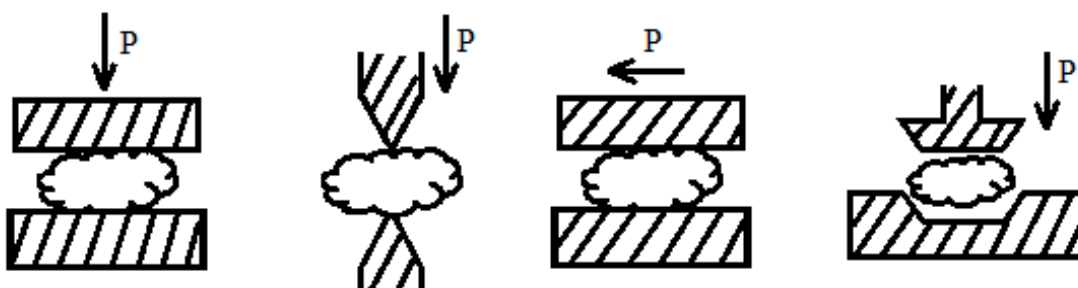
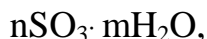


Рис. 6.1. Способи подрібнення матеріалів: а – роздавлення; б – розколювання; в – зтирання; г – удар.

## РОЗДІЛ 7. ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

### 7.1. Технологічні властивості сульфатної кислоти

У техніці під сульфатною кислотою розуміють системи, що складаються із сульфур(VI) оксиду і води різного складу:



де у разі  $n > m$  – олеум;  $n = m$  – концентрована сульфатна кислота;  $n < m$  – водний розчин сульфатної кислоти.

Сульфатна кислота – один із основних багатотоннажних продуктів хімічної промисловості. Світове виробництво кислоти за останні 25 років виросло в 3 рази і становить зараз понад 160 млн. тонн на рік.

На важливість сульфатної кислоти для розвитку народного господарства вказував ще визначний хімік Юстус Лібіх: «Про промисловий розвиток країни можна судити за кількістю сульфатної кислоти, яку вона споживає».

Значна частина кислоти використовується на виробництво мінеральних добрив (від 30 до 60%), а також на виробництво барвників (від 2 до 10%), хімічних волокон і пластмаси (від 5 до 15%), у металургії (від 2 до 3%) та нафтопереробці (5%).

При виборі товарних гатунків  $\text{H}_2\text{SO}_4$  враховується діаграма кристалізації системи « $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ »

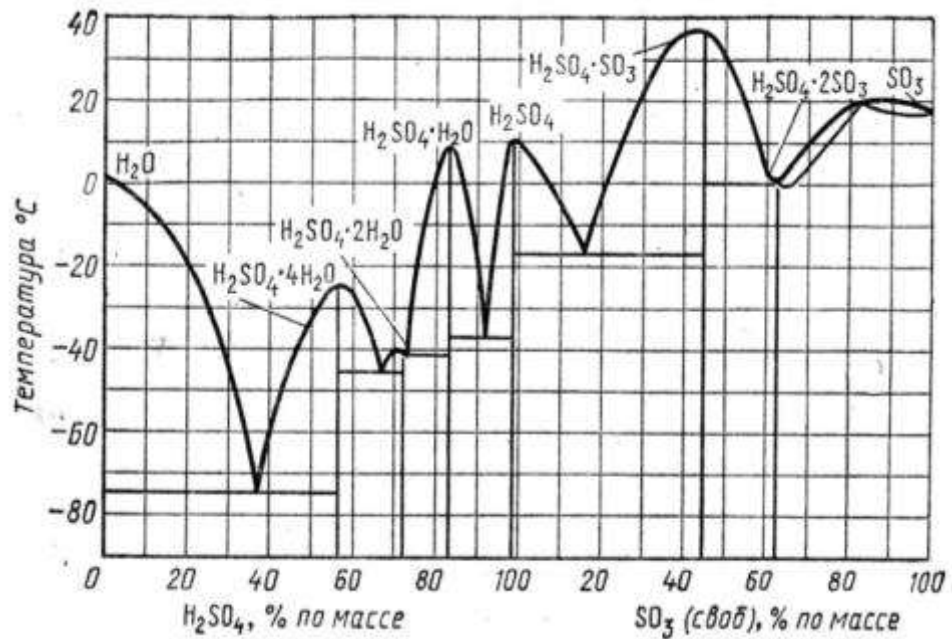


Рис. 7. 1. Діаграма кристалізації системи « $SO_3 - H_2O$ ».

Ці гідрати і сполуки з сульфур(VI) оксидом мають різні температури кристалізації і утворюють ряд **евтектик**, яким відповідає мінімальна температура кристалізації.

Ці особливості розчинів  $H_2SO_4$  враховуються при виборі товарних гатунків:

75%  $H_2SO_4$  – баштова кислота;

92-98% - акумуляторна кислота або купоросне масло;

20%  $SO_3$  – олеум сульфатної кислоти.

## 7.2. Історія розвитку сульфатного виробництва

Перша згадка про сульфатну кислоту відноситься до 940 року нашої ери (алхімік Абу-Бекр-Альрарес). До середини XVIII століття її отримували з сухого перегонного ферум(II) сульфату - купоросу (звідки термін купоросне масло), або нагріванням суміші сірки і калій нітрату з наступним поглинанням сульфур (VI) оксиду водою.

У 1746 році було розроблено камерний метод виробництва, в якому сірка в суміші з калій нітратом спалювалася у свинцевих камерах, причому сульфур(VI) оксид і оксиди нітрогену розчинялися у воді на дні камери. Надалі в камери почали вводити пар і процес виробництва перетворився у

неперервний. На початку XIX століття сірку спалювали у печах, а оксиди нітрогену одержували окремо розкладанням калій нітрату сульфатною кислотою.

На початку XX століття в установку була включена спеціальна башта для поглинання оксидів нітрогену, що підвищило інтенсивність камерного процесу. Надалі свинцеві камери були замінені баштами з кислотною насадкою. Таким чином, камерний метод виробництва сульфатної кислоти, зберігши принцип окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду, трансформувався у баштовий метод, що існує до цього часу. З 1837 року в якості сировини замість сірки стали використовувати залізний колчедан.

В 1831 році англійський вчений П. Філіпс розробив контактний спосіб виробництва сульфатної кислоти на платиновому каталізаторі. Пізніше платина була замінена контактною масою на основі ванадій(V) оксиду, що дозволило знизити температуру запалення каталізатора. На початку XX століття Р. Кнітч установив причини руйнування каталізатора при використанні якості сировини колчедану і розробив методи очистки сульфур(IV) оксиду від каталітичних отрут. Це було використано при розробці різноманітних технологічних схем виробництва сульфатної кислоти контактним методом.

У 1930 році в практику сульфатнокислотного виробництва були введені печі « киплячого» шару (К Ш) на стадії обпіку колчедану, що значно підвищило продуктивність і знизило втрати сірки.

У 1931 році І. А. Ададуровим та інш. було розроблено метод окиснення сульфур(IV) оксиду на твердому каталізаторі за високого вмісту парів води у газі, що отримав назву метода «мокрого каталізу» виробництва сульфатної кислоти із сірководню. Пізніше у сульфатокислотне виробництво було впроваджено метод подвійного контактування (ДК – ДА), що був розроблений Г. К. Боресковим, В. С. Бесковим та іншими, що значно підвищило ступінь контактування сульфур(IV) оксиду. На декілька порядків знизило викиди токсичних газів і дало значну економію на будівництві очисних споруд.

Зараз майже вся сульфатна кислота виробляється контактним методом.

### 7.3. Сировина для виробництва сульфатної кислоти

#### Саморідна сірка S

Природні поклади невеликі, хоча кларк її рівний 0,1 %. Саморідна сірка знаходиться в Україні в Коломийському середовищі (Івано-Франківська обл.) і в Дрогобичі (Львівська обл.).

#### Залізний колчедан, пірит $FeS_2$

Україна володіє багатими покладами піриту. Це, насамперед, родовище світового значення у Кривому Розі, значні поклади є в Кременчузі, Керчі та Білозірському родовищі (Запорізька обл.). Використовується також мідний колчедан  $CuFeS_2$  та мідний блиск  $CuS_2$ , проте їх запаси на Україні не значні.

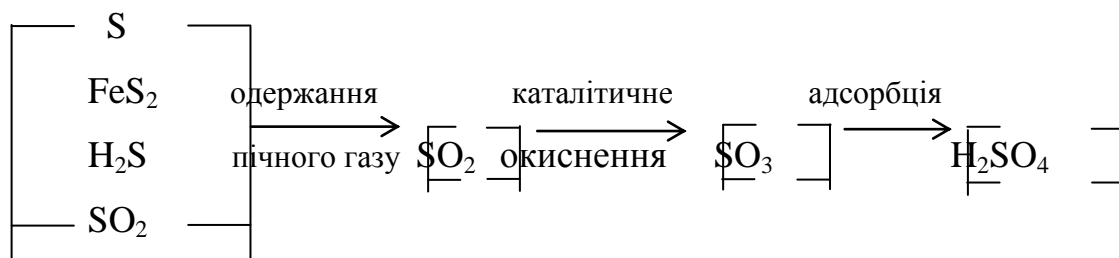
#### Сірководень $H_2S$

Джерелом сірководню слугують різноманітні горючі газу: коксовий, генераторний, попутні газу, а також газу нафтопереробки. Сірководень, що вилучається при їх очистці досить чистий і містить до 90%  $H_2S$  і не потребує спецпідготовки.

#### Газу кольорової металургії ( $SO_2$ )

Ці газу містять від 4 до 10%  $SO_2$  і можуть безпосередньо використовуватися для виробництва сульфатної кислоти. Використання сірководню та сульфур(IV) оксиду вирішує не лише сировинні проблеми, а й що дуже важливо – екологічні.

### 7.4. Загальна схема сульфатнокислотного виробництва



У реальному виробництві до цих хімічних процесів додаються процеси підготовки сировини, очистка пічного газу та інші фізико-хімічні операції.

### 7.5. Виробництво сульфатної кислоти із флотаційного колчедану

*Підготовка рядового колчедану* до виробництва ставить на меті вилучення із нього цінних кольорових металів і підвищення концентрації дисульфіду заліза. Схема підготовки рядового колчедану представлена на рис.

7.2

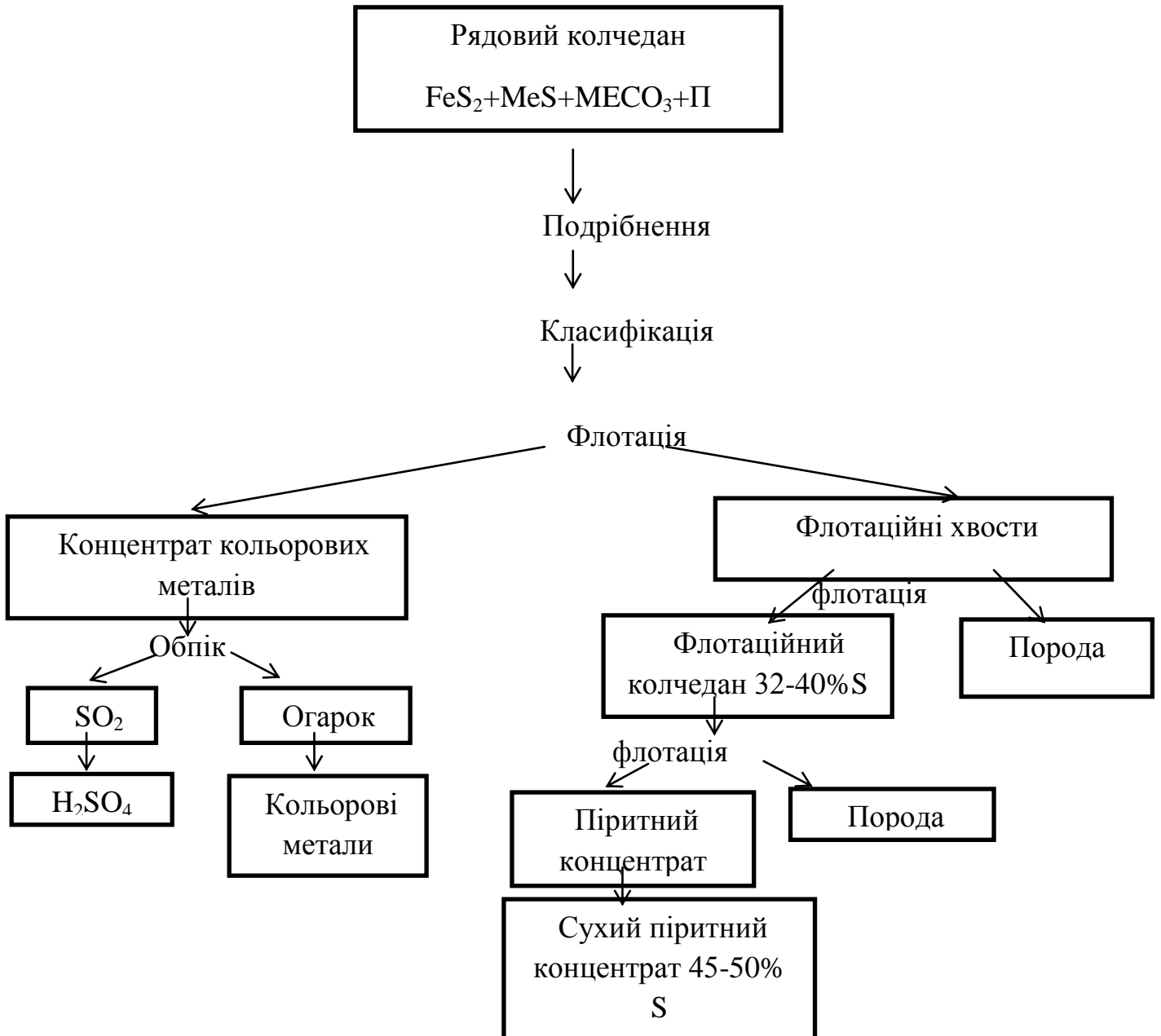


Рис. 7.2. Схема підготовки залізного колчедану

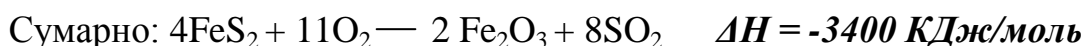
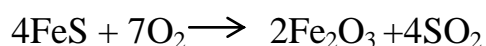


### Хімізм процесу

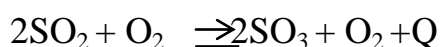
**I стадія:** окиснення дисульфиду заліза (пірит-концентрату) киснем повітря:



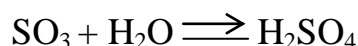
+



**II стадія:** каталітичне окиснення сульфур(IV) оксиду надлишком кисню:



**III стадія:** абсорбція сульфур(VI) оксиду з утворенням сульфатної кислоти:



*Фізико-хімічний аналіз процесу*

**I стадія:** окиснення піритного концентрату киснем повітря.

Швидкість процесу обпіку залежить від температури і дисперсності колчедану (рис. 7.3.).

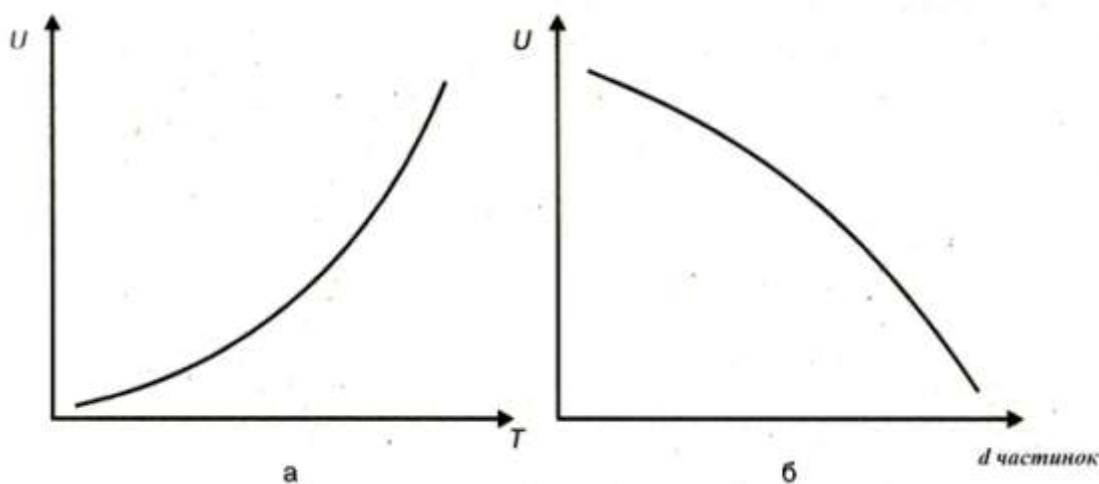


Рис.7.3. Залежність швидкості обпіку колчедану від температури (а) і розміру частинок (б), де  $V$ - швидкість,  $T$  – температура,  $d_{\text{част.}}$ - діаметр частинок.

Збільшення рушійної сили обпіку досягається флотацією колчедану, підвищення вмісту  $\text{FeS}_2$  і сировині, збагаченням повітря киснем і застосуванням надлишку повітря при обпіку до 30% понад стехіометричну кількість.

На практиці обпiк ведуть за  $T=1000^{\circ}\text{C}$ , при бiльших температурах починається спiкання частинок, що приводить до зменшення поверхнi i ускладнює омивання частинок потоком повітря.

**В якостi реакторiв** для обпiку колчедану використовують:

- **Механiчні поличні печі пиловидного обпiку**, - мають складну будову, продуктивнiсть невисока. (рис. 7.4.)
- **Печі «киплячого» шару (К Ш)** – бiльш iнтенсивнi, забезпечують бiльш повне вигорання  $\text{FeS}_2$ , забезпечують чiткiший контроль температури, полегшують процес утилізації теплоти реакцiї обпiку.

**Недоліки печі** – підвищений вміст пилу в газі обпiку, що ускладнює його очистку (рис.7.5.).

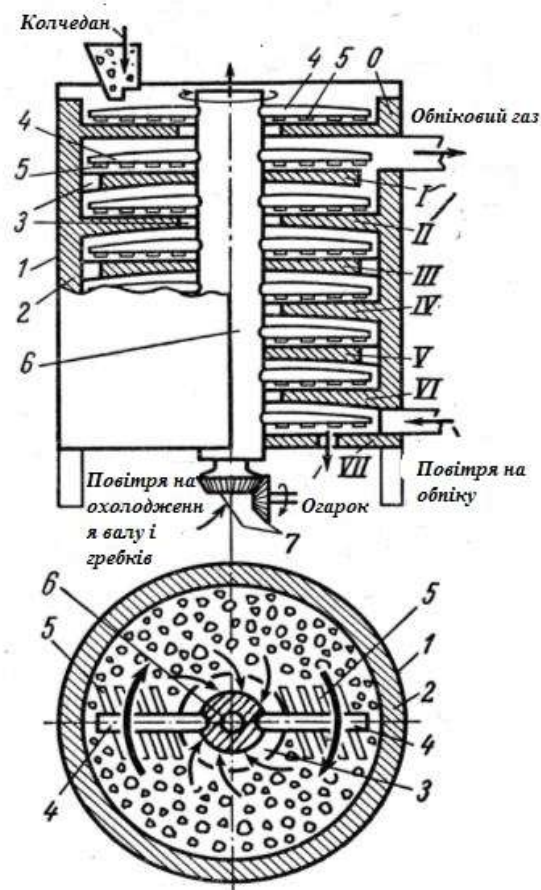


Рис.7.4. Механiчна полична пiч пиловидного обпiку: 1- сталевий кожух; 2- футеровка; 3- кiльцеві отвори; 4 - гребки; 5 – зубцi; 6 – порожнинний вал; 7 – шестернi приводу.

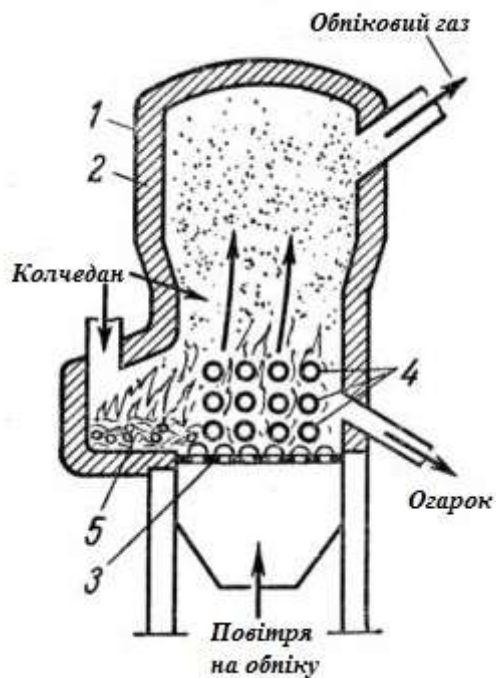


Рис.7.5. Піч для обпіку в «киплячому» шарі: 1 – сталевий кожух; 2- футеровка; 3-гратка з отворами, прикритими ковпачками; 4 – труби змієвика; 5 – «киплячий» шар.

#### **Очистка обпікового (пічного) газу**

**Газ необхідно очистити від:**

**пилу**(до  $300 \text{ г/м}^3$ ) – забруднює апаратуру і механічно забиває пори каталізатора;

**сульфатокислотного туману** – блокує рух газових потоків;

**$\text{As}_2\text{O}_3$  і  $\text{SeO}_2$**  – каталітичні отрути для  $\text{V}_2\text{O}_5$  – каталізатора, одночасно цінна сировина для напівпровідникової промисловості.

**Загальна очистка** включає в себе дві стадії: **механічна (груба) і електрична (тонка) очистка**. Механічна очистка здійснюється пропусканням газу через **центробіжні пилепоглиначі** (рис.7.6.) і **волокнисті фільтри, електрична в електрофільтрах** (рис.5.12).

Центробіжні поглиначі знижують рівень пилу до  **$10\text{-}20 \text{ г/м}^3$** , електроочистка зменшує вміст пилу туману в газі до  **$0,05\text{-}0,1 \text{ г/м}^3$** .

**Спеціальна очистка** передбачає видалення залишків пилу і туману, а головне, сполук арсену і селену, які при цьому утилізуються для подальшого використання в електротехніці.

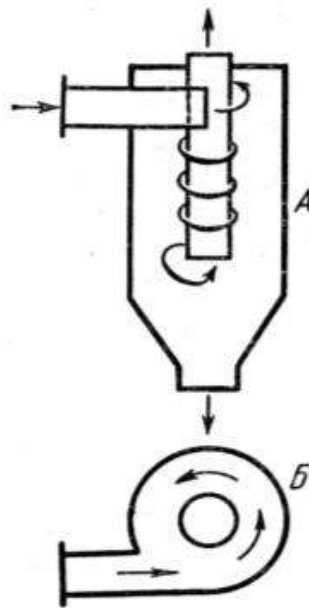


Рис.7.6. Центробіжний тилепоглинач(циклон-апарат).

Пил забиває пори каталізатора, знижуючи його активність. Пари води при охолодженні утворюють з оксидом  $SO_3$  сульфатну кислоту, утворюючи дрібні крапельки в туману, а арсен(III) оксид та селен(IV) оксид отруюють каталізатор. Тому обпиковий газ, отриманий із піриту проходить додаткову очистку, схема якої представлена на рис. 7.7.

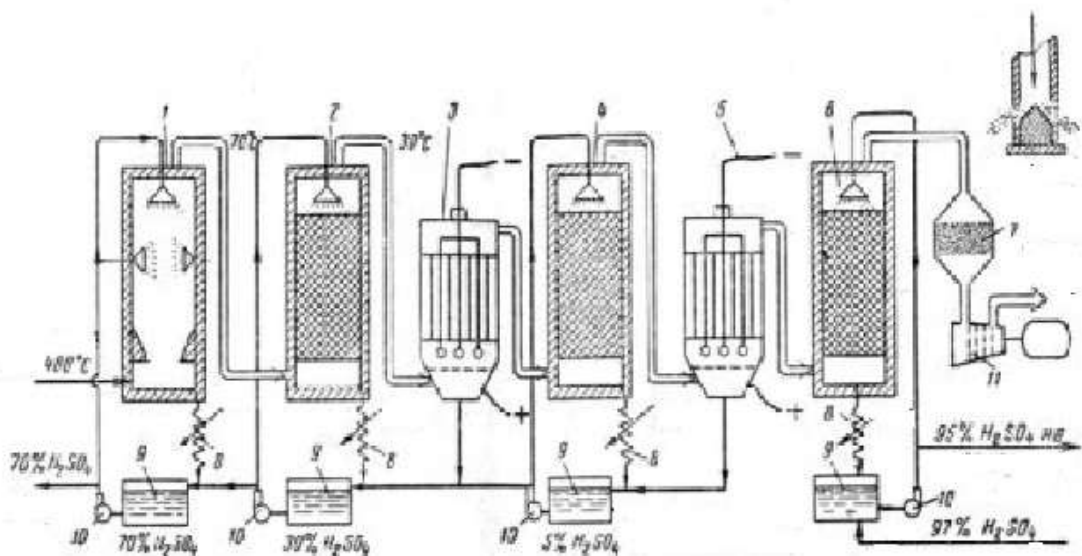


Рис. 7.7. Схема спеціальної очистки обпикового газу: 1,2 – промивні башти; 3,5 – мокрі електрофільтри; 4 – зволожуючі башти; 6- сушильна башта; 7 – фільтр із азбестом; 8 – орошувальні холодильники; 9 – збірник; 10 – концентраційні насоси; 11 – турбогазовувка.

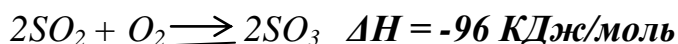
Для переведення у твердий стан парів арсен(III) оксиду ( $T_{\text{плав}}=315^{\circ}\text{C}$ ) і селен(IV) оксиду ( $T_{\text{плав}}=340^{\circ}\text{C}$ ), газ, що має температуру  $350-400^{\circ}\text{C}$  охолоджують водою, яка перетворюється в промивних баштах 1 і 2 в сульфатну кислоту (відповідно 70% та 30%), що забруднена сполуками арсену і селену.

Мокрий сотовий електрофільтр 3 служить для уловлення туману сульфатної кислоти. Процес видалення туману сульфатної кислоти завершується у зволожувальній башті 4, що орошується дуже розбавленою сульфатною кислотою.

Перед контактним апаратом газ осушується 98% сульфатною кислотою в сушильній башті 6. Бризки кислоти уловлюються в газовому фільтрі 7 з азбестом. Із фільтра газ поступає до турбогазовдувки 11, що подає його на контактування.

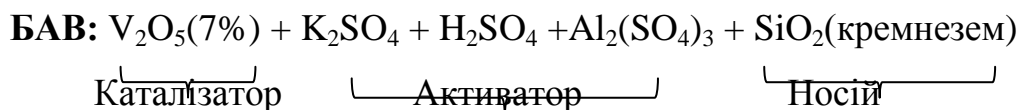
Новим прогресивним методом очистки обпикового газу є адсорбція домішок твердими поглиначами, наприклад, **силікагелем** або **цеолітами**. При такій сухій очистці обпиковий газ має оптимальну для контактування температуру  $400^{\circ}\text{C}$ . Відпадає потреба в процедурі охолодження, а потім нагрівання.

*II стадія: каталітичне окиснення сульфур(IV) оксиду надлишком кисню.*



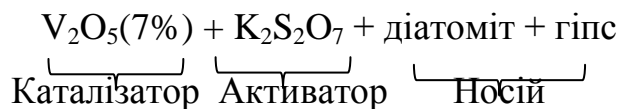
Реакція є гетерогенно-каталітичною, зворотною, езотермічною.

Каталізатори, що використовуються сьогодні:



Без каталізатора реакція окиснення протікає як реакція 3-го порядку з  $E_{\text{акт}} = 280 \text{ КДж/моль}$ , в присутності каталізатора БАВ її порядок знижується до 1,8, а  $E_{\text{акт.}}=92 \text{ КДж/моль}$ .

**СВД:** (сульфато-ванадато-діатомовий):



У даному разі має місце основне протиріччя зворотних екзотермічних реакцій, суть якого полягає в наступному: у відповідності до принципу Ле Шател'є для збільшення виходу кінцевого продукту η температуру Т необхідно знижувати, а для підвищення швидкості реакції υ у відповідності до рівняння Арреніуса необхідно, щоб температура зростала.

В хімічній технології це протиріччя завжди розв'язується наступним чином: температуру процесу збільшують (як правило до температури запалення каталізатора). Це приводить до експоненційного зростання швидкості реакції, вихід кінцевого продукту суттєво падає, проте за рахунок впровадження каскадних або циклічних технологічних схем не відбувається втрати сировини, а загальна кількість кінцевого продукту одержується за рахунок колосальної швидкості процесу.

Тому в реальних умовах процес відбувається за температури 400-440<sup>0</sup>С.

Тиск за принципом Ле Шател'є необхідно збільшувати, проте оскільки склад реакційної суміші містить 4/5 баластної речовини, витрати на проведення процесу в режимі підвищеного тиску не рентабельні (склад суміші: O<sub>2</sub> – 11%, SO<sub>2</sub> – 7%, N<sub>2</sub> -82%).

*Реактори* або контактні апарати для каталітичного окиснення сульфур(IV) оксиду за своєю конструкцією поділяються на апарати з **нерухомим шаром каталізатора** (поличні або фільтруючі) в яких контактна маса розміщена на 4-5 шарах (рис. 7.8.) та **апарати киплячого шару**. Охолоджуються апарати за допомогою теплообмінників.

**Подвійне контактування.** Найважливішою задачею удосконалення сульфатнокислотного виробництва є збільшення ступеня контактування з метою зниження викидів SO<sub>2</sub> в атмосферу. В звичайному режимі ступінь контактування становить 0,98; підвищувати його за рахунок збільшення шарів каталізатора недоцільно. За цих умов викиди SO<sub>2</sub> досягають 35-60 тонн на добу навіть на сучасних установках. Крім значних втрат продукції, це викликає необхідність в складних та дорогих очисних спорудах для нейтралізації газів, що викидаються в атмосферу.

Для збільшення кінцевого ступеня контактування застосовують *метод подвійного контактування*. На I стадії ступінь перетворення не перевищує **0,90-0,92**, після цього з суміші вилучають SO<sub>3</sub> і проводять II стадію зі ступенем перетворення **0,95**.

Метод подвійного контактування дозволяє підвищити ступінь контактування до 0,995.

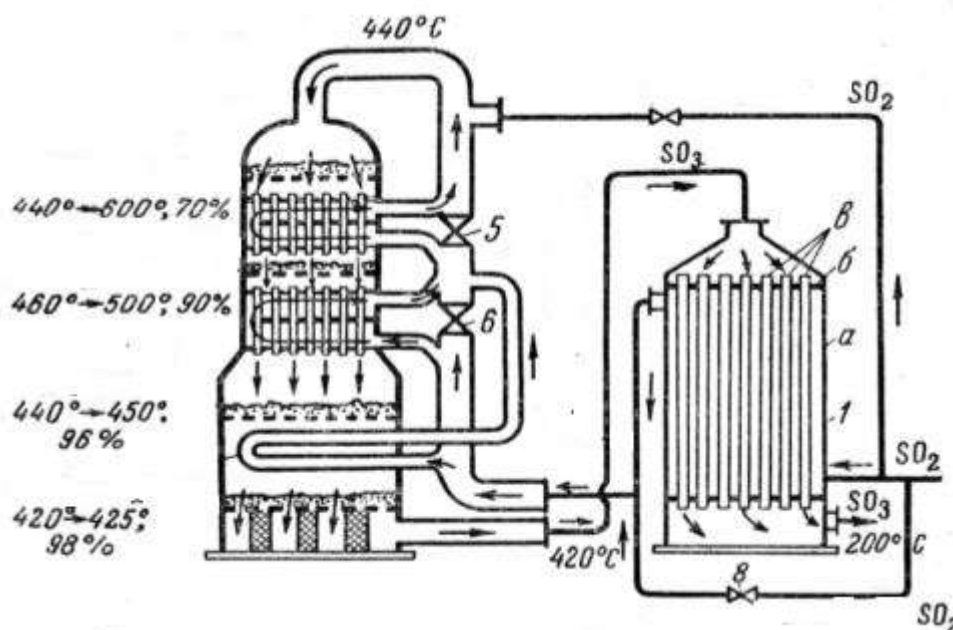
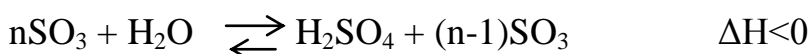


Рис.7.8. Схема контактної вузла з чотирьохшаровим контактним апаратом з проміжними теплообмінниками: 1 - зовнішній кожухотрубний теплообмінник (а - кожух, б - трубні ґратки, в - труби); 2-4 - проміжні теплообмінники; 5-8 - газові засувки.

### III стадія: абсорбція сульфур(VI) оксиду з утворенням сульфатної кислоти

Остання стадія виробництва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> описується рівнянням:



екзотермічна зворотна реакція

в залежності від кількісного співвідношення SO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O можуть бути одержані продукти різної концентрації:

при  $n > 1$  - олеум;

$n = 1$  - моногідрат (100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

$n < 1$  - водний розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Швидкість процесу абсорбції буде тим більша, чим меншим рівноважний тиск  $\text{SO}_3$  над сорбентом. Крім того, за високого рівноважного тиску над сорбентом нагрів води  $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ , внаслідок взаємодії молекул води з молекулами  $\text{SO}_3$  утворюються пари  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при конденсації якої виникає туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що погано вловлюється:



Найкращими поглинаючими властивостями володіє абсорбент з мінімальним рівноважним тиском над ним  $\text{SO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ . Цим умовам відповідає азеотроп  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією **98,3%**. Використання  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з нижчою концентрацією приводить до інтенсивного утворення туману, а застосування 100% - кислоти – до зниження ступеня абсорбції (рис. 7.9).

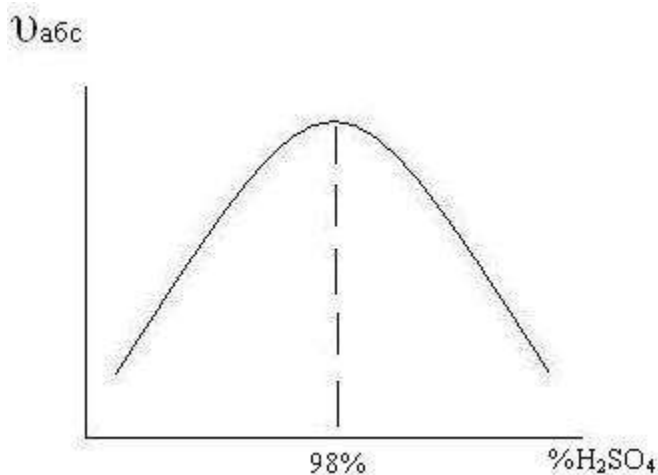


Рис. 7.9. Залежність швидкості абсорбції від концентрації кислоти.

Схема абсорбційного відділення представлена на рис.7.10.

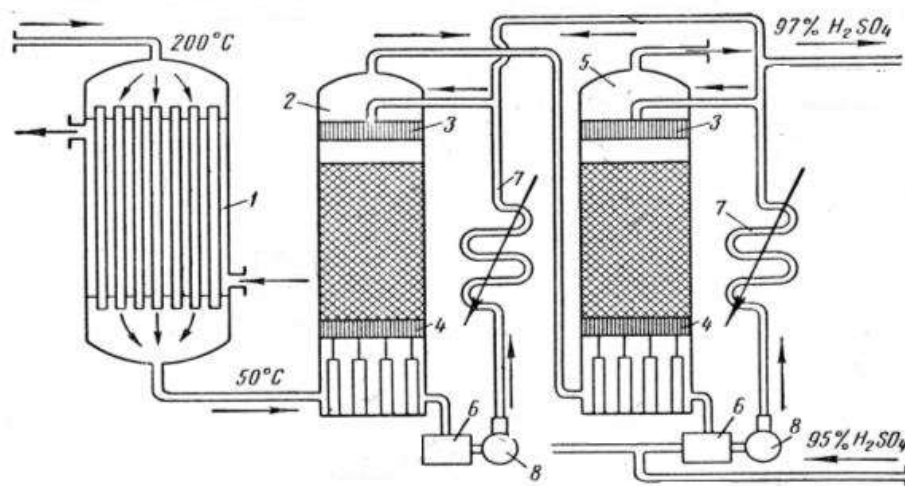




Рис. 7.10. Схема поглинального відділення: 1 – холодильник; 2 – олеумна поглинальна башта; 3 – жолоби, що розподіляють кислоту по насадці; 4 – колошникові градки, що підтримують насадку; 5 – поглинальна башта з 98.3% сульфатною кислотою; 6 – збірник кислоти; 7 – зрошувальні холодильники; 8 – центробіжні насоси.

### 7.5 Виробництво сульфатної кислоти із сірки

Технологічний процес виробництва  $H_2SO_4$  із елементарної сірки має певні особливості:

- підвищений вміст  $SO_2$  в пічному газі;
- відсутність стадії попередньої очистки пічного газу.

*Хімізм процесу*



екзотермічний процес

Для спалювання сірки використовують печі форсуночного (рис. 7.11.) та циклонного типу (рис. 7.6.).

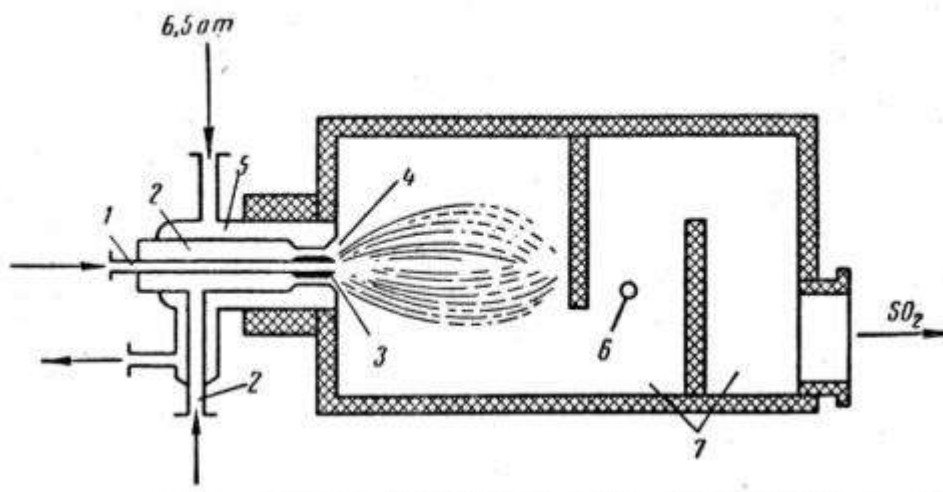


Рис. 7.11. Форсуночна піч для спалювання сірки: 1 – центральна труба для подачі повітря; 2 – подача сірки; 3, 4 – розпорощувачі для сірки і повітря; 5 – парова сорочка; 6 – подача додаткового повітря; 7 – камера опалювання парів сірки.

У *форсуночних печах* розплавлена сірка розпорошується в камері згорання стисненим повітрям через форсунки, які не забезпечують достатньо повного перемішування парів сірки і повітря.

У *циклонних печах*, що працюють за принципом відцентрових пилопоглиначів (циклони), досягається значно краще змішування компонентів і забезпечується висока інтенсивність процесу горіння сірки.

Пічний газ відрізняється більш високим вмістом  $\text{SO}_2$  і не містить значної кількості пилу, а також в ньому відсутні сполуки селену і арсену. Оскільки в пічному газі при спалюванні сірки відсутні пил і каталітичні отрути, технологічна схема виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  із сірки не містить відділення очистки газу, відрізняється простотою і має назву «короткої схеми» (рис.7.12.).

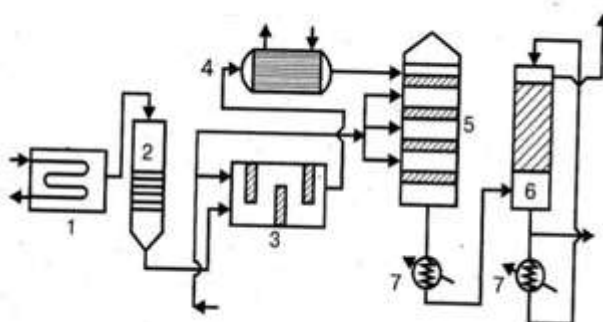


Рис.7.12. Виробництво сульфатної кислоти із сірки:

1 – плавильна камера для сірки; 2 – фільтр рідкої сірки; 3 – піч для спалювання сірки (форсуночна); 4 – котел-утилізатор; 5 – контактний апарат; 6 - система абсорбції оксиду сірки(VI); 7 – холодильники сульфатної кислоти.

### 7.7. Виробництво сульфатної кислоти із сірководню

Спосіб виробництва сульфатної кислоти із сірководню, що одержав назву «**мокрого**» каталізу (І.А. Ададуров, Д.Гернст, 1931 р.), полягає в ньому, що суміш оксиду сульфуру(IV) і парів води, що утворюється при спалюванні  $\text{H}_2\text{S}$  в потоці повітря, подається без розділення на контактування, де сульфур(VI) оксид окиснюється на твердому ванадієвому каталізаторі до

сульфур(VI) оксиду. Потім газувата суміш охолоджується в конденсаторі, де пари сульфатної кислоти перетворюються в рідкий продукт.

Хімізм процесу:



В якості сировини в методі мокрого каталізу використовують висококонцентрований  $\text{H}_2\text{S}$ , що містить до 90% об.  $\text{H}_2\text{S}$ , що є відходами деяких виробництв. Так як газ при нагріванні підлягає промивці, то не потребує особливої очистки, а продукти його спалювання не містять шкідливих домішок і не потребують очистки.

Схема виробництва сульфатної кислоти із сірководню представлена на рис. 7.13.

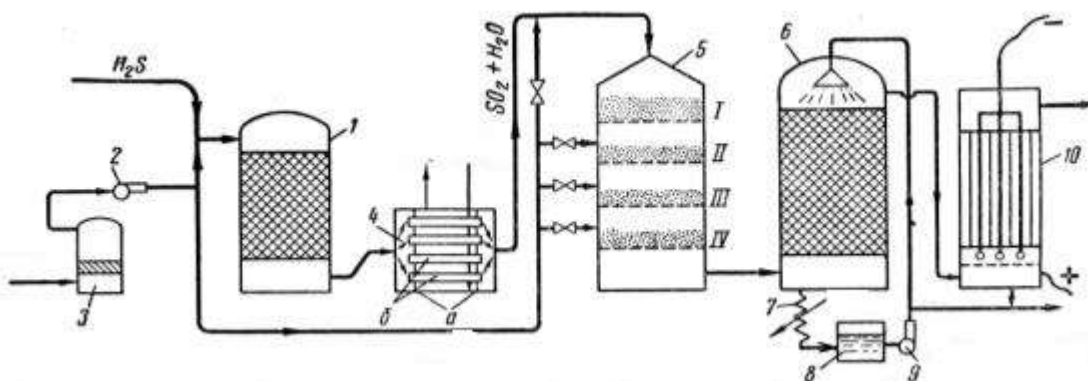


Рис. 7.13. Схема виробництва сульфатної кислоти із сірководню (високої концентрації) за способом «мокрого каталізу»:

1 – піч для спалювання  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2 – вентилятор; 3 – фільтр; 4 – котел-утилізатор (а - трубні ґратки, б – труби); 5- чотирьохшаровий контактний апарат; 6 – башта-конденсатор; 7 – орошувальний холодильник; 8 – збірник; 9 – центр обіжний насос; 10 – трубчастий мокрий електрофільтр.

Особливе значення для сульфатнокислотного виробництва має створення **енерготехнологічних схем**, в яких комбінуються технологічні

(одержання  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) і енергетичні (виробництво електроенергії) процеси переробки сировини.

За рахунок теплоти, що виділяється здійснюються всі процеси в технологічній схемі виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На це затрачається **7%**, решту – **93%** можна перетворити в електроенергію.

Транспортується сульфатна кислота в сталевих цистернах так як концентрована сульфатна кислота пасивує залізо.

## РОЗДІЛ 8. ВИРОБНИЦТВО АМОНІАКУ

### 8.1. Проблема “зв’язаного” нітрогену

Нітрогеновмісні сполуки використовуються для виробництва:

- нітратної кислоти;
- мінеральних добрив;
- вибухових речовин;
- формацевтичних засобів;
- полімерів (пластмаси і синтетичні волокна);
- барвників.

Основне джерело нітрогену – атмосфера ( $4 \cdot 10^{15}$  тонн).

$N \equiv N$  – міцна молекула, енергія зв’язку становить 940,5 кДж/моль. У молекулі має місце sp-гібридизація атомних орбіталей нітрогенів, в наслідок чого атоми в молекулі  $N_2$  з’єднані потрійним зв’язком (1  $\delta$ -зв’язок і 2  $\pi$ -зв’язки).

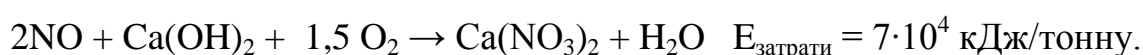
На початку ХХ століття майже одночасно були розроблені три технічних методи синтезу сполук із молекулярного нітрогену:

1. Дуговий метод:

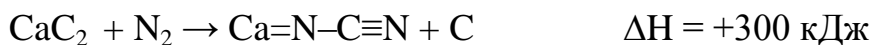


Цей іноді називають метод – методом низькотемпературної плазми (2200°C)

Далі здійснюється доокиснення  $NO \rightarrow Ca(NO_3)_2$



2. Ціаномідний метод:

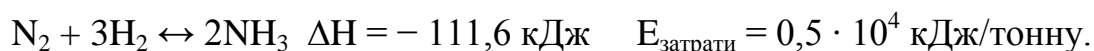


тонкоподрібнений кальцій ціанаміду  
карбід кальцію

Наступна стадія: гідратація кальцій ціанаміду:



3. Амоніачний метод:



## 8.2 Одержання амоніаку

Амоніак – безбарвний газ з різким запахом, з  $T_{\text{кип.}} = -33,35^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{плавл.}} = -77,75^{\circ}\text{C}$ . Добре розчиняється у воді (750 л в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Сировиною для виробництва амоніаку є азотоводнева суміш (АВС) стехіометричного складу  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ .

Динітроген одержується шляхом ректифікації зрідженого повітря. Процес включає в себе 3 стадії:

### **I стадія. Очистка повітря:**

Від пилу – відбувається в масляних фільтрах, що являють собою резервуар з насадкою у формі кілець, що змащені мінеральним маслом;

Від  $\text{CO}_2$  – очистка відбувається шляхом барботажу газу через водний розчин  $\text{NaOH}$ ;

Від водяної пари – очистка здійснюється шляхом адсорбції на силікагелі, алюмогелі, цеоліті або ж в результаті виморожування води. Адсорбційно вилучається і ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

### **II стадія. Глибоке охолодження повітря з метою зрідження:**

I спосіб – ізоентальпічне розширення газу або адіабатичне розширення газу. Процес здійснюється у дросельних пристроях.

II спосіб – ізоентропічне розширення газу (з виконанням зовнішньої роботи). Процес здійснюється шляхом поєднання дросельного пристрою і поршневої або турбінної машини – в турбодетандері.

### **III стадія. Ректифікація рідкого повітря:**

Використовуються апарати одноразової і двохразової ректифікації. В першому випадку одержують азот, що містить не  $< 7\%$  кисню.

Дворазова ректифікація забезпечує 99,98% азоту. Ректифікаційне розділення повітря базується на різних температурах кипіння компонентів повітряної суміші (табл. 8.1).

Таблиця 8.1. Склад повітря та температури кипіння його компонентів

Газ	Об'ємна частка повітря, %	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, \text{K}$
Кисень	20,95	-182,95	90,05
Аргон	0,94	-185,70	87,30
Азот	78,03	-195,80	77,20

В процесі ректифікації відбувається багаторазова конденсація і випаровування компонентів суміші (рис. 8.1).

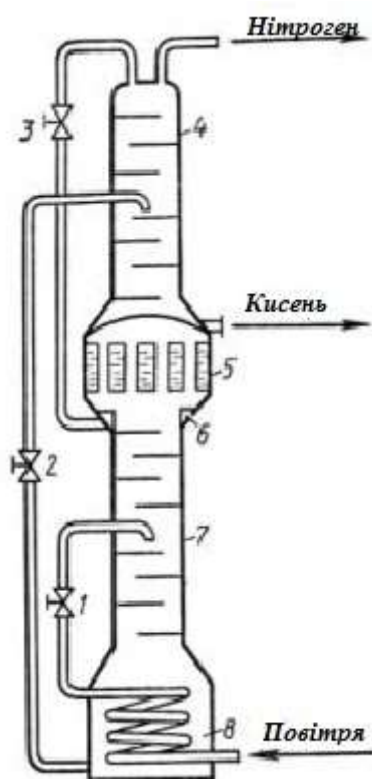


Рис. 8.1. Апарат двофазової ректифікації повітря:

1, 2, 3 – дроселі; 4 – верхня колона; 5 – випарювач-конденсатор; 6 – карман; 7 – нижня колона; 8 – куб.

При роботі апарату стиснене до 12-20 мПа повітря, охолоджене до  $-125^\circ\text{C}$ , поступає в змієвик нижньої частини колони, де охолоджується до  $-160^\circ\text{C}$  повітряно-кисневою сумішшю.

Далі повітря дроселюється і поступає на середні палички нижньої колони. Пара збагачена легкокиплячим динитрогеном, піднімається догори і

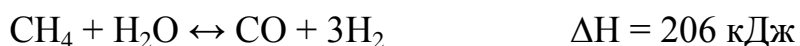
конденсується у випарювачі-конденсаторі (3), а рідина збагачена діоксигеном стікає вниз. У карманах збирається рідина, збагачена динітрогеном (99,5%). З карманів динітроген (флегма) подається на орошення верхньої колони. Повітряно-киснева суміш (40 % O<sub>2</sub> за об'ємом) із нижньої колони подається в середню частину верхньої колони. Угорі верхньої частині збираються пари динітрогену (N<sub>2</sub> % - 99,998), внизу – рідкий діоксиген (O<sub>2</sub> % - 92-95).

Дигідроген у промисловості може бути одержаний наступними методами:

- 1) розділенням коксового газу;
- 2) газифікацією твердого палива;
- 3) електролізом водних розчинів натрієвих та калійних солей;
- 4) термічним розкладом природного газу;
- 5) конверсією природного газу (90% від загальної кількості).

Конверсія природного газу здійснюється:

а) водяним паром (H<sub>2</sub>O):



Рівноважний ступінь перетворення зростає при підвищенні температури та збільшенні співвідношення реакційної суміші (H<sub>2</sub>O : CH<sub>4</sub>). Тиск лише збільшує швидкість, вихід за умови високого тиску падає.

б) діоксигеном (O<sub>2</sub>):



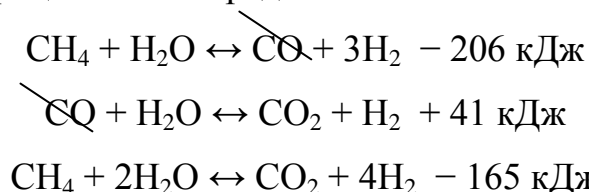
в) вуглекислим газом (карбон (IV) оксидом):



На наступному етапі відбувається конверсія карбон (II) оксиду водяною парою:



Сумарно цей процес можна представити:



Конверсія CO прискорюється введенням каталізаторів (табл. 8.2.)



Таблиця 8.2. Каталізатори процесу конверсії метану

Склад каталізатора	Температура запалення, °С	Залишок чадного газу (CO), %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-500	4
ZnO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuO	200-300	0,2

### Одержання (азото-водневої суміші) (АВС) пароповітряною конверсією метану на ПАТ «Азот» (Черкаси)

Хімізм процесів зберігається, але конверсія відбувається не чистим O<sub>2</sub>, а киснем із повітря. Динітроген залишається у реакційній суміші і продуктами процесу є N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> – адсорбується і використовується для виробництва карбаміду (сечовини), залишається суміш, що складається з динітрогену і дигідрогену.

### Синтез амоніаку



В даному разі має місце основне протиріччя зворотних екзотермічних реакцій. Суть якого полягає в тому, що за принципом Ле Шател'є для зміщення рівноваги реакції вправо температуру необхідно знижувати, а для прискорення швидкості реакції її необхідно збільшувати.

Процес проводять за температури 500°C.

Вихід: свідомо йдуть на зменшення виходу, але досягають значних швидкостей, цьому ж сприяє застосування каталізатора. Реакція синтезу амоніаку каталізується металами, що мають недобудовані d- і f-електронні підрівні (Fe, Rh, W, Os, Pt та інші). Зараз широко впроваджено використання контактної маси ГИАП:



Каталізатор                      промотори                      носій

Механізм дії каталізатора:

I стадія: дифузія молекул H<sub>2</sub> і N<sub>2</sub> до поверхні каталізатора;

II стадія: хемосорбція молекул реагентів на поверхні каталізатора (ця стадія є лімітуючою);

III стадія: хімічна взаємодія  $H_2$  і  $N_2$  на зернах каталізатора з переносом електронів від молекул  $H_2$  до молекул  $N_2$  з утворенням поверхневих нестійких комплексів;

IV стадія: десорбція утворених молекул  $NH_3$  з поверхні каталізатора;

V стадія: дифузія молекул  $NH_3$  у газову фазу (схема 8.1).

Схема 8.1. Механізм каталітичної дії порошкоподібного відновленого заліза при синтезі амоніаку.

I ст. (дифузія)

II ст. (хемосорбція)

III ст. (хім. взаємодія)

IV ст. (десорбція)

V ст. (дифузія у газовий потік)



Каталізатор готують відновленням оксидів заліза дигідрогеном або сумішшю дигідрогену і динітрогену безпосередньо в колоні синтезу.

Процес синтезу амоніаку проводять за умови підвищеного тиску. Не зважаючи на високу вартість процесів, що відбуваються за умови використання високих тисків, такий режим є вигідним, бо в даному разі відсутня баластна речовина. Підвищений тиск сприяє:

- 1) зміщенню рівноваги реакції вправо;
- 2) зростанню швидкості реакції за законом діючих мас. Через парціальні тиски це має вигляд:

$$V = R \cdot P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3$$

- 3) покращується конденсація амоніаку, що створює умови для його виведення із реакційного середовища.

Склад реакційної суміші вибирається максимально близьким до стехіометричного. Оскільки ступінь перетворення становить 14-20%, то процес

проводиться за циркуляційною схемою. Обов'язково необхідно проводити віддувку так званих інертних домішок або продувочних газів ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Процес здійснюється у відповідності до схеми (рис.8.2).

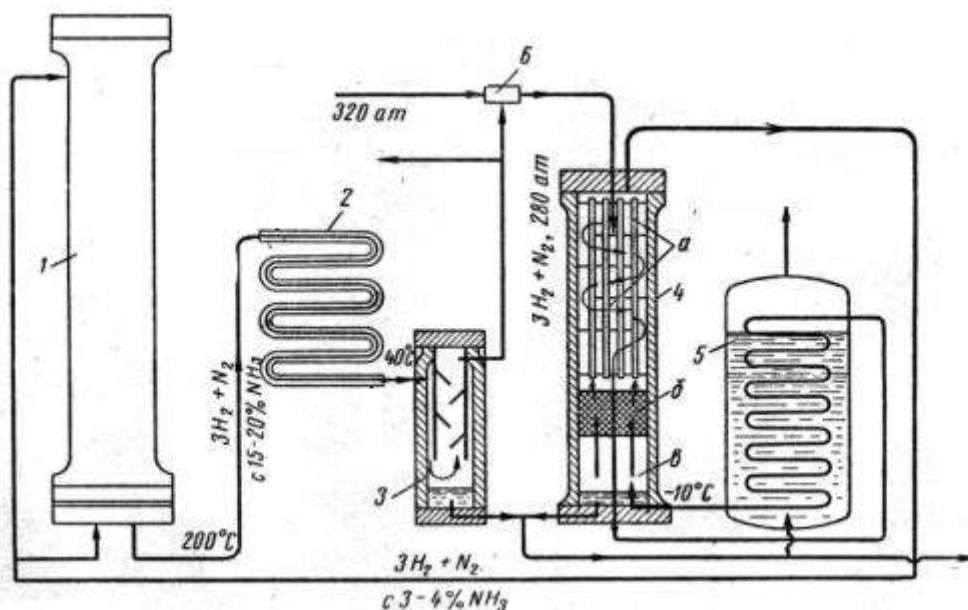


Рис. 8.2. Технологічна схема виробництва амоніаку:

1 - колона синтезу (трубчастий теплообмінник, центральний газохід, теплообмінник «труба в трубі»); 2 - конденсатор «труба в трубі»; 3 - газороздільник; 4 - конденсаційна колона (газороздільник, насадка, трубчастий теплообмінник); 5 - випарювач рідкого амоніаку; 6 - інжектор(змішувач).

## РОЗДІЛ 9. ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Застосування нітратної кислоти в народному господарстві базується на її властивостях.

- всі солі розчинні у воді;
- $\text{HNO}_3$  сильний окиснювач і нітратор;
- конц.  $\text{HNO}_3$  пасивує чорні метали (Fe, Cr, а також Al).

Фізичні властивості:

$$T_{\text{плавл.}} = + 41,6^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кипін.}} = + 82,6^\circ\text{C}$$

$$d = 1,513 \text{ г/см}^3.$$

Азеотропна (нероздільно кипляча) суміш утворюється за концентрації – 68,4%,

$$T_{\text{кипіння азеотропу}} = 121,9^\circ\text{C}.$$

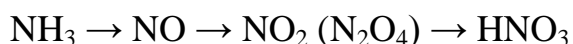
Гатунки кислоти:

45-60% - розбавлена (використовується для виробництва мінеральних добрив)

97-98% - концентрована (використовується для виробництва вибухових речовин, нітролаків, барвників, пластмас та синтетичних волокон).

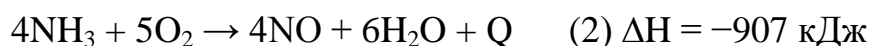
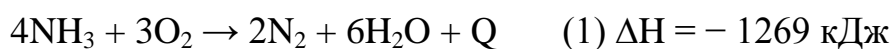
### 9.1. Виробництво розбавленої нітратної кислоти

Загальна схема нітратнокислотного виробництва



#### I стадія (конверсія амоніаку)

Окиснення амоніаку може відбуватись різними шляхами:



Для того, щоб процес відбувався за схемою (2) необхідно:

- 1) застосування селективних каталізаторів. В сучасних установках використовують платинові каталізатори у вигляді сіток (платина +7,5% радію) в поєднанні з пігулковим каталізатором суміші  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Механізм дії платинового каталізатора ідентичний до дії порошкоподібного відновленого

заліза при синтезі амоніаку. Платиновий каталізатор забезпечує 95-98% селективності.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  каталізатор забезпечує селективність приблизно 60%, але такий каталізатор більш стійкий до каталітичних отрут, має невисоку вартість

2) температура – оптимальне значення  $800^\circ\text{C}$  (рис. 9.1).

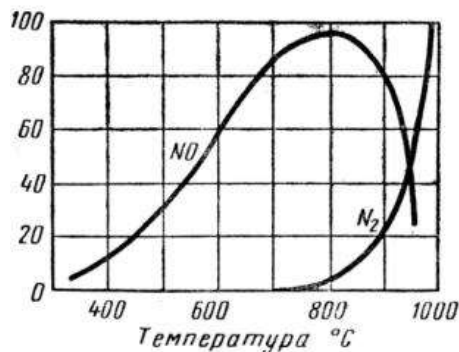


Рис 9.1. Вплив температури на селективність процесу окиснення амоніаку

3) склад амоніачно-повітряна суміш (Ам ПС) (Рис. 9.2)

Потрібний 1,25 – 1,50 разовий надлишок кисню:

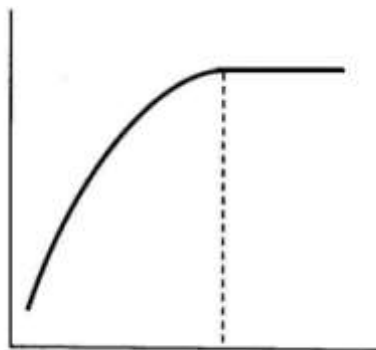


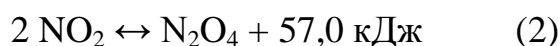
Рис. 9.2. Вплив складу амоніачно-повітряної суміші на селективність процесу окиснення амоніаку.

4) мізерний час контактування. Швидкість каталітичного окиснення амоніаку до NO дуже значна. За десятитисячні частки секунди ступінь перетворення становить 97-98%.

II стадія ( окиснення нітроген (II) оксиду і димеризація нітроген (IV) оксиду)

У системі відбуваються наступні реакції:

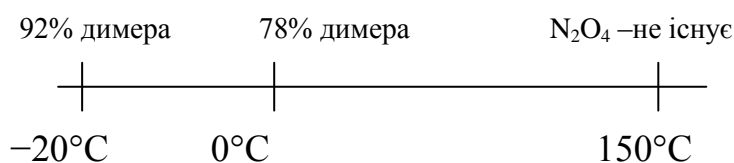




Ці реакції протікають у гомогенній системі з виділенням теплоти і зменшенням об'єму. А отже, зниження температури і підвищення тиску зміщують рівновагу реакції вправо.

За температури вище 600°C рівновага (1) повністю зміщена вліво, за температури нижче 200°C – у присутності O<sub>2</sub> повністю NO перетворюється в NO<sub>2</sub>.

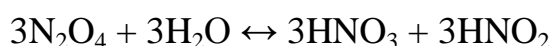
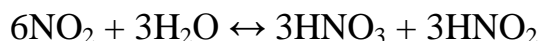
Процес димеризації відповідає схемі:



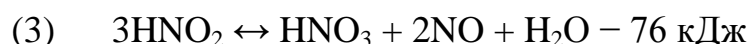
Зниження температури (T↓) і підвищення тиску (P↑) сприяє утворенню димера.

### III стадія ( абсорбція нітроген (IV) оксиду)

Хімізм процесу передається наступними рівняннями:



Далі, в результаті нестійкості азотистої кислоти, відбувається її розклад:



Складаючи 1+3 і 2+3 рівняння отримаємо:



### Апаратурне обладнання виробництва нітратної кислоти

Процес може відбуватися у трьох режимах:

I. За атмосферного тиску:

Недоліком методу є складне апаратурне обладнання, багато башт, холодильників, збірників. Мах  $\omega(\%)(\text{HNO}_3) < 50\%$ .

II. За умови підвищеного тиску:

Недоліком методу є значні втрати платиного каталізатора.

III. Комбінований спосіб дозволяє створити оптимальний тисковий режим у кожному окремому апараті.

### I стадія (Конверсія амоніаку)

Повітря промивається водою в баштах з насадкою і фільтрується через шинельне сукно. Змішується з газуватим амоніаком. Через газодувку подається у фільтр із картону і далі поступає в двохшаровий контактний апарат (рис. 9.3).

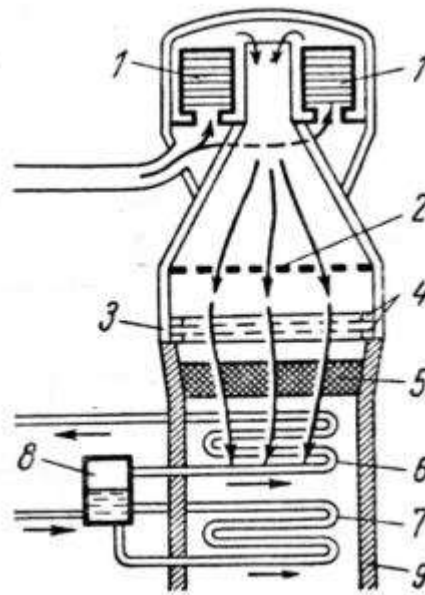


Рис. 9.3. Контактний апарат для окиснення амоніаку

II і III стадії відбуваються в установці, що представлена на (рис. 9.4).

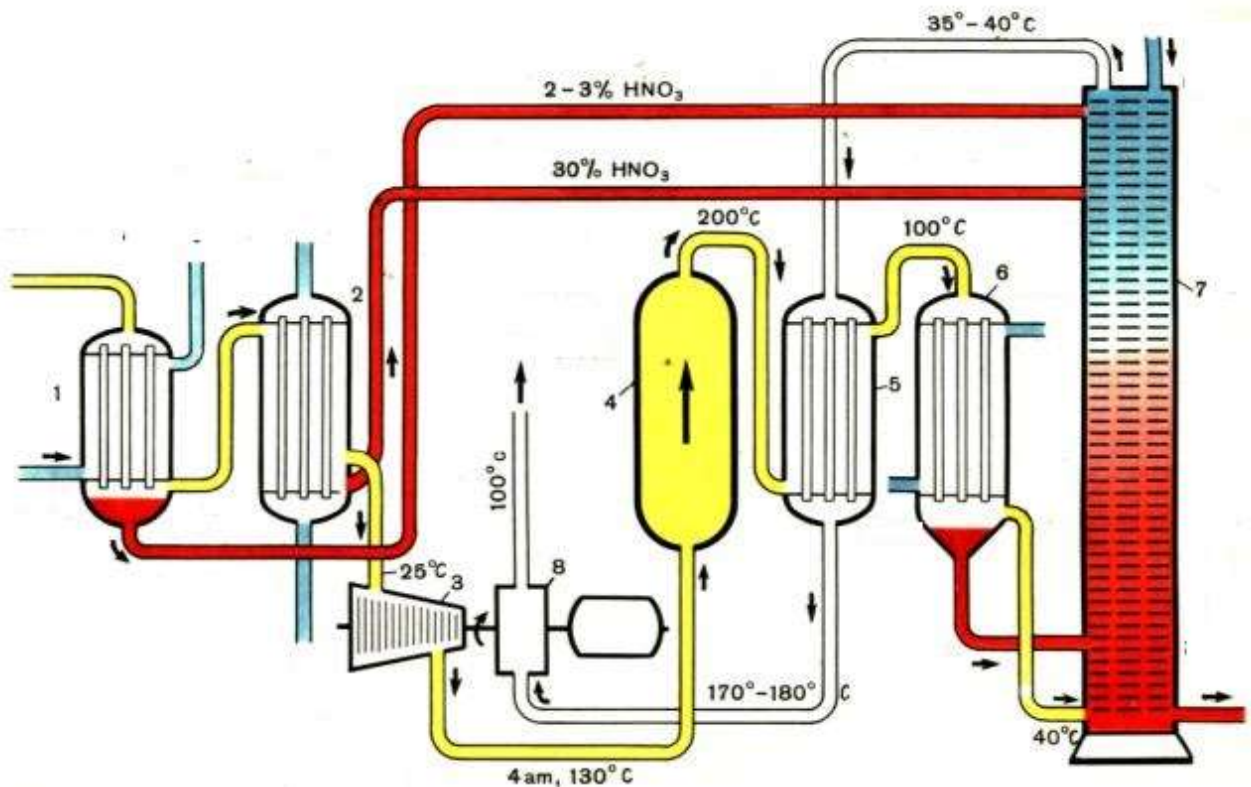
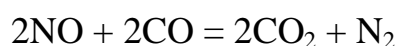
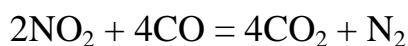
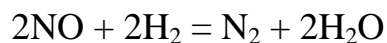
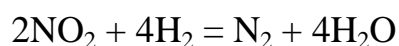
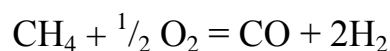


Рис. 9.4. Схема виробництва розбавленої нітратної кислоти комбінованим способом.

1-швидкісний холодильник (температура знижується, при цьому конденсується 3%  $\text{HNO}_3$ , кислота відводиться в поглинальну башту);  
 2-холодильник-конденсатор (охолоджується до  $25^\circ\text{C}$ , утворюється 30%  $\text{HNO}_3$ , подається теж в поглинальну башту); 3-турбокомпресор із нержавіючої сталі, забезпечує транспортування нітрозних газів і адіабатичний нагрів суміші до  $130^\circ\text{C}$ ; 4-порожнинний окисювач ( повністю відбувається II стадія процесу);  
 5-трубчастий теплообмінник (суміш газів проходить у міжтрубному просторі, охолоджується); 6-холодильник-конденсатор (температура знижується до  $100^\circ\text{C}$ , за рахунок взаємодії нітрозних газів і води утворюється кислота); 7-поглинальна башта ( $h = 45\text{ м}$ ,  $d = 3\text{ м}$ , закріплено 40 сітчастих тарілок колона зверху орошується водою і розчинами кислот, що відводилися із апаратів 1 і 2); 8-турбіна (гази нагріті в теплообміннику 5 проходять через апарат, що насаджений на спільну вісь із турбокомпресором 3 і електромотором 10. Мета утилізувати теплову енергію); 9-фільтр із скловати для затримки платинового каталізатора.



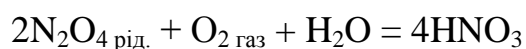
Після апарата (8) газ, що містить  $N_xO_y$  відновлюється  $CH_4$  і викидається в атмосферу:



## 9.2. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти

Впровадження у виробництво цього методу викликане високою енергоємністю процесів випарювання розбавленої кислоти та неможливістю отримати кислоту з масовою часткою понад 68,5% шляхом перегонки.

В основі прямого синтезу концентрованої  $HNO_3$  лежить взаємодія рідкого нітроген (IV) оксиду з водою і газуватим діоксигеном під тиском 5 МПа, що протікає за рівнянням:



Необхідна умова процесу:  $N_2O_4$  – рідкий стан, це можливо лише за умови застосуванні зазначеного тиску.

Процес відбувається в установці, схема якої представлена на рис. 9.5.

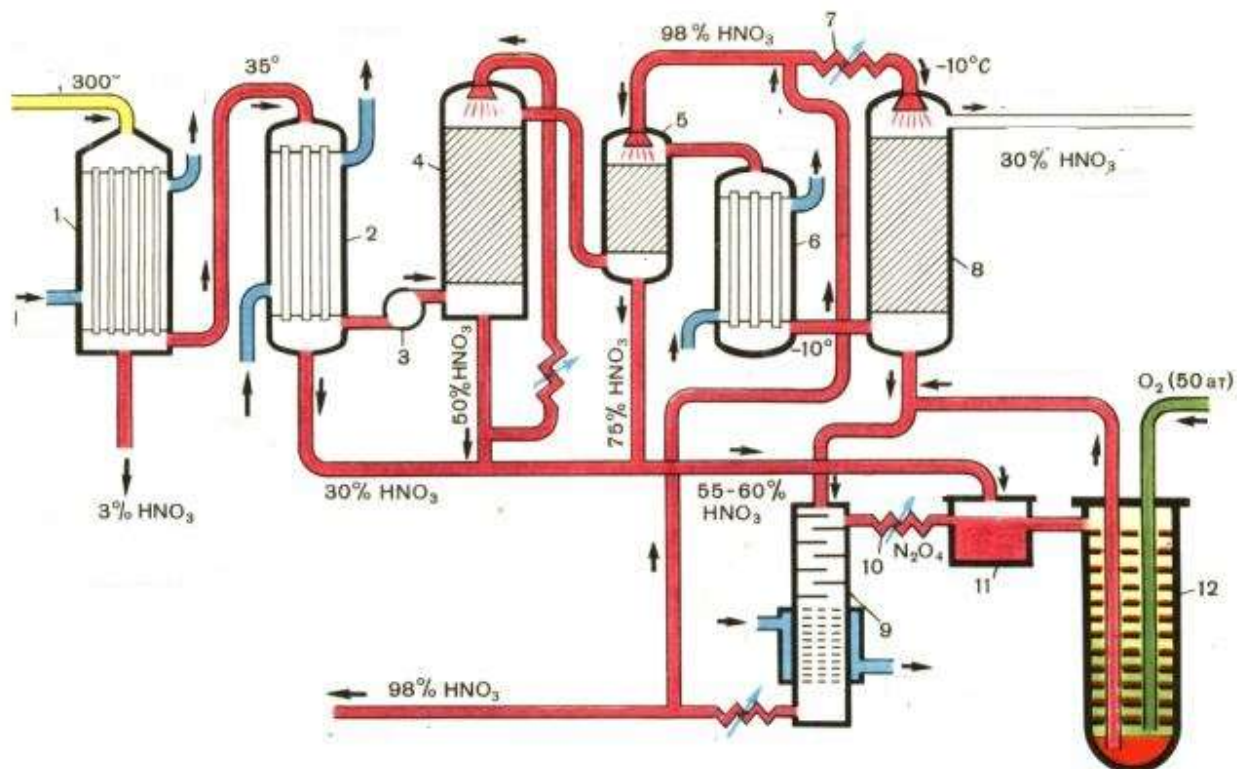


Рис. 9.5. Технологічна схема виробництва концентрованої кислоти прямим синтезом:

1-швидкісний холодильник, виділяється 3%  $\text{HNO}_3$ ; 2-холодильник, виділяється 30%  $\text{HNO}_3$ ; 3-вентилятор для подачі нітрозного газу; 4-окиснювальна башта, орошується нітратною кислотою; 5-доокиснювач, орошується 98% кислотою; 6-россольний холодильник ( $-10^\circ\text{C}$ ); 7-абсорбційна колона ( $h = 27\text{ м}$ ,  $d = 2,4\text{ м}$ , складається із трьох зон: доокиснювальної, нітроолеумної і промивної (тарілчастий принцип)); 8-відбілювальна камера, в яку подається «глухий пар»; 9-холодильник-конденсатор; 10-змішувач (68-80%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 10,5-26%  $\text{HNO}_3$  і 6-9,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ); 11- автоклав ( $h = 8,6\text{ м}$ ,  $d = 1,2\text{ м}$ , виготовлений із сталі, всередині стакан із алюмінію, в стакані насадка із сітчастих тарілок,  $\text{N}$ -вмісна суміш поступає зверху, кисень під тиском 5 МПа подається знизу); 12-холодильник.

### 9.3. Концентрування нітратної кислоти за допомогою водовіднімаючих засобів

Звичайним випарюванням розведеної  $\text{HNO}_3$  не можна отримати продукт з концентрацією  $\text{HNO}_3$  вище 68,5%. Тому в хімічній технології поряд з отриманням концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом широко використовується концентрування за допомогою водовіднімаючих засобів, насамперед концентрованої сульфатної кислоти (рис. 9.6).

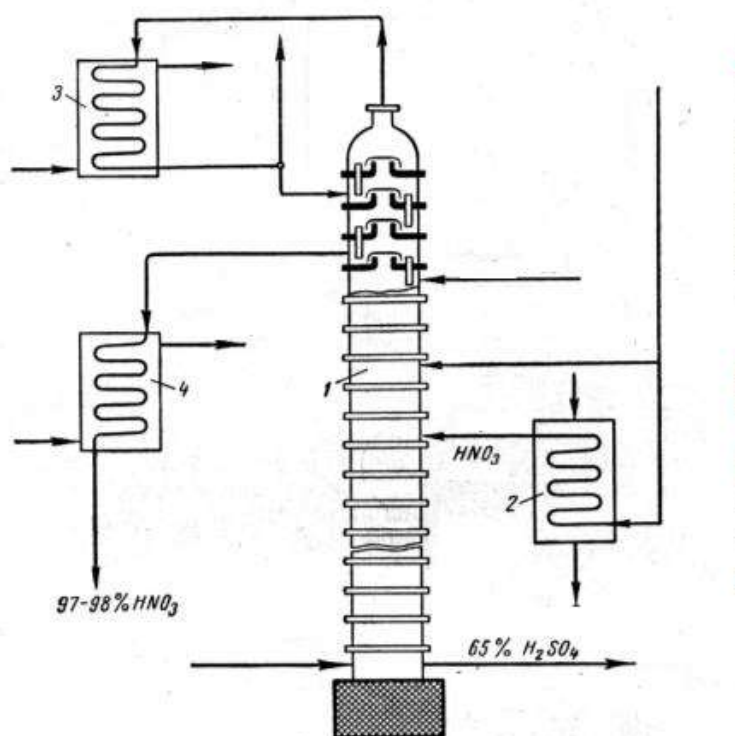


Рис. 9.6. Схема концентрування кислоти за допомогою водовіднімаючих засобів: 1- концентраційна колода; 2- випарювач  $\text{HNO}_3$ ; 3- поглиблений конденсатор; 4- поглиблений водяний холодильник.

Недоліком цього методу концентрування є високий вміст парів і туману сульфатної кислоти, у вихлопних газах, що вимагає ретельної і дорогої очистки перед випуском в атмосферу.

Концентрування за допомогою магній нітрату забезпечує одержання більш чистої нітратної кислоти і не дає такої кількості шкідливих викидів в атмосферу. Осушування здійснюється за допомогою 80% розчину магній нітрату, що циркулює по схемі (замкнутий цикл).

## РОЗДІЛ 10. ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

*“Землю ми взяли не в спадок  
від своїх батьків, а в борг від своїх дітей”*

*Девіз організації “Green Piace”*

**Мінеральними добривами** називаються солі та інші неорганічні природні та одержані промисловим способом речовини, що містять в своєму складі елементи необхідні для живлення рослин і збільшення родючості ґрунтів.

До складу рослин входять близько 60 хімічних елементів. Серед них найбільше значення для живлення рослин мають Нітроген, Фосфор і Калій. Азот входить до складу рослинного білка, де його вміст становить 15-19%, він потрібний і у разі синтезу вітамінів, ферментів та інших фізіологічно активних речовин рослин. Без азоту затримується ріст рослин, листя передчасно жовтіє.

Фосфор входить до складу ферментів і фосфатидів протоплазми і відіграє важливу роль у процесах поділу клітин та передачі спадкових властивостей. При недостатчі фосфору плоди повільніше дозрівають, у них накопичується менше цукру і крохмалю.

Сполуки калію регулюють функції ферментів, стимулюють обмін речовин і ріст рослин. Крім того, калій регулює водний режим рослин і сприяє їх стійкості проти засухи і заморозків. Саме цей елемент блокує надходження в рослини радіоактивного цезію і важких металів.

Споживання рослинами В, S, Mn, Zn, Mo, Co та інших елементів порівняно невелике, але значення мікроелементів для розвитку рослин незаперечне. Сульфур входить до складу білків, Манган сприяє фотосинтезу і утворенню хлорофілу в рослинах, Бор посилює вуглеводневий та білковий обмін, підвищує стійкість рослин проти захворювань. Молібден і Цинк впливають на обмін речовин, Кобальт суттєво впливає на урожайність кормових культур. Тому щорічний випуск мінеральних добрив у світі становить 600 млн. тонн, а отрутохімікатів 4 млн. тонн.

## Класифікація мінеральних добрив (МД)

МД класифікуються за різними ознаками:

*За природою живильних елементів:* нітратні, фосфатні, калійні, магнієві, борні – три перші основні.

*За числом живильних компонентів:* однокомпонентні (прості) і комплексні (подвійні і потрійні або повні).

*За живильних компонентів:* концентровані (більше 33%) та висококонцентровані (більше 60%).

*За агрегатним станом:* тверді, рідкі, порошкоподібні, кристалічні, гранульовані.

*За швидкість засвоєння:* швидкозасвоювані та пролонговані (цитратно- та лимоннорозчинні).

*За розчинністю:* розчинні та нерозчинні.

Вимоги до добрив:

- 1) висока концентрація основного компоненту;
- 2) стійкість до злежування;
- 3) малогігроскопічність;
- 4) легко вноситься у ґрунт.

### 10.1. Виробництво калійних добрив

Сировиною для виробництва калій хлориду слугують:

- сильвініт  $KCl \cdot NaCl$  – вміст калію 22-25% у перерахунку на  $K_2O$ ;
- карналіт  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – вміст калію 17% у перерахунку на  $K_2O$ ;

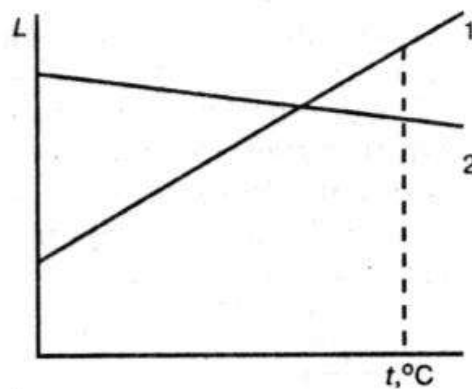
Існують 2 способи одержання калію хлориду: флотаційний та галургічний (політермічний).

**Флотаційний спосіб** базується на флотогравітаційному розділенні водорозчинних мінералів калійної руди в середовищі насиченого ними сольового розчину.

Метод включає в себе наступні операції:

1. Подрібнення сильвінітної руди до розмірів 1-3 мм, з подальшим розмолотом – до 0,5 мм.
2. Вилучення глинистого шламу (флотація, гравітаційне осадження).
3. Флотаційне розділення на сильвін (KCl) і галіт (NaCl) – основна флотація.
4. Перечисточна флотація для видалення із нього домішок, що залишилися.
5. Зневоднення.
6. Сушка вологого концентрату.

**Галургічний (політермічний) спосіб** базується на різній залежності розчинності компонентів від температури (на різних температурних коефіцієнтах розчинності KCl і NaCl).



*Рис. 10.1. Залежність розчинності KCl і NaCl від температури*

Процес галургічного вилучення калій хлориду із сильвініту включає наступні стадії:

1. Подрібнення сильвінітної руди;
2. Вилужнювання KCl із сильвініту гарячим зворотним розчином.
3. Відокремлення гарячого щолоку від твердої фази (пісок, глина, NaCl) і його освітлення.
4. Охолодження розчину і кристалізація із нього калій хлориду.
5. Сушка KCl.
6. Нагрівання зворотньогорозчину і повернення на 2 стадію.

## 10.2. Виробництво нітратних добрив

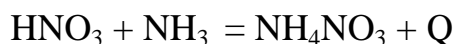
Нітратні добрива містять нітроген у таких формах:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2$ .

Простежується тенденція до збільшення випуску амоніачної селітри  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та карбаміду  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

### Виробництво амоній нітрату

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  – кристалічна речовина,  $T_{\text{плавл.}} = 169,6^\circ\text{C}$ , добре розчинний у воді.

Хімізм процесу:



60% газувати

Апаратурне оформлення процесу представлено на рис. 10.2.

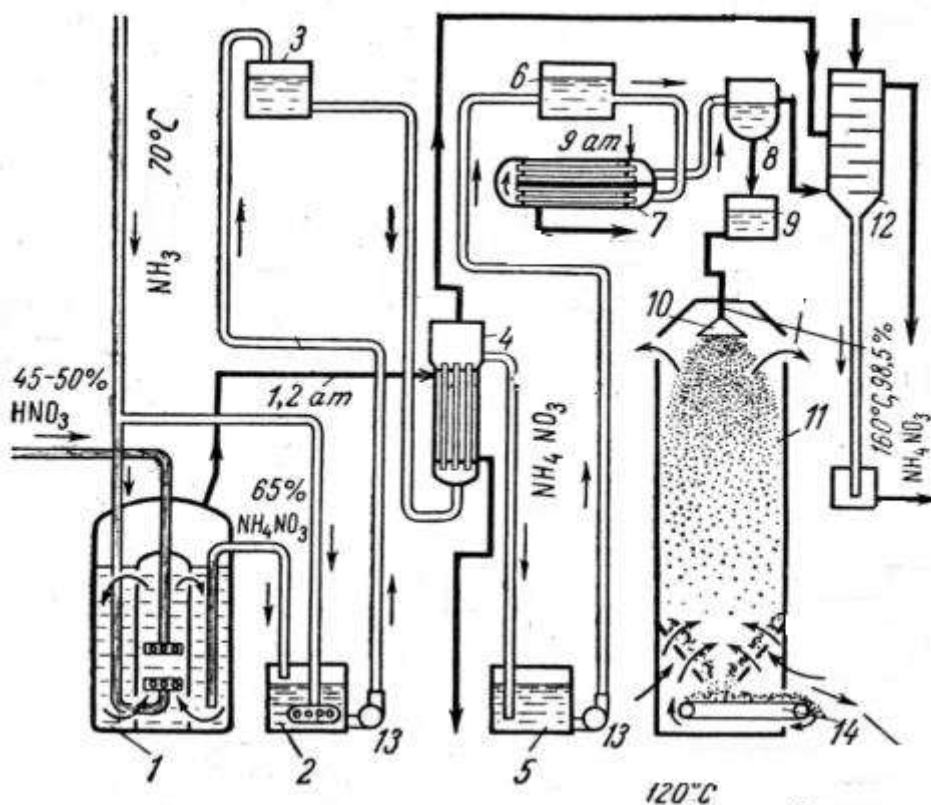


Рис. 10.2. Технологічна схема виробництва амоніачної селітри

1-нейтралізатор з використанням теплоти нейтралізації (установлюється температура нижча температури кипіння нітратної кислоти, тому склад сокового пару, що відганяється – вода. Його теплота використовується на процес випарювання, висота 10 м); 2-донеітралізатор;

3,5,6,8,9 – збірники (у 8 – відбувається відокремлення водяної пари); 4,7 – випарювальні апарати I та II ступенів; 10 – розпоршувая плаву

11 - грануляційна башта, знизу подається холодне повітря, висота 65 м;

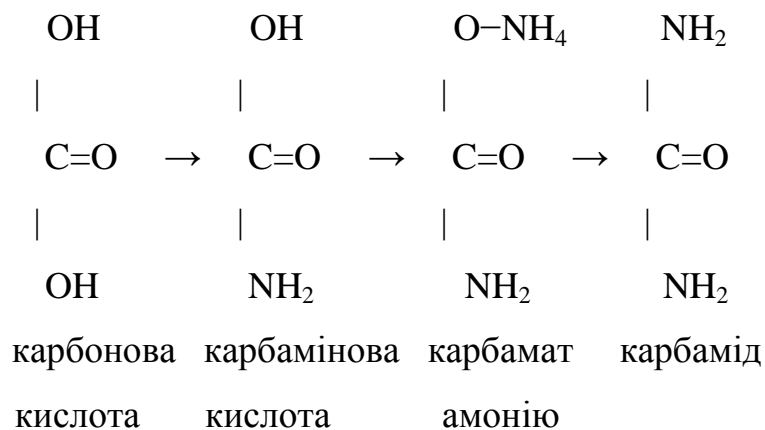
12 - барометричний конденсатор (у якому відбувається процес конденсації водяної пари, що надходить із випарювачів I та II ступенів, об'єм речовини зменшується приблизно в 1200 разів, створюється розрідження в апараті, що є необхідною умовою інтенсифікації процесів випарювання); 13 – насос; 14 – транспортна стрічка.

Схема працює в неперервному режимі, за принципом протитечії (гранулятор), здійснюється утилізація теплоти.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  – дуже злежується, для усунення цього небажаного явища до добрива додають солі –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

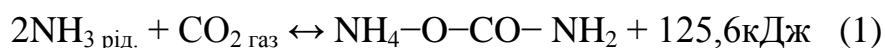
### Виробництво карбаміду (сечовини)

Карбамід – амід карбонової кислоти. Генетичний зв'язок простежується:

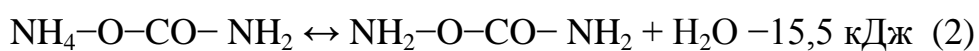


$\text{CO}(\text{NH}_2)$  – тверда кристалічна речовина,  $T_{\text{плавл.}} = 132,7^\circ\text{C}$ . Добре розчиняється у воді. Речовина використовується як мінеральне добриво для внесення у ґрунт, як харчова добавка до раціону великої рогатої худоби та як сировина для виготовлення пластмас.

Хімізм процесу:



+





Процес протікає в гетерогенній системі, що складається із газуватої фази ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) і рідкої фази, що включає розплавлені і розчинені компоненти ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ).

Лімітуючою стадією процесу є друга. Стан рівноваги і швидкість її визначаються температурою, тиском та співвідношенням амоніаку та карбон (IV) оксиду, а також вмістом води в системі. Реакція (2) прискорюється і її рівновага зміщується вправо за умови підвищення температури, але при цьому зменшується рівноважний вихід карбамату амонію (1).

Оптимальні параметри процесу: температура  $220^\circ\text{C}$ , тиск 20 МПа, а також в реакційну суміш вводиться двократний надлишок амоніаку по відношенню до стехіометричної кількості.

Технологічна схема виробництва карбаміду наведена на рис. 10.3.

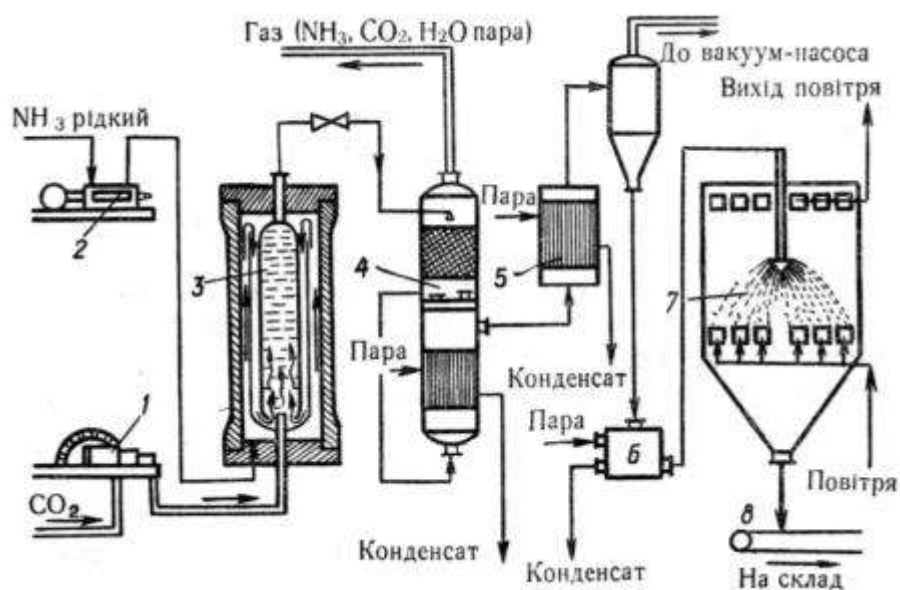


Рис. 10.3. Технологічна схема виробництва карбаміду.

1 – компресор для подачі вуглекислого газу; 2 – насос для подачі рідкого амоніаку; 3 – колона синтезу (тут завершується утворення карбамату амонію і на 65% утворюється карбамід; рідкий аміак, що подається в середину колони (3), регулює температуру); 4 – промивна колона для відгонки  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 – випарювач; 6 – збірник плаву; 7 – грануляційна башта; 8 – транспортер.

В останні роки в виробництво карбаміду було впроваджено стріппінг-процес, при якому розклад карбамату амонію в плаві ведуть шляхом продувки плаву стисненим  $\text{CO}_2$ . Рівновага реакції зміщується вліво за рахунок стиснення парціального тиску  $\text{NH}_3$ .

### 10.3. Виробництво фосфатних добрив та фосфорної кислоти

Класифікація фосфорних добрив за розчинністю:

I група (водорозчинні) – суперфосфати (дигідрати);

II група (розчинні в органічних кислотах) – прицепітат (гідрати);

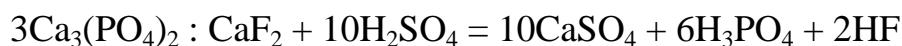
III група (розчинні в сильних кислотах) – фосфоритна мука (середні солі).

#### Виробництво фосфатної кислоти

*Екстракційний метод*

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – безбарвна кристалічна речовина,  $T_{\text{плавл.}} = 42,4^\circ\text{C}$ , гігроскопічна, розпливається на повітрі. В переохоложеному стані – густа масляниста рідина  $d = 1,88 \text{ г/см}^3$ . Змішується з водою довільно.

Сульфатнокислотний розклад кальцій фосфату – це гетерогенний незворотний процес, що описується рівнянням:



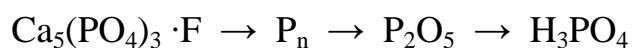
*фторанатит*

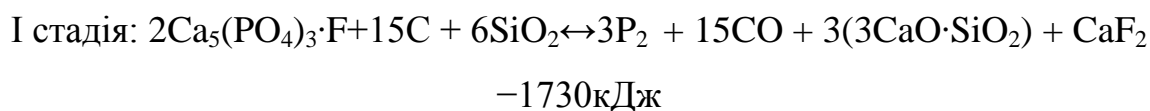
Для утворення крупних кристалів  $\text{CaSO}_4$ , що легко відокремлюються необхідно:

- сульфатна кислота низької концентрації;
- тривалий час екстракції (4-8 год);
- перемішування;
- надлишок  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Електротермічний метод*

Метод заснований на відновленні фосфатів, з наступним окиснення фосфору і гідратацією  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



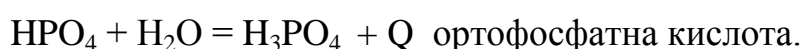
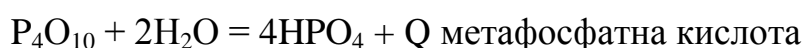


Процес проводять за  $T = 1400^\circ\text{C}$  впродовж 20 хв. Для зміщення рівноваги реакції вправо в систему вводять  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосилікати, що утворюють шлаки.



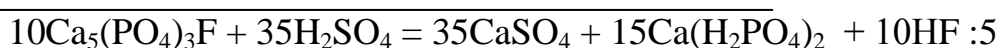
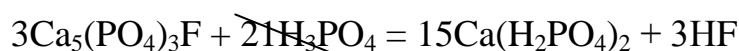
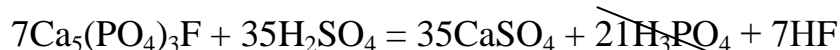
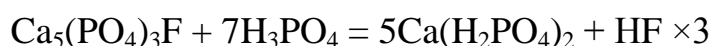
$T = 1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ , 2-кратний надлишок діоксигену.

III стадія: Гідратація відбувається у дві стадії:



Виробництво суперфосфату

Простий суперфосфат



Наявність  $\text{CaSO}_4$  призводить до:

- загіпсовування ґрунтів;
- закислення ґрунтів.

*Подвійний суперфосфат*

Це концентроване безбаластне добриво, сірого кольору, гранульоване.

Хімізм процесу:



Процес гетерогенний незворотний екзотермічний. У виробництві подвійного суперфосфату використовують три методи:

1. *Камерний метод* - з використанням камер неперервної дії, з витримкою продукту на складі (дозрівання).

$\omega(\%)(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50-58\%$ ;  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  з 110% надлишком.

2. *Камерно-паточний метод* – з використанням камер, але без складського дозрівання.

$\omega(\%)(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ екстракційна}) = 47-49\%$ ; стехіометричне співвідношення.

3. *Поточний (безкамерний) метод* – розклад сировини відбувається в дві стадії:

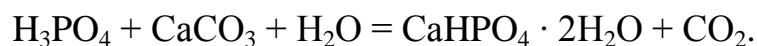
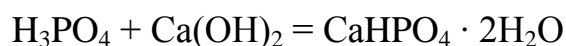
I стадія: відбувається в реакторі, ступінь розкладу 50%;

II стадія: відбувається при підвищеній температурі в сушарках різного типу:

- розпорошувальних (РС);
- барабанних грануляторів (БГС);
- розпорошувальних сушилках-грануляторах киплячого шару (РКШГ).

### **Преципітат**

Добриво отримується шляхом нейтралізації ортофосфатної кислоти вапняковим молоком або вапняком за наступними схемами:



Кальцій гідрофосфат, що утворюється в наслідок нейтралізації ортофосфатної кислоти, випадає в осад. Його відфільтровують і висушують. Преципітат містить 30-35%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в цитраторозчинній, або засвоюваній формі.

## РОЗДІЛ 11. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Понад 40% всієї енергії, що використовується в хімічній промисловості – електрична.

Хімічна промисловість випускає 6% всієї промислової продукції, а споживає 12% електроенергії. Це одна із найбільш енергоємних галузей промисловості.

Окрім допоміжних операцій (транспортування, робота апаратів) електроенергію використовують у процесах двох видів:

- електротермічних;
- електрохімічних;

Електрохімічні виробництва, у свою чергу, поділяються на два види: гальваніка і електроліз. Спільним у них є те, що обидва процеси – окисно-відновні, тобто має місце обмін електронами.

**Гальванічний процес** – це такий самочинний окисно-відновний процес, в ході якого за допомогою спеціальних пристосувань вдається перетворити хімічну енергію в електричну. Схему такого пристрою наведено на рис. 11.1.

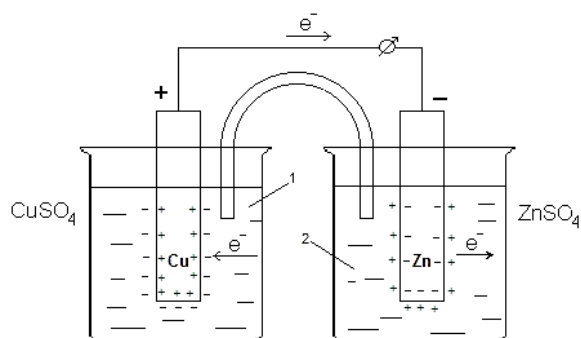
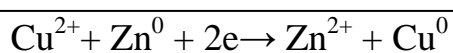
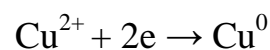
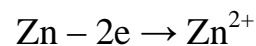
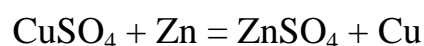


Рис. 11.1 Схема гальванічного елемента Даніеля – Якобі  
1) Адсорбція  $\text{Cu}^{2+}$  із розчину поверхню електроду;  
2) Перехід  $\text{Zn}^{2+}$ -йонів в розчин (ентропія зростає);

Хімізм процесу:



Ідентичний процес має місце в пробірочній реакції:



Проблемне питання: Чому в першому

випадку прилад фіксує електричний струм, а в другому його нема?

Відповідь: Конструкція приладу гальванічного елемента Даніеля-Якобі така, що катодний і анодний простори відокремлені, виникає направлене переміщення електронів.

На сьогодні не існує способу визначити абсолютну величину потенціалу,

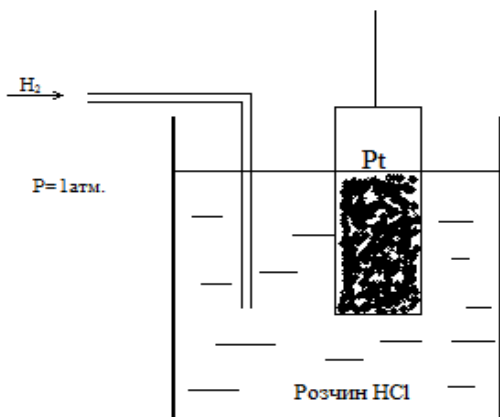


Рис. 11.2. Схема водневого електроду

тому його визначають за відношенням до умовного нуля – водневого електроду (рис. 11.2). У такому пристрої роль електроду – виконує платина, покрита платиновою чорною, що адсорбує на себе дигідроген, в електролізері знаходиться HCl,  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л. Створюючи пари водневий електрод – металічний електрод, були

визначені стандартні електродні потенціали металів, що розміщені в послідовний ряд, вони утворюють ряд активності металів. Гальванічні процеси – самочинні, виникають в разі контакту двох різнорідних речовин за умов наявності струмопровідного середовища.

Як розподіляються в такому разі функції речовин, що утворюють гальванічну пару? Відповідь на це питання дивитися в табл. 11.1.

Таблиця 11.1 Функції речовин у гальванічному елементі

Значення стандартного окисно-відновного потенціалу	Менше	Більше
Функція електроду	Анод	Катод
Заряд електроду	Негативний	Позитивний
Процес	Окиснення	Відновлення

Перехід електронів	Віддача	Прийом
--------------------	---------	--------

**Електроліз** – це такий окисно-відновний процес, який можливий лише у разі накладання на електроди необхідного потенціалу від зовнішнього джерела постійного електричного струму.

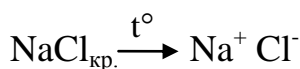
Для протікання електролізу необхідне обладнання:

- електролізер;
- мінімуму два електроди;
- джерело постійного струму.

При електролізі в системі по чергово відбуваються первинні і вторинні процеси:

*Первинні процеси* включають в себе:

I стадія: Дисоціацію електроліту на йони (вона може відбуватись під дією високої температури у розплаві або під дією полярних молекул води в розчині):



II стадія: Міграція йонів до поверхні електродів:



III стадія: Власне окисно-відновний процес:



Між електродами, вихідними речовинами і продуктами електролізу можлива взаємодія, тобто *вторинні*, як правило хімічні процеси, у нашому разі – це має місце в анодному просторі:  $2\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2$ .

Порядок відновлення та окиснення залежить від багатьох факторів:

- Основні:
- природа електроліту;
  - конструкція електролізеру;
  - природа електродного матеріалу;

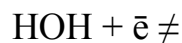
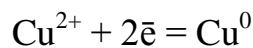
Другорядні:

- концентрація електроліту;
- температура електроліту;
- форма електроду;
- інтенсивність перемішування тощо;

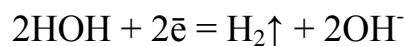
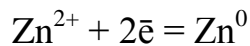
*Порядок відновлення катіонів на катоді із водного розчину*

Найсильнішим окисником є, а отже найлегше відновлюється та речовина, стандартний окисно-відновний потенціал якої має найвище значення. З огляду на це, ряд стандартних електродних потенціалів, можна умовно поділити на три групи:

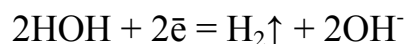
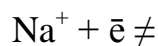
- речовини, що мають вищий стандартний окисно-відновний потенціал ніж  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ , відновлюються із водних розчинів дуже легко, вода не створює їм конкуренції:



- речовини, що мають стандартний окисно-відновний потенціал вищий від  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , але менший від  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ , є конкурентоспроможними з водою, тому відбуваються два паралельних процеси:



- речовини, що мають стандартний окисно-відновний потенціал менший, ніж  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , не можуть конкурувати з молекулами води і тому відновлюватися із водних розчинів такі катіони не можуть, іде процес відновлення води:



*Порядок окиснення аніонів на аноді із водних розчинів*

1. Насамперед окиснюються безкисневі аніони, бо вони сильні відновники ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ )  $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$
2. Кисневмісні аніони практично на аноді із водних розчинів не окиснюються, йде процес окиснення води:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$



Процес електролізу починається лише в разі, якщо напруга, що прикладена до електродів, перевищить на нескінченно малу величину теоретичну напругу розкладу, яка рівна:

$$E_{\text{розк.}} = E_{\text{Ох}} - E_{\text{Red}}$$

Істотне значення для процесу електролізу має перенапруга, яка є різницею між потенціалом розряду йонів за даних умов (фактичний потенціал) і рівноважним потенціалом електрода. Перенапруга є наслідком концентраційної, електролітичної та хімічної поляризації і збільшує потенціал розряду йонів: катодний в позитивну сторону, анодний – в негативну сторону.

### Кількісні характеристики процесу електролізу

#### Закони Фарадея:

I закон: Маса речовин, що підлягає електролізу або утворюється в результаті електролізу, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електролізер:

$$m(x) = \frac{M(fekv(x)x)I \cdot \tau}{F} \quad V(x) = \frac{Vm(fekv(x)x)I \cdot t}{F}$$

II закон: Маса речовин, що утворюються на електродах прямо пропорційні молярним масам еквівалентів цих речовин.

$$\frac{m(x)}{M(fekv(x)x)} = \frac{m(y)}{M(fekv(y)y)}$$

$$\frac{V(x)}{Vm(fekv(x)x)} = \frac{V(y)}{Vm(fekv(y)y)}$$

**Вихід за струмом:** відношення маси практично одержаної речовини до маси теоретично розрахованої.

$$y = \frac{m(x)_{\text{практ}}}{m(x)_{\text{теор}}} = \frac{m(x)_{\text{практ}} \cdot F}{M(fekv(x)x) \cdot I \cdot \tau}$$

**Вихід за енергією:** відношення теоретично розрахованої до практичної енергії:

$$\mu = \frac{\Omega_{теор}}{\Omega_{практ}}$$

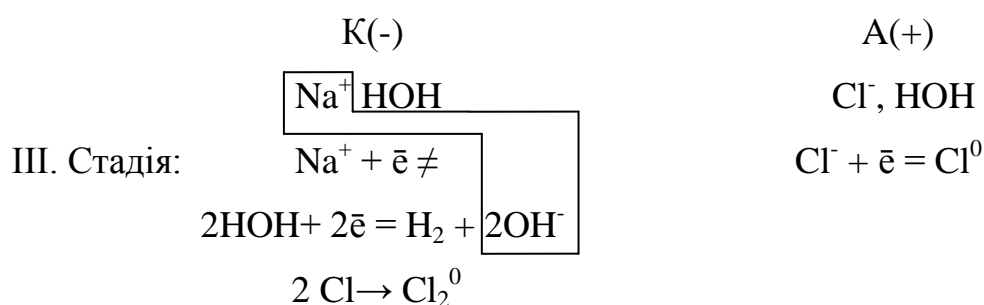
### Електроліз водного розчину натрій хлориду

*Бездіафрагменний метод:*

Первинний процес:



II. Стадія:



натрій гіпохлорит

*Діафрагменний метод:*

Катодний і анодний простори розділені напівпрониклою мембраною, це забезпечує односторонній рух розсолу в напрямку протилежному руху йонів  $\text{ОН}^-$  до аноду і протидіє зворотному їх переміщенню. Відсутній вторинний процес. Проте, варто зауважити, що луг одержується забруднений натрій хлоридом.

*Метод із ртутним катодом:*

Перенапруга виділення дигідрогену на Hg-катоді становить + 2,0 В. В той же час, за рахунок розчинення металічного натрію у ртуті, утворюється амальгама натрію, що є абсолютно новим за якістю електродом, потенціал розряду натрію на якому становить лише +1,2 В. Тому на Hg-катоді розряджаються йони натрію:  $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$

Первинні процеси на аноді ідентичні до попередніх випадків, вторинні процеси передаються двома рівняннями:

– утворення амальгами натрію:  $\text{Na} + n\text{Hg} \rightarrow \text{Na} \cdot \text{Hgn}$

– розклад амальгами натрію:  $\text{Na} \cdot \text{Hgn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 0,5\text{H}_2 + n\text{Hg}$

Метод забезпечує одержання чистого натрій гідроксиду.

### Виробництво хлоридної кислоти

Хлоридна (соляна) кислота — це розчини гідроген хлориду(газу) у воді в різних співвідношеннях.

Хлоридна кислота (HCl) — безбарвна, прозора рідина. Максимально можливий вміст HCl в кислоті 46,15%. При концентрації 20,22% утворюється азеотроп з  $T_{\text{кип}}=108,6^\circ\text{C}$

Виробництво синтетичної хлоридної кислоти включає дві послідовні стадії:

*I стадія:* синтез хлороводню:



Зворотний, гомогенний, екзотермічний процес ініціюється світлом. Рівновага настає за  $T=1500^\circ\text{C}$ . На практиці процес здійснюють за  $T=2300^\circ\text{C}$ , дигідроген подається в надлишку 3-10%, це не впливає на рівновагу, але забезпечує відсутність хлору у відхідних газах, загальну екологічну чистоту.

*II стадія:* абсорбція гідроген хлориду – гетерогенний, зворотний, екзотермічний процес утворення гідратів:



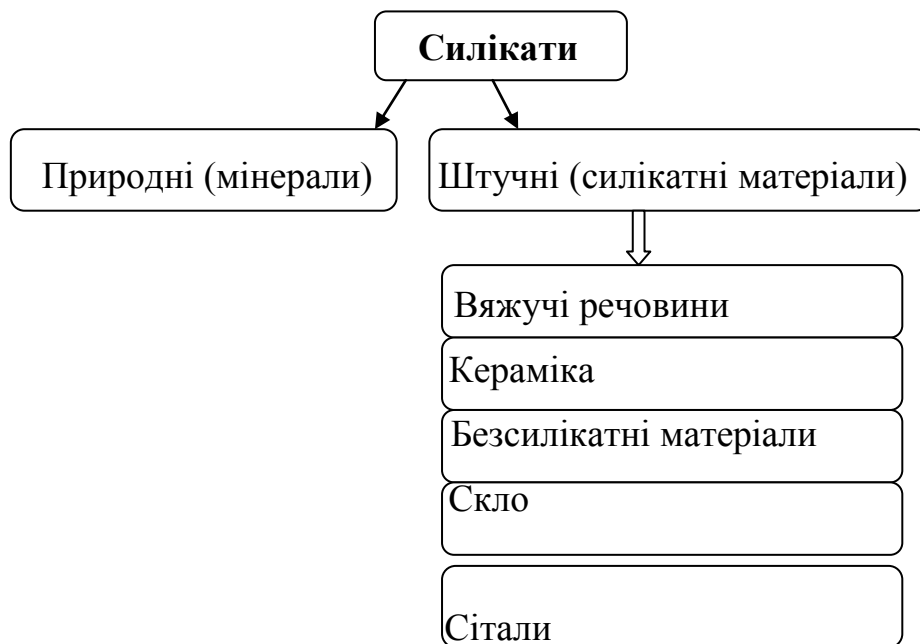
Процес абсорбції відбувається у двох колонах, друга має назву санітарної. Перша орошується 31% HCl, друга – розбавленою хлоридною кислотою.

## РОЗДІЛ 12. ВИРОБНИЦТВО СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Силікатними матеріалами називають матеріали з суміші або сплавів силікатів, полісилікатів та алюмосилікатів. Класифікація силікатів наведена в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1

Класифікація силікатів



### Виробництво в'язучих матеріалів

В'язучими матеріалами називаються одно- і багатокомпонентні порошкоподібні мінеральні речовини, що утворюють при змішуванні з водою пластичну масу, що формується і затвердіває при витримці в кам'яноподібне тіло. Класифікація в'язучих матеріалів наведена в таблиці 12.2.



### Виробництво портланд-цементу

Основними компонентами портланд-цементу є сполуки:

- Аліт:  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- Беліт:  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- Трикальційалюміній:  $3\text{CaO}\cdot\text{AlO}_3$

Виробництво портланд-цементу складається із двох стадій: одержання клінкеру і його розмол.

*I стадія: одержання клінкеру* може здійснюватися двома способами – мокрим і сухим, які відрізняються методом приготування сировинної суміші для обпіку. За мокрим методом — вміст води 45%.

Переваги:

- однорідність маси
- зниження запиленості

Недоліки: великі затрати на випарювання

Виробництво клінкеру включає операції:

- подрібнення
- розмол

- коректування складу
- високотемпературний обпiк (1400°C)

Сировина: вапняк, крейда, доломiт, а також мергелi ( високодисперснi вапняк та глина).

Для обпiку шихти використовують барабаннi обертовi печi ( $d = 3,5-5,0\text{ м}$ ,  $l = 185\text{ м}$ )

*II стадiя: Подрiбнення клiнкеру.* Охолоджений клiнкер витримують на складi впродовж 10-15 дiб для гiдратацiї, а потiм клiнкер поступає в дробилки i млини, де досягається розмiр частинок 0,1 мм i менше.

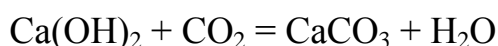
*Бетон* – це штучний камiнь, що отримується при затвердiваннi сумiшi води, цементу, пiску i наповнювачiв. У якостi наповнювачiв використовують: пiсок, гравiй щебiнь, пемзи, шлаки, газо- та пiноутворювачi, шамотовi порошки та залiзну арматуру. У даному випадку має мiсце утилізацiя викидiв.

### **Виробництво повітряного вапна**

Розрiзняють три види повітряного вапна:

- негашене вапно –  $\text{CaO}$ ,
- гашене вапно –  $\text{Ca(OH)}_2$ ,
- вапнякове тiсто –  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Затвердiння відбувається на основi реакцiї:



Сировиною слугують:

- крейда
- вапняк
- доломiт

Процес включає три стадiї:

*I стадiя.* Обпiк карбонатної сировини:



Зворотний гетерогенний ендотермiчний процес. Рiвновага досягається за температури 900°C, проте процес проводять за температури 1200°C.

*Печі:* Шахтні, трубчасті обертові, циклонно-вихрові та «киплячого» шару.

*II стадія:* гасіння кипілки:

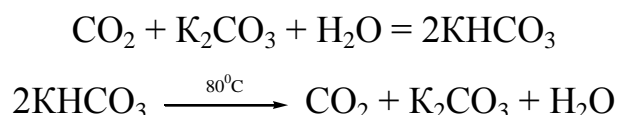


*Апарат:* гідратори барабанного типу періодичної та неперервної дії.

*III стадія:* утилізація  $\text{CO}_2$  (усунення парникового ефекту).

У газі, що виділяється на першій стадії міститься до 30%  $\text{CO}_2$ .

Утилізація здійснюється за схемою:



### **Виробництво скла**

**Склом** називаються переохолоджені розплави суміші оксидів і без кисневих сполук з високою в'язкістю, що володіють після охолодження механічними властивостями твердого тіла.

Скло – аморфна структура з елементами кристалічної фази, тому температура плавлення відсутня, властивості скла ізотропні (рівні в різних напрямках).

*Склад скла:*

$n\text{R}_2\text{O} \cdot m\text{RO} \cdot p\text{R}_2\text{O}_3 \cdot q\text{RO}_2$ , де  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  – змінні величини.

$\text{R}_2\text{O}$  –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$

$\text{RO}$  –  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{FeO}$

$\text{R}_2\text{O}_3$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{RO}_2$  –  $\text{SiO}_2$  – до 70% маси.

За призначенням скло ділиться на:

– будівельне

– тарне

– побутове

– художнє

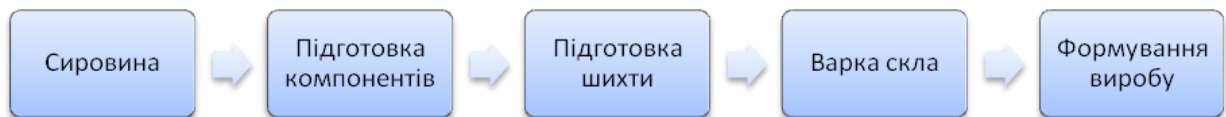
– хімічне

- оптичне
- спецпризначення

Сировина:

1. Склоутворювачі:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. Барвники:  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ .
3. Глушники забезпечують( матовість скла):  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnS}$ .
4. Знебарвлювачі (усувають жовту і зелену фарбу):  $\text{MnO}_2$ .
5. Освітлювачі (видаляють газові включення):  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

### *Принципова схема виробництва*



### *Способи формування скла*

- витягування на машинах човникового і безчовникового способу (листова, труби)
- видування (тара, хімічний посуд, лампочки)
- пресування (скляні блоки, побутові вироби, лінзи)
- відливання у форми (архітектурні вироби)
- прокат із обпіком (товсте листове скло)

### *Виробництво сіталів*

*Сіталами* (силікат + кристал) – матеріали, що повністю або частково рівномірно закристалізовані: ділянки кристалічної будови до 96%, аморфні ділянки не більше 50%.

Різновиди сіталів (температура плавлення  $1450^\circ\text{C}$ ):



Літійові:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Магнієві:  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Металічні:  $\text{Ca, Zn, Cd, Mn} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Сітали отримують керованою примусовою кристалізацією, шляхом внесення в розплав каталізаторів кристалізації – металів в колоїдному стані (Au, Ag, Pt), а також  $\text{TiO}_2$ .

### *Виробництво керамічних матеріалів*

**Керамікою** називають полікристалічні матеріали та вироби із них, що одержуються спіканням природних глин та їх сумішей з мінеральними добавками, а також оксидами металів.

### *Будівельна цегла*

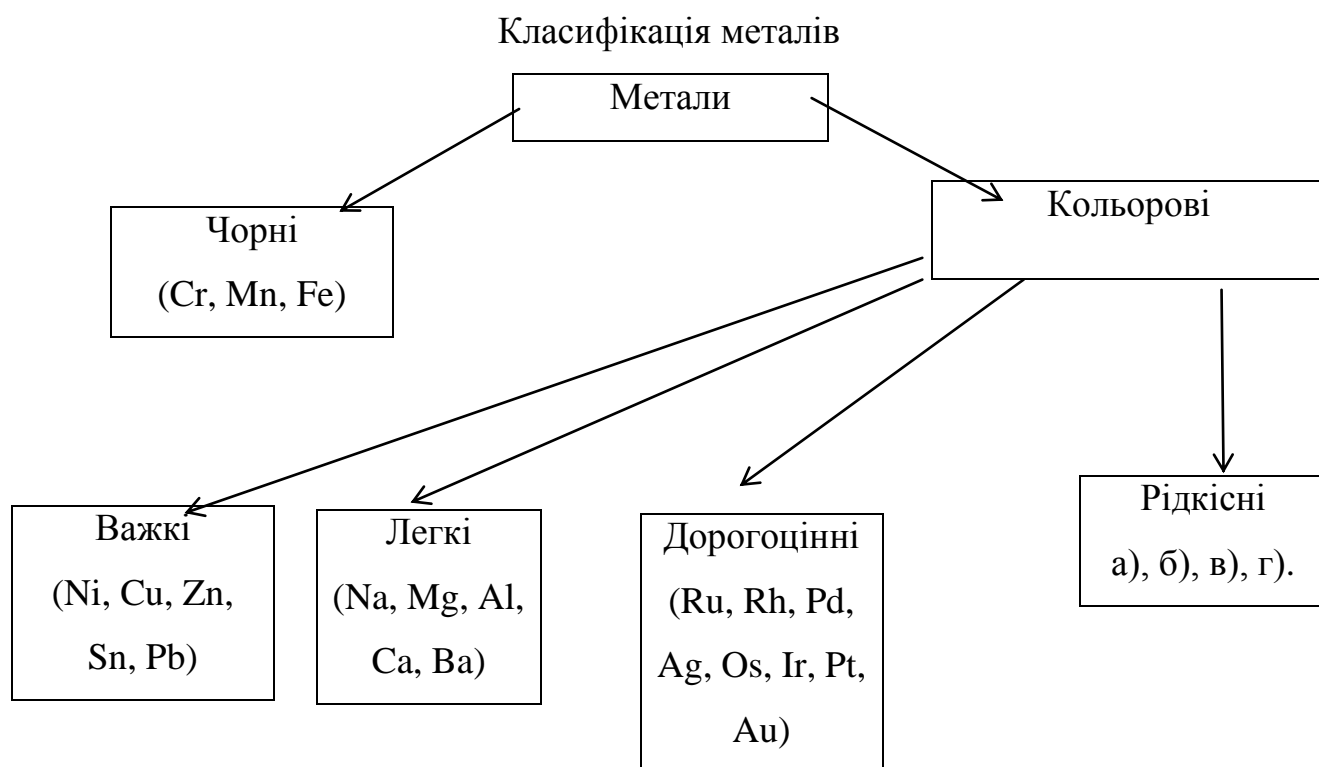
Глина ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ); пісок ( $\text{SiO}_2; \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – це сировина для виробництва цегли.

Шихта містить 40-45% глини, до 50% піску, до 5% ферум (III) оксиду. Шихта замішується, витримується, формується, сушиться і обпікається ( $T = 900-1000^\circ \text{C}$ ).

## РОЗДІЛ 13. ЧОРНА МЕТАЛУРГІЯ

У відповідності до промислової класифікації метали поділяються на чорні, до них відносять залізо та його сплави, а також марганець і хром, та кольорові метали. Класифікація металів наведена в таблиці 13.1

Таблиця 13.1. Класифікація металів



а) тугоплавкі ( Ti, V, Co, Zr, Nb, Mo, W )

б) розсіяні ( Ge, Ga, In, Re, Te )

в) рідкоземельні ( лантаноїди )

г) радіоактивні ( Ra, Ac, Th, Pa, U )

д) штучні ( Po, At, Np, Pu )

### 13.1. Виробництво чорних металів. Загальні положення

Залізо – твердий, світло-сірлястий метал, пластичний, ковкий. Метал має температуру плавлення 1539° С, температура кипіння – 3200 С.

Залізо поліморфне і в залежності від температури існує у чотирьох алотропічних модифікаціях ( рис. 13.1 )

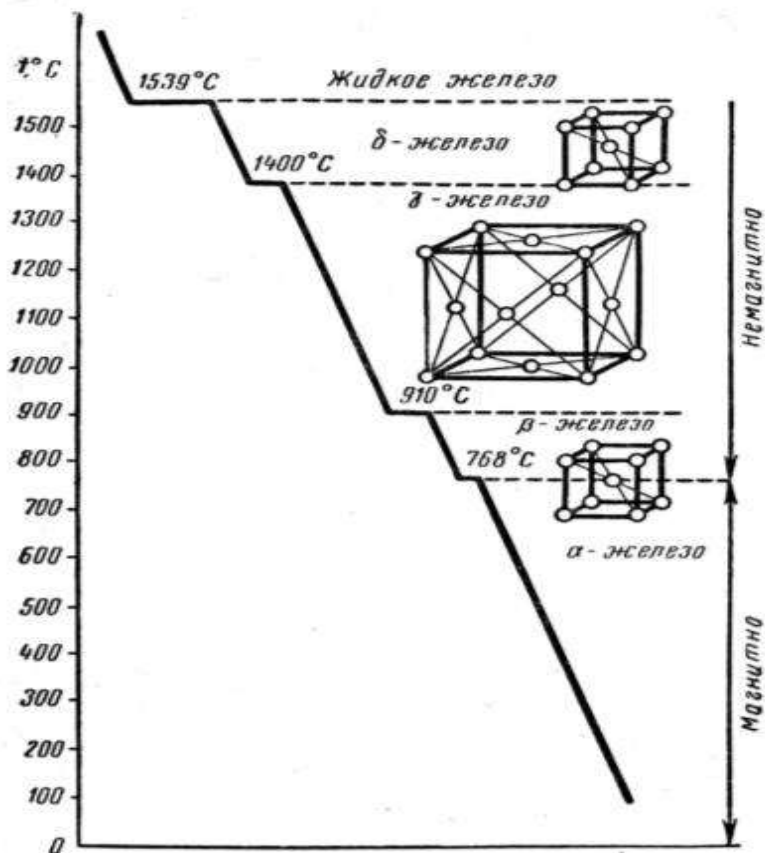


Рис. 13.1 Алотропічні модифікації заліза

Зміна фазового складу і структури залізо-вуглецевих сплавів, тобто системи «ферум-карбон» в залежності від температури за різного вмісту компонентів у ній, представлена на діаграмі стану цієї системи ( рис.13.2).

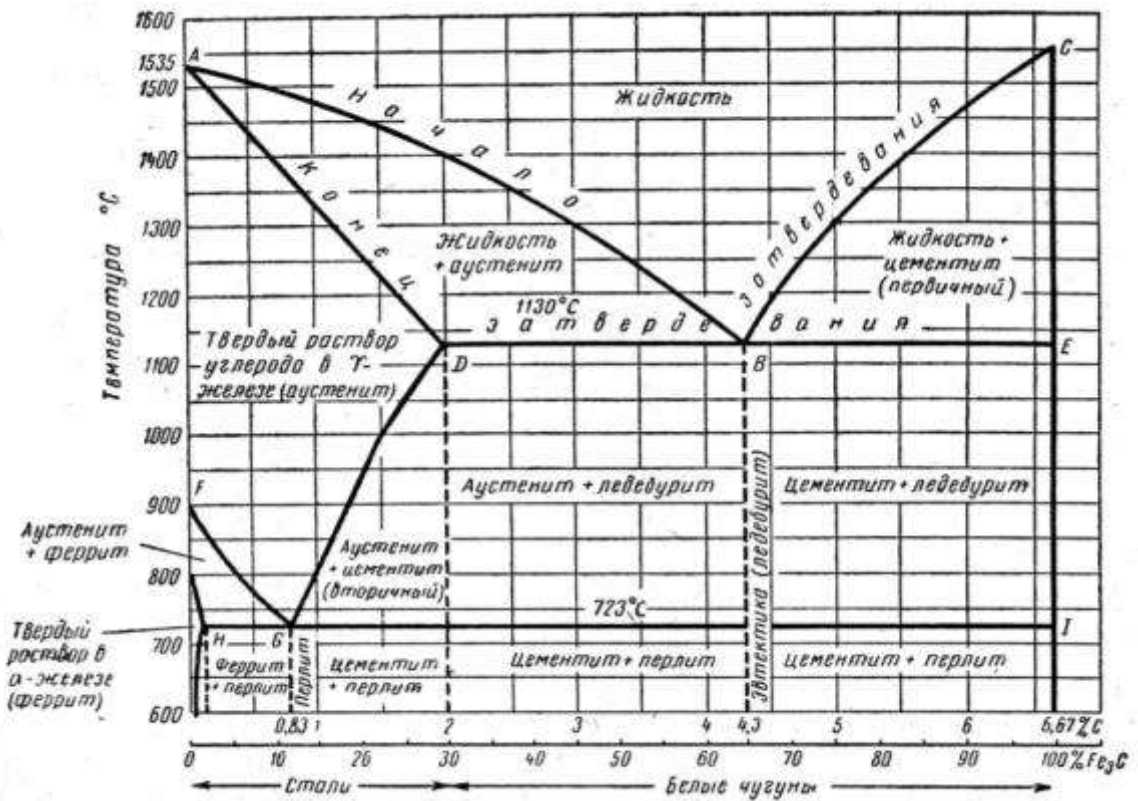


Рис. 13.2 Діаграма стану системи « ферум-карбон»

Ліва частина діаграми (до точки *D*) описує перетворення, що відбуваються у сталях, тобто у сплавах із вмістом карбону до 2,14 %. Права частина – перетворення, що відбуваються в чавунах – сплавах із вмістом карбону від 2,14 до 6,67 %.

Лінії *ABC* та *ADBE* на діаграмі характеризують фазові перетворення в системі. Вище лінії *ABC* (лінії ліквідуса) всі сплави перебувають у рідкому стані; нижче лінії *ADBE* (лінія солідуса) – у твердому стані. Між лініями солідуса та ліквідуса знаходяться двофазні області: при охолодженні розплав нижче лінії *AB* із нього викристалізуються аустеніт, а нижче лінії *BC* – цементит, що називається первинним, так як виділяється із розплав. У точці *B* затвердіває евктична суміш аустеніту і первинного цементиту – ледебурит із вмістом карбону 4,3 %.

Система описується правилом фаз Гібса:

$$C = K - \Phi + 1$$

Де  $C$  – число ступенів свободи,  $K$  – число незалежних компонентів,  $\Phi$  – число фаз.

$\Phi$  – частина термодинамічної системи, обмежена поверхнею розділу, в середині якої всі інтенсивні параметри однакові;

$K$  – найменша кількість індивідуальних хімічних речовин, що здатна забезпечити будь-яку фазу в системі;

$C$  – кількість параметрів, які можна змінювати довільно у межах діаграми без здійснення фазових переходів.

### 13.2 Виробництво чавуну

Виробництво чавуну – це перша станція двохступінчастого процесу переробки залізних руд на сталь. Чавун виготовляють із залізорудної сировини в доменних печах, в яких за рахунок згорання палива створюються високі температури, забезпечуються процеси відновлення оксидів заліза із руди, утворення рідкого чавуну і виділення пустої породи у вигляді шлаків.

*В якості сировини використовують:*

1) залізні руди (підготовлені певним чином – агломерат і окатиші)

$\text{FeS}_2$  – пірит, залізний або сірчаний колчедан;

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнітний залізняк (50-60 % Fe)

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – червоний залізняк (51-66 % Fe)

$\text{FeCO}_3$  – шпатовий залізняк (30-40 % Fe)

Родовища: Кривий Ріг, Керч, Кременчук, Білозірське родовище у Запорізькій області.

2) паливо – кокс, природній газ, коксовий газ, мазут, вугільний пил.

3) флюси – (від. німецького рідина) утворюють з пустою породою легкоплавкий сплав-шлак. У якості флюсів використовують  $\text{CaCO}_3$  (вапняк),  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (доломіт).

4) марганцеві руди –  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ .

5) повітря, збагачене киснем (забезпечує горіння палива і утворення газоподібних відновників).

## Підготовка сировини

I стадія. Подрібнення сировини – здійснюється на шнекових, конусних та валкових дробилках.

II стадія. Збагачення здійснюється шляхом промивки, флотації, гравітації та магнітної сепарації (до 90%).

III стадія. Окускування руди: це процес перетворення залізнорудного матеріалу в пусковий матеріал, що забезпечує вищу продуктивність доменного процесу; здійснюється шляхом агломерації і одержання окатишів.

### Агломерація

*Склад шихти:* руда (40-50%), вапняк-флюси (15-20%), кокс (4-6%), оборотний агломерат (20-30%)

*Суть методу:* часткове відновлення оксидів заліза, поліпшення структури, видалення As, S, SiO<sub>2</sub>.

*Апаратне оформлення процесу:* агломераційна машина (рис.13.3)

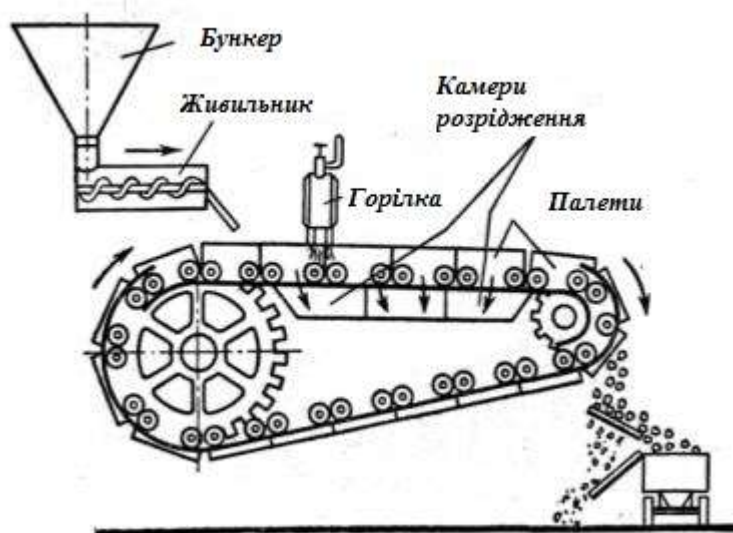


Рис.13.3. Агломераційна машина

### Одержання окатишів

*Склад шихти:* руда, глина, вапняк (флюси), вода.

*Суть методу:* в процесі обпіку окатишів відбувається зміцнення їх до такого стану, при якому вони можуть витримувати без значних руйнувань транспортування, перевантаження і процес доменної плавки.

Апаратне оформлення процесу: гранулятори барабанного адіобатичного типу (рис.13.4)

Для доменної плавки використовують суміш агломерату і апатитів в співвідношенні 2:1.

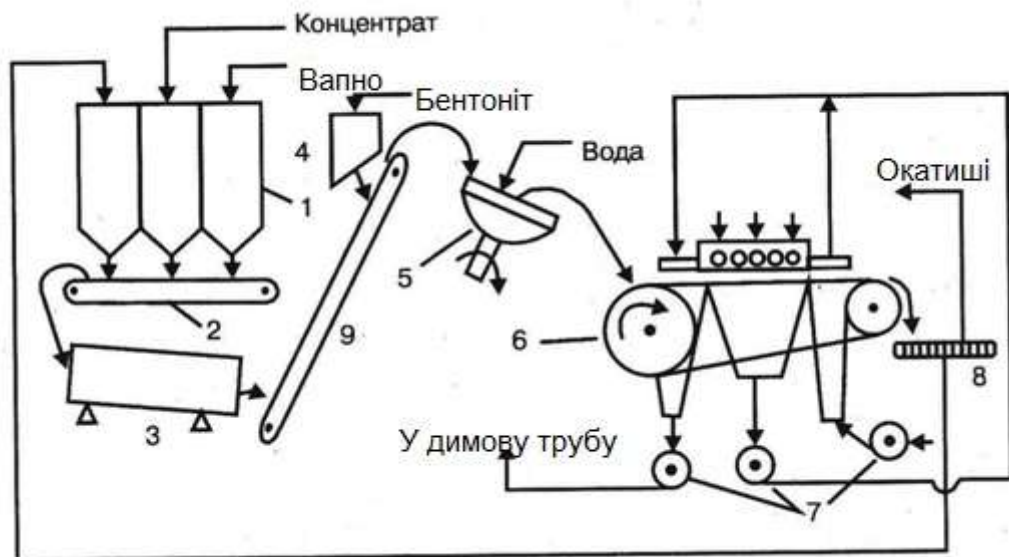


Рис. 13.4. Технологічна схема виготовлення окатишів

1-бункери компонентів шихти; 2- збірник транспортер; 3- змішувальний барабан; 4-бункер дніпродисперсної глини (бентоніту); 5-тарілчастий гранулятор; 6-обпікова машина; 7-вентилятори; 8-грохот; 9-транспортер шихти.

### Будова доменної печі

Процес доменної плавки відбувається в плавильних агрегатах неперервної дії шахтного типу – доменних печах. У них неперервно рухаються назустріч один одному два матеріальних потоки: зверху до низу тверда шихта і знизу догори газуваті відновники, що утворилися в результаті горіння палива і взаємодії продуктів горіння з компонентами шихти.

Профіль плавильного простору печі вибрано в такий спосіб, щоб забезпечити рівномірне плавлення шихти внаслідок згорання коксу, плавлення матеріалів шихти і періодичного випуску чавуну і шлаку, рівномірного розподілу газового потоку по перетину печі і максимально інтенсивного

протікання процесів відновлення руди, утворення і розділення чавуну і шлаку. На рис.13.5 представлено розріз доменної печі, назву зон та розподіл температур за висотою:

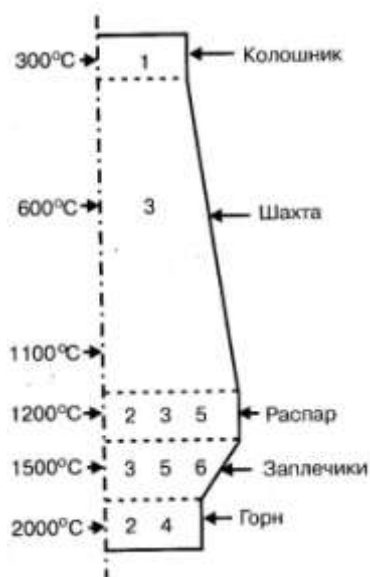
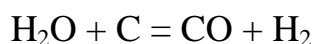
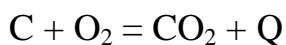


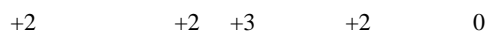
Рис.13.5. Профіль доменної печі

Фізико-хімічні та хімічні процеси, що відбуваються у домні можна звести до кількох груп. Вони наведені нижче, причому їх номери відмічені на схемі печі у тих її зонах, у яких вони відбуваються.

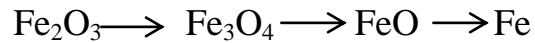
1. *Підготовчі процеси.* Виділення гігроскопічної та гідратної води, летких речовин із твердого палива.
2. *Утворення газоподібних відновників.* Газоподібні відновники утворюються в результаті повного згорання коксу і природного газу за температури 1800-1900°C і наступного відновлення продуктів окиснення при контакті з розпеченим коксом.



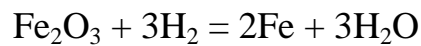
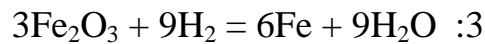
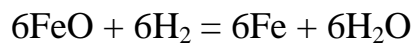
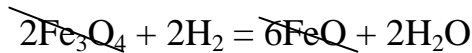
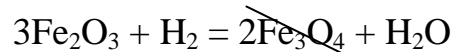
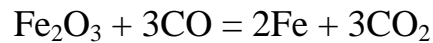
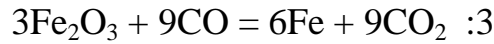
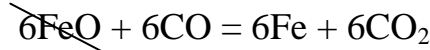
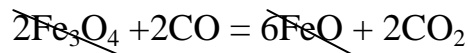
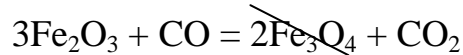
3. *Відновлення оксидів заліза* розпочинається за температури 600°C і протікає ступінчасто від вищих оксидів до нижчих, тобто:



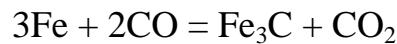
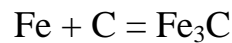




Завершується процес відновлення за температури 1200 С:



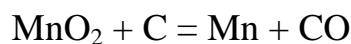
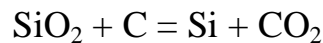
4. *Карбонізація заліза і одержання чавуну* карбонізація губчастого заліза відбувається при його контакті з доменними газами, що містять карбон (II) оксид і розпечений кокс:



В процесі карбонізації заліза температура плавлення заліза знижується з 1539° до 1135° С.

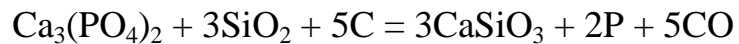
5. *Відновлення домішок*

Кремній і манган відновлюються лише за реакціями прямого відновлення за температури 1150-1300 С.



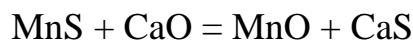
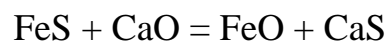
6. *Утворення шлаків:* у доменному процесі одночасно з утворенням чавуну утворюються шлаки у вигляді різноманітних силікатів.
7. *Реакції за участю сульфуру та фосфору:* ці два елементи суттєво погіршують якість чавуну, тому їх вміст у сплаві необхідно обмежити.

Відновлення фосфору відбувається за температури 1100° С за реакцією:

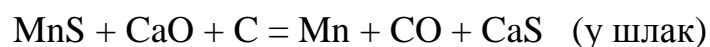
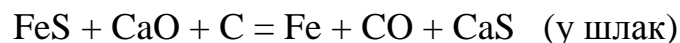


Відновлений фосфор розчиняється в залізі і повністю переходить у чавун. Тому отримати метал із низьким вмістом фосфору можна лише на основі низькофосфористої шихти.

Сульфур у шихті знаходиться у вигляді ферум(II)сульфіду, манган(II)сульфіду, кальцій сульфід. Із них лише кальцій сульфід добре розчиняється у шлаці; тому з метою проведення сульфуру в кальцій сульфід відбувається взаємодія із компонентами флюсів:



Утворені оксиди металів відновлюються коксом до вільних металів, сумарний процес можна передати рівнянням:



Доменна піч працює у неперервному режимі. Подача шихти здійснюється через засипний апарат, що за рахунок почергового опускання малого і великого конуса, забезпечує герметичність роботи домни. Подача повітря, нагрітого до 1000° С і збагаченого діоксигеном до 25%, відбувається через фурменні пристрої, що вмонтовані до кільцевого повітре-проводу, що огортає домну на рівні розпару.

Відведення чавуну, що має густину 7,5 г/см<sup>3</sup> здійснюється через нижню лютку, а шлак, що має густину 2,5 г/см<sup>3</sup>, виводиться з домни через верхню лютку, при цьому шлак виконує важливу функцію – захищає чавун від окиснення діоксигеном, що поступає в домну через фурменні пристрої. Відведення доменних газів відбувається у колошниковій частині печі.

Продукти доменного виробництва випускаються кожні 1,5-4 години, види доменних продуктів наведені на рис. 13.6

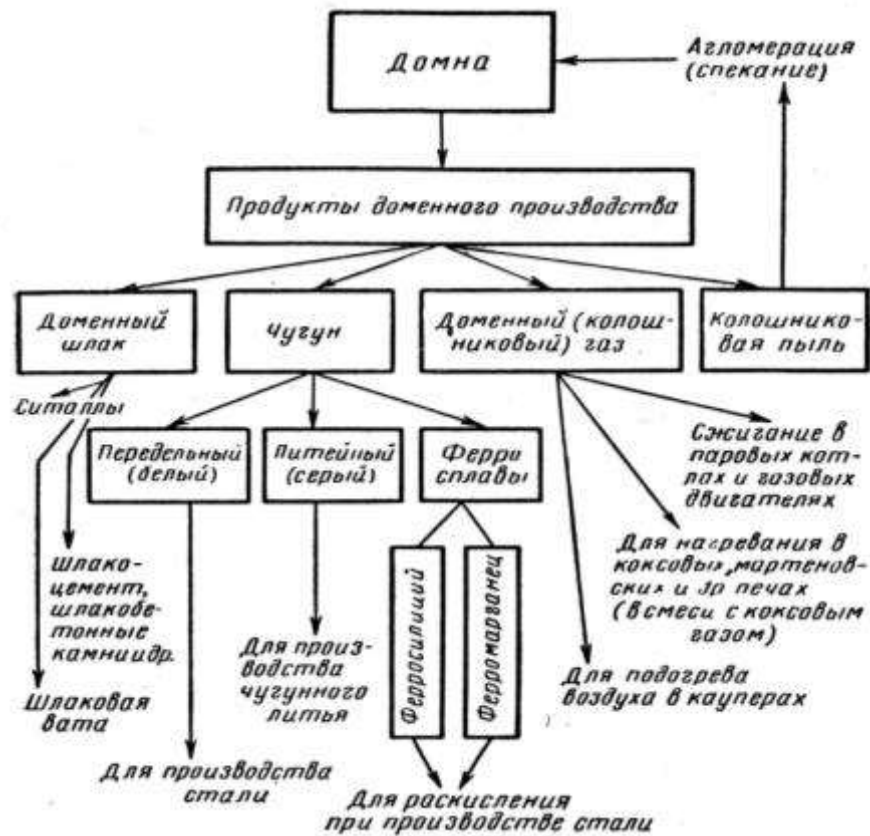


Рис. 13.6. Продукты доменного виробництва:

білий чавун – напівфабрикат для виробництва сталі;

сірий чавун – використовується для виробництва монолітних деталей;

феросплави – використовуються для розкислення сталі;

колошниковий газ – паливо в коксових, мартенівських печах, кауперах, парових котлах.

Каупери – регенератори, апарати неперервної дії, що мають форму циліндра ( $h = 40$  м,  $d = 6-8,5$  м), футеровані вогнетривким матеріалом. За рахунок згорання в кауперних установках доменного газу відбувається нагрівання повітря, що подається в домну. Біля кожної домни як правило почергово функціонує 3-4 кауперних установки, що забезпечують нагрів повітря до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### 13.3 Виробництво сталі

Сталеплавельний процес – другий етап переробки руди на сталь.

Основними способами переробки є киснево-конвекторний метод (понад 60% у світі), електросталеплавильний (біля 25%), мартенівський (біля 20%) способи.

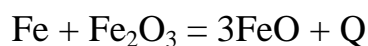
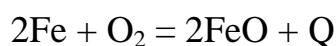
Для поліпшення якості існують два способи вторинної переробки сталі: рафінування (ковшова металургія) і переплав твердих злитків (переплавні процеси).

*Процес переробки чавуну в сталь:* полягає у зменшенні вмісту в ньому С, Si, Mn, а також в повному видаленні Si, P. Це досягається шляхом окиснення цих компонентів до сполук, що переводяться у газуватий або рідкий стан і відділяються у вигляді газів і шлаків.

#### **Хімізм процесу сталеваріння Окиснювальний період**

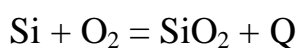
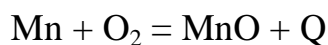
*I стадія: одержання окисних агентів:*

Залізо окиснюється діоксигеном повітря або окалиною, рудою. Спрацьовує закон діючих мас ( $W(\text{Fe}) \approx 100\%$ )



*II стадія: окиснення марганцю і кремнію:*

Починається з моменту подачі діоксигену в апарат; відбувається за рахунок діоксигену розчиненого в металі, а не в шлаці.

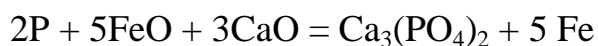


Через 3-5 хв. Процес продовжується за рахунок діоксигену розчиненого у шлаці:



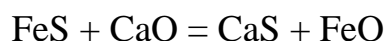
### *III стадія: дефосфоризація*

Фосфор підвищує холодноломність сталі; розчиняючись у залізі в значних кількостях, переходить у нього із чавуну і залізного лому. При продувці конвертора фосфор окиснюється і уже на початку процесу переходить у шлак:



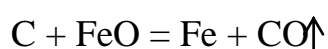
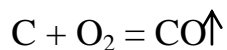
### *IV стадія: десульфуризація*

Сульфур необмежено розчиняється у рідкому і обмежено у твердому залізі, обумовлюючи при цьому червоноломкість виплавленої сталі. Десульфуризація металу відбувається впродовж всієї продувки сталі за рахунок переходу сульфуру із металу в шлак у відповідності до реакції:



### *V стадія: окиснення карбону*

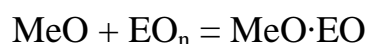
Ця стадія є основною реакцією при плавці сталі, так як знижує вміст карбону до межі, за якою чавун перетворюється у сталь. Окиснення починається з моменту подачі діоксигену до конвертора і відбувається за рахунок діоксигену розчиненого в металі і в шлаці:



Інтенсивний барботаж газу CO крізь розплав металу називають «закипанням» сталі.

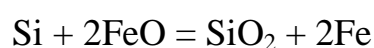
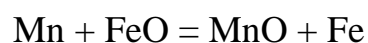
### *VI стадія: утворення шлаків*

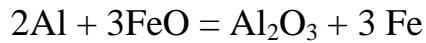
Шлак в процесі плавки утворюється в результаті взаємодії основних, кислотних і амфотерних оксидів у складі металічної шихти:



### **Відновлювальний період**

В киснево-конверторному методі відновлювальний період відокремлений просторово від окиснювального і відбувається в ковші:





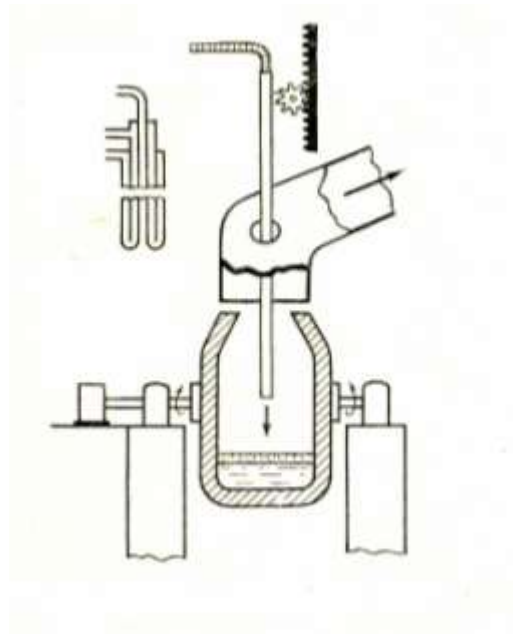
Оксиди, які є продуктами реакції, переходять у шлак.

За звичай процес розкислення сталі поєднується з введенням в неї легуючих добавок в вигляді феросплавів, що містять W, Mo, Cr, Ni, Co.

### Апаратне оформлення процесів сталеваріння

#### Киснево-конверторний метод

Кисневий конвертор – реактор періодичної дії. Це пристрій, що повертається на цапфах у вертикальній площині. Має грушевидну форму з горловиною для заливки чавуну, завалки твердих компонентів шихти і відводу газу. Через горловину до конвертора вводиться фурма для подачі диоксигену і відбувається виливання сталі і шлаків. Зсередини конвертор футерований вогнетривким матеріалом (рис. 13.7)



*Рис. 13. 7. Кисневий конвертор для виплавки сталі:*

*1 – фурма, 2 – механізм підйому фурми, 3 – механізм для повороту конвертора,  
4 – шлак, 5 – метал, 6 – пристрій для охолодження фурми.*

*Переваги методу:* висока продуктивність апарата, низькі капітальні затрати, низька собівартість, бо відсутні затрати на паливо, простота автоматизації, отримання сталі без розчиненого в ній динітрогену, можливість завантаження твердої сировини.

## Виплавка сталі в електропечах

Для виплавки сталі використовуються електропечі періодичної дії двох типів – дугові та індукційні.

Дугова піч (рис. 13.8) складається із металічного зварного корпусу, закріпленого в люльці, що дозволяє нахилити піч, і поворотного склепіння, через яке у плавильний простір печі вводяться електроди. Корпус печі із середини футерований вогнетривким матеріалом ті має жолоб для виливання розплавленого металу та робоче вікно через яке завантажуються вихідні матеріали. Піч оснащена механізмом для нахилу печі.

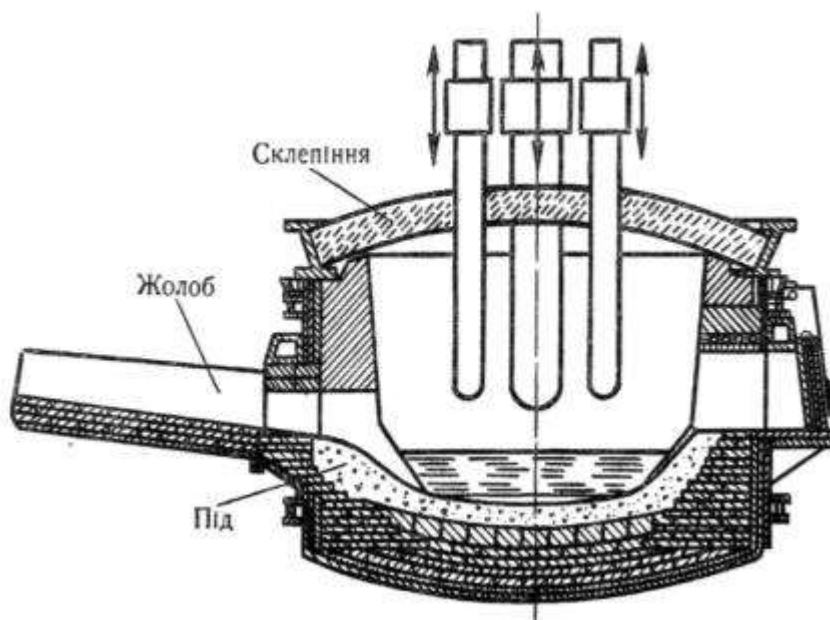
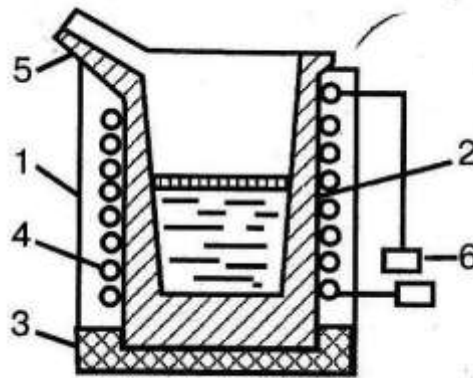


Рис. 13.8. Дугова піч:

1 – склепіння, 2 – електроди, 3 – жолоб, 4 – под, 5 – робоче вікно, 6 – шлак, 7 – метал.

Індукційна піч (рис.13.9) складається із вогнетривкого тигля із зливним носком, що поміщений в індуктор у вигляді соленоїда із мідної трубки, що охолоджується водою. Піч поміщена в металічний кожух, що закритий зверху склепінням. Піч може нахилитися в сторону зливного носика.



*Рис. 13.9. Індукційна піч:*

*1 – кожух, 2 – тигель, 3 – плита, 4 – соленоїд,  
5 – зливний носок, 6 – струмовідводи.*

Переваги методу: швидкий нагрів металу, точне і плавне регулювання температури, низький вміст сірки та фосфору.

Недоліки методу: потребує дорогої електроенергії.

*Особливість методу:* кисневе дуття відсутнє, окиснення йде за рахунок оксидів заліза із лому і окатишів.

### **Виплавка сталі в мартенівських печах**

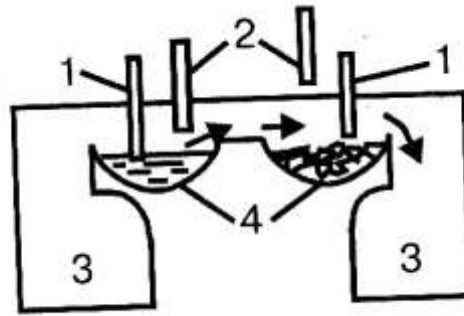
Діючі сучасні мартеновські печі – це крупні сталеплавильні агрегати складної конструкції з великою кількістю різноманітних додаткових пристроїв.

Особливої актуальності набули створені останнім часом двохванні печі (рис. 13.10.). В основу їх дії покладено принцип роботи кисневого конвертора – окиснення карбону і домішок продувкою шихти діоксигеном.

При цьому у двох ванних печах для нагріву шихти використовують частину тепла, що виділяється відходящими газами.

Двохванні печі складаються із двох ван, робочий простір яких спарено між собою загальними склепіннями. Кожна ванна має головку, в якій розміщені фурми для подачі діоксигену і фурми для вдування твердих матеріалів. Ванни сполучені вертикальним каналом із шлаковиком. Коли в одній ванні протікають ендотермічні процеси, в другій ванні іде продувка металу, процес що супроводжується виділенням тепла.





*Рис. 13.10. Двохванна піч:*

*1 – паливно-кисневі фурми, 2 – фурми для твердих матеріалів, 3 – шлаковики, 4 – поди ван*

*Переваги методу: висока потужність, неенергозатратні.*

*Недоліки методу: дорогі, високі капітальні затрати, низька продуктивність роботи печі.*

## РОЗДІЛ 14. КОЛЬОРОВА МЕТАЛУРГІЯ

### 14.1 Виробництво алюмінію

Використання алюмінію в народному господарстві обумовлене його фізичними та хімічними властивостями( табл.. 14.1).

Таблиця 14.1

#### Галузі використання алюмінію

Властивості металу	Галузь використання
Висока електропровідність	Виготовлення дротів для електропередачі
Легкість, міцність	Літако-, машинобудування
Висока хімічна активність	Алюмотермія: $Me_xO_y + Al \rightarrow Al_2O_3 + Me$
Схильність до утворення вибухових сумішей	Виготовлення амоналів
Висока теплопровідність та естетичні якості	Виготовлення фарби для металевих поверхонь

Сировиною для виготовлення алюмінію слугують природні мінерали (табл.14.2)

Таблиця 14.2

#### Сировина виробництва алюмінію

Назва мінералу	Масова частка (%) $Al_2O_3$
Боксити	30-60
Каоліни	40
Нефеліти	30
Алуніти	20

Збагачення природних мінералів здійснюється гідрометалургійним ( лужний метод Байера) та пірометалургійним методами. Вихідним матеріалом для електролітичного одержання алюмінію є чистий глинозем ( $Al_2O_3$ ), що має

високу температуру плавлення – 2053°C. Тому до складу вихідної сировини, окрім глинозему  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10%), вводиться кріоліт  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (90%). Введення кріоліту знижує температуру плавлення до 1100°C, а також оптимізує електропровідність розплаву, покращує змочування аноду.

Розплав має досить багатокомпонентний склад:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ . Проте найнижчою є напруга розкладу на катоді  $\text{Al}^{3+}$  - йонів, а на аноді орто- і мета алюмінат йонів ( $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^{2-}$ )

### *Хімізм процесу*

#### *Первинні процеси*

I стадія: дисоціація електроліту:



II стадія: міграція йонів до електродів:

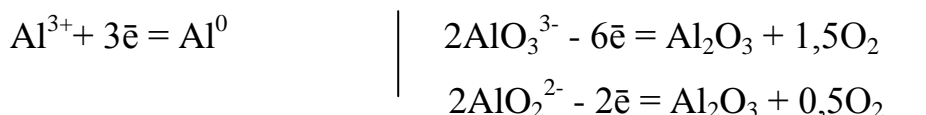
K(-)

$\text{Al}^{3+}$

A(+)

$\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^{2-}$

III стадія: процеси окиснення і відновлення:

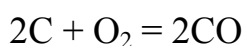
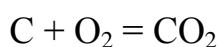


Теоретична напруга розкладу становить  $E_{\text{розкл}} = 1,66 - (-0,47) = 2,13$  (В) Решта компонентів суміші розкладається за напруги понад 4,0 В.

#### *Вторинні процеси*

Вторинні процеси при електролізі кріоліто-глиноземного розплаву протікають як в анодному так і в катодному просторах.

В анодному просторі за температури електролізу відбувається неперервне окиснення вугільних анодів з утворенням суміш карбон (II) та карбон (IV) оксидів:



Адсорбуючись на поверхні анодів, пухирці газу змінюють його природу і підвищують потенціал розряду йонів. Тому практична напруга розкладу на цих електродах значно вище теоретичного значення і складає 4,3 - 4,5 В.

### Апаратурне оформлення процесу

Основним апаратом у процесі електролітичного одержання алюмінію є електролізер (рис. 14.1)

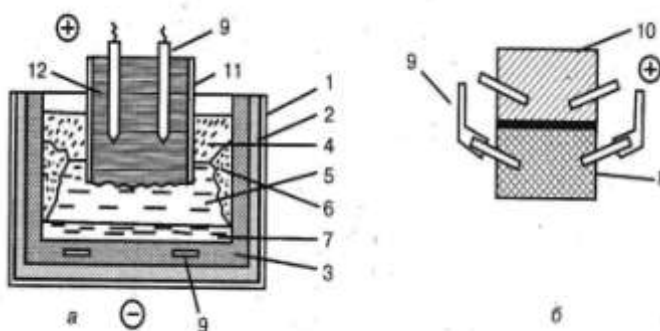


Рис. 14.1 Схема електролізера:

а)-ванна з анодами, що само обпалюються;

б)-блок з попередньо обпаленим анодом;

1 - кожух; 2 - вогнетривка футеровка; 3- футеровка із графітових плит;  
4 - глинозем; 5-шар розплавленого електроліту; 6 - гарнісаж; 7- шар алюмінію;  
8- робочий блок обпаленого анода; 9-струмопроводи; 10 -блок,нарощується; 11  
- кожух анодної маси; 12- анодна маса.

Електролізер складається із катодного і анодного пристрою. Катодний пристрій - це металічний кожух прямокутної форми із вогнетривкою ізоляцією, футерований із середини вугільними блоками. Нижні ( подові) блоки є одночасно і струмопроводами для розплавленого алюмінію, що відіграє роль катода.

Анодний пристрій складається із вугільних анодів, частково занурених у розплавлений електроліт, і запресованих у них струмопроводів. У сучасних електролізерах використовують неперервні аноди двох типів: електроди, що самообпалюються і попередньо обпалені електроди.

Верхній твердий шар електроліту, що називається гарнісажем, утеплює ванну і знижує витрати енергії.

## 14.2. Виробництво міді

Фізичні та хімічні властивості міді визначають галузі застосування металу в народному господарстві ( табл.14.3).

Таблиця 14.3 Галузі використання міді

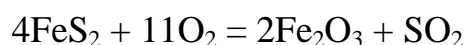
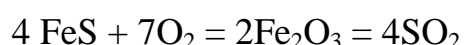
Властивості металу	Галузь використання
Висока електропровідність	Виготовлення дротів для електропередачі
Висока теплопровідність	Виготовлення хімічного обладнання (теплообмінники)
Легко піддається механічній обробці	Виготовлення художніх ті побутових виробів і деталей
Стійкість до дії розбавлених $H_2SO_4$ , $HCl$	Виготовлення різноманітного хімічного обладнання та посуду.

Сировиною для виробництва міді слугує саморідна мідь, мідний колчедан ( халькопірит)  $CuFeS_2$ . Вміст міді в руді становить, як правило, 1-5%, шляхом флотажного збагачення руду переводять у концентрат із вмістом із вмістом 20%  $Cu$ . Концентрат переробляють на мідь двома способами: пірометалургійним та гідрометалургійним.

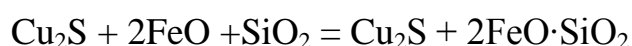
### *Пірометалургійний метод*

Це найбільш поширений метод, використовується для переробки сульфідних руд. Хімізм процесу включає в себе наступні стадії:

I стадія: обпик концентратів з метою перетворення сульфідів феруму в оксиди і максимального збереження  $Cu_2S$ :

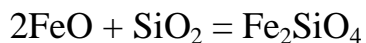
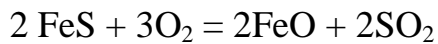


II стадія: плавка на штейн:



III стадія: Продувка штейну:

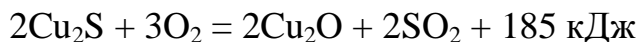
У реактор продувається повітря, відбувається завершальний етап шлакоутворення:



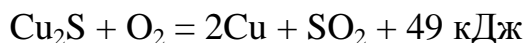
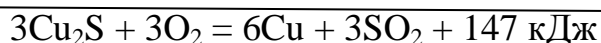
шлак

В реакторі після продувки повітря залишається лише купрум(I)сульфід  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

IV стадія: продувка купрум(I) сульфїду повітрям:



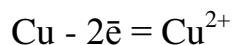
+



V стадія: рафінування міді:

Очистка міді відбувається двома способами: вогнева очистка та електролітичне рафінування міді.

Вогнева очистка передбачає доокиснення і видалення сторонніх домішок із чорнової міді. У разі проведення електролітичного рафінування міді, чорновий зразок виконує функцію анода і розчиняється за схемою:

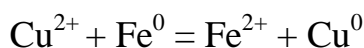


На мідному катоді відбувається процес відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  до вільного металу:  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^0$

Пірометалургійний метод одержання міді передбачає використання апаратів двох типів — печей відбивання та ватержакетних печей, що належать до апаратів шахтного типу, мають кожух, в який подається вода для охолодження.

### *Гідрометалургійний метод*

Суть методу полягає у вилученні міді із руди різноманітними розчинниками( розбавленою нітратною кислотою  $\text{HNO}_3$ , ферум (II) сульфатом  $\text{FeSO}_4$ , ферум(II) хлоридом  $\text{FeCl}_2$ , амоніаком, амоній карбонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) із наступним видаленням металу із розчину шляхом електролізу або безпосереднім витісненням його ферумом у вигляді цементної міді:



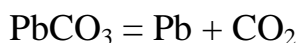
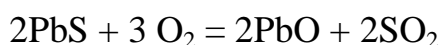
### **14.3 Виробництво свинцю**

Свинець – метал, що має високу питому вагу ( $\rho=11,3 \text{ г/см}^3$ ), погану електро- і теплопровідність, низьку температуру плавлення, є м'яким і легко обробляється. З огляду на це, в народному господарстві використовується для виготовлення хімічної апаратури, електротехнічних кабелів, акумуляторів, для захисту від радіоактивного випромінення, виготовлення електротехнічних запобіжників та підшипників.

Сировиною для виготовлення свинцю слугують руди: галеніт або свинцевий ( $\text{PbS}$ ) та церусит або біла свинцева руда ( $\text{PbCO}_3$ ).

В наш час свинець одержують головним чином обпіково-відновлювальною плавкою:

I стадія: обпик руди

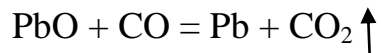
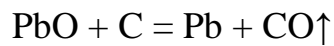


Процес іде вже за температурою  $400^\circ\text{C}$ , але для прискорення швидкості реакції та запобігання утворенню плюмбум(II) сульфату  $\text{PbSO}_4$  температуру збільшують до  $700^\circ\text{C}$ , стежачи, щоб шихта не спікалася.

Процес обпіку відбувається в механічних поличних печах ( $700^\circ\text{C}$ ) або в агломераційних машинах ( $1000^\circ\text{C}$ ).

II стадія: відновлення плюмбум (II) оксиду

Процес відбувається прямим і непрямим методом, в якості відновника і теплоносія використовується кокс також для здійснення процесу необхідні флюси і пісок:



III стадія: очистка чорного свинцю

Отриманий в процесі відновлення продукт носить назву **верхблейн**, містить 92-99% свинцю та домішки благородних металів, а також Cu, Zn, Sb, As, Bi. Тому метою очистки чорного свинцю є вилучення благородних металів та очистка свинцю від домішок. Процес здійснюється двома способами: пірометалургійним (90%) та електролітичним (10%). Останній спосіб не набув широкого використання в силу високої вартості та у зв'язку з виділенням токсичної речовини гідроген фториду HF, що згубно діє на довкілля.

#### 14.4 Виробництво цинку

Цинк використовується в техніці для виготовлення різноманітних сплавів. Це, насамперед, латунь, олов'яна бронза, мельхіор. Висока хімічна активність металу обумовлює його широке використання в якості протекторного захисту при нанесенні електролітичного покриття із цинку на залізні вироби. Цинк оксид використовуються для виготовлення білила та як наповнювач при виготовленні гуми.

Сировиною для виробництва цинку слугують цинкові концентрати, що одержуються при збагаченні поліметалічних руд, в яких цинк міститься у вигляді цинк сульфід  $\text{ZnS}$ , масова частка, як правило, не перевищує десятої частки відсотка.

З огляду на це, варто зауважити, що біля м. Черкаси знаходиться техногенне родовище цинку, яке утворилося у результаті накопичення шламів очисних споруд ВАТ «Черкаське хімволокно». Цинк сульфат, що використовувався для стабілізації віскозної нитки, після хімічної обробки стічних вод гашеним вапном переходить у нерозчинний цинк гідроксосульфат  $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$  і осідає на дні очисних споруд. Вміст цинку у шлакових відвалах складає 6-10%.

*Процес виробництва цинку включає наступні стадії:*



*I стадія:* обпik концентрату.

У разі реалізації пірометалургійного способу хімізм процесу можна представити наступним рівнянням:



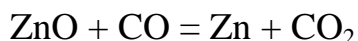
Гідрометалургійний спосіб передбачає перебіг процесу за іншим варіантом:



Обпik цинкових концентратів здійснюється у багатоподових печах, агломераційних машинах, печах «киплячого» шару.

*II стадія:* відновлення цинк оксиду.

У разі пірометалургійного способу відновлення обпалений продукт цинк оксид змішується з вуглицем (антрацитом) і нагрівається у ретортних печах за температури 1200-1300°C при цьому відбувається непряме відновлення цинк оксиду:



Цинк, що утворився за умови високої температури, відганяється із ретортної печі і конденсується при охолодженні.

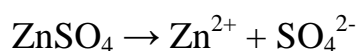
У разі використання гідрометалургійного способу обпалений цинковий концентрат  $\text{ZnSO}_4$  підлягає двостадійній обробці розчинами сульфатної кислоти:

I стадія: 4%- розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T=40-50°C

II стадія: 10-12% - розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T=80°C

Далі розчин концентрату підлягає електролізу:

I стадія: дисоціація електроліту



II стадія: міграція йонів до електродів:

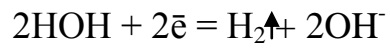
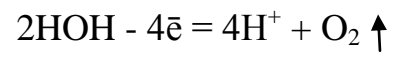
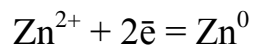
K(-), Al

A(+), Pb-Ag сплав

$\text{Zn}^{2+}$ , НОН

$\text{SO}_4^{2-}$ , НОН

III стадія: Процес окиснення-відновлення:



На катоді осаджується цинк металічний, виділяється дигідроген, в анодному просторі виділяється диоксиген.

## РОЗДІЛ 15. ПЕРЕРОБКА ПАЛИВА

### Класифікація палив

#### За типом реакції:

- ядерні (енергія виділяється в результаті поділу ядер важких атомів);
- хімічні (енергія виділяється в результаті екзотермічних окисно-відновних реакцій);

#### За походженням:

- природні (вугілля, нафта, природний газ, торф);
- штучні або синтетичні (кокс, моторне паливо, бензин, дизельне паливо).

#### За агрегатним станом:

- тверді;
- рідкі;
- газуваті.

### 15.1. Переробка рідкого палива (нафти)

Нафта – масляниста рідина від темно-коричневого до темно-бурого кольору. Густина нафти  $0,8-0,9 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{тв.}} = -20 \div 20^\circ\text{C}$ . Вязка.

**Елементний склад:** С – 84% – 87%; Н – 12 – 14%; S – 0,1 – 0,5%; О і N до 1%.

**Склад нафти:** вуглеводні складу  $C_5 - C_{25}$ , ароматика, поліциклічні нафтени, конденсовані багатоядерні сполуки. **Нафта (перс.)** – та що витікає, просочується.

#### Нафтопродукти

##### 1. Моторні палива:

- карбюраторні (для поршневих двигунів з запаленням від електроіскри).
- дизельні (для поршневих двигунів з запаленням від стиснення).

##### 2. Котельні палива (для топок парових котлів, генераторних установок).

##### 3. Реактивні палива (для авіаційних реактивних і газотурбінних двигунів).

##### 4. Мастильні матеріали (для змащування деталей, що труться).

##### 5. Консистентні змазки (для зменшення тертя, боротьби з корозією).

## 6. Продукти для нафтохімічного синтезу (мазут).

Мірою детонаційної стійкості (здатності згорати без поштовхів) для карбюраторних двигунів є октанове, а для дизельних цетанове число.

**Октанове число** – умовна одиниця виміру детонаційної стійкості, чисельно рівна вмісту в об'ємних відсотках **ізооктану (2,2-4-триметилпентану)** в суміші з **n-гептаном**, що детонує при тому ж ступені стиснення в циліндрі карбюраторного двигуна, що й паливо.

**Цетановим числом** називається умовна одиниця виміру детонаційної стійкості, чисельно рівна вмісту в об'ємних відсотках **цетану (гексадекану)** в суміші з  **$\alpha$ -метилнафталіном**, яка детонує при тому ж ступені стиснення в циліндрі дизеля, що й пальне.

### **Загальна схема переробки нафти**

Переробка нафти складається з процесів **первинної і вторинної** переробки.

Попередньо проводиться видалення механічних домішок, розчинених солей, води.

**Первинна переробка нафти** полягає в розділенні на окремі фракції (дистиляти), кожна з яких є сумішшю вуглеводнів. Первинна переробка – фізичний процес, який не змінює хімічної природи і будови компонентів, що містяться в нафті. Найважливіший спосіб первинної переробки – пряма гонка нафти.

**Вторинна переробка** передбачає різноманітні процеси переробки нафтопродуктів, що одержані методом прямої гонки нафти. Ці процеси супроводжуються деструктивними перетвореннями вуглеводнів, що містяться в нафтопродуктах, значна частина з них є хімічними. Вони підрозділяються:

а) за призначенням на:

- процеси, що проводяться з метою збільшення виходу легкокиплячих фракцій (крекінг);
- процеси, що здійснюються з метою зміни вуглеводневого складу сировини (риформінг);

- процеси синтезу індивідуальних вуглеводнів (алкірування);
- процеси виділення із нафтопродуктів домішок (гідроочистка);

б) за умовами протікання на:

- термічні (високі температури і тиски);
- каталітичні (високі температури і каталізатори).

в) за станом сировини, що переробляються на:

- процеси в рідкій фазі;
- процеси в паровій фазі.

### **Первинна перегонка нафти**

Первинна перегонка нафти (пряма гонка) – процес переробки нафти, що оснований на розділенні суміші вуглеводнів методом фракційної розгонки (ректифікації) на “окремі дистиляти (фракції)” з певним інтервалом температур кипіння.

В залежності від глибини переробки нафти установки прямої гонки поділяються на:

- одноступінчасті, такі що працюють за умови атмосферного тиску;
- двохступінчасті (атмосферно-вакуумні), такі в яких один ступінь працює за атмосферного тиску, а другий – за залишкового тиску 5-8 кПа.

Основними апаратами в цих процеси є трубчасті печі і ректифікаційні колони (рис.15.1). В трубчастих печах нафта і мазут проходять по трубах, що розміщені в середині печі і нагріваються за рахунок теплоти спалювання рідкого або газуватого пального. Піч складається із двох камер: радіаційної, де теплота передається випромінюванням і конвекційної, в якій розміщені труби, що обігріваються димовими газами.

Із багаточисельних конструкцій ректифікаційних колон головним чином використовуються барботажні колпачкові колони тарілчастого тиску. Вони містять від 30 до 60 тарілок прямої дії з рухливими ковпачками.

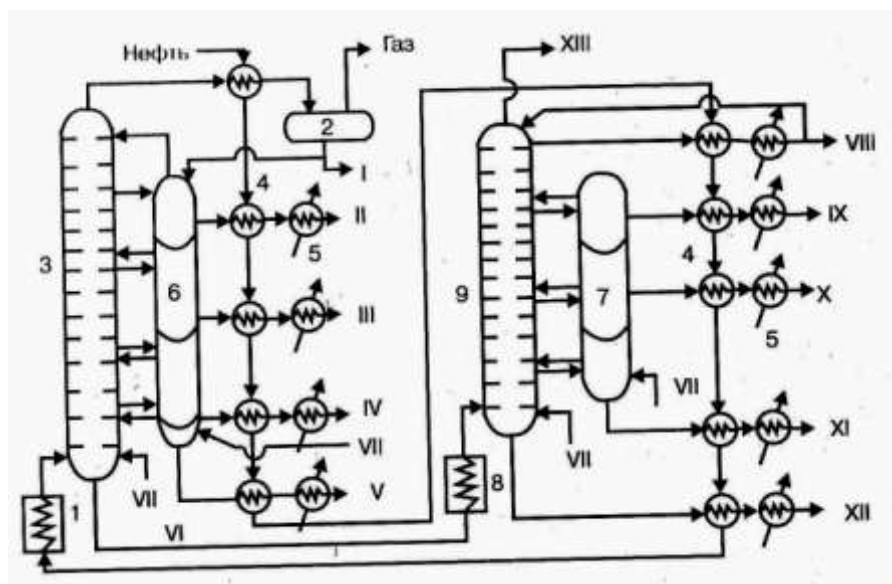


Рис. 15.1. Технологічна схема установки АВТ:

1 – трубчаста піч підігріву нафти; 2 – сепаратор газу; 3 – ректифікаційна колона атмосферного тиску; 4 – теплообмінники-конденсатори; 5 – холодильники; 6,7 – відпарні колони; 8 – трубчаста піч підігріву мазуту; 9 – вакуумна ректифікаційна колона.

1. – бензин ( $160^{\circ}\text{C}$ )
2. – лігроїн ( $180^{\circ}\text{C}$ )
3. – гас ( $200^{\circ}\text{C}$ )
4. – дизельне паливо ( $300^{\circ}\text{C}$ )
5. – газойль ( $350^{\circ}\text{C}$ )
6. – мазут (вище  $350^{\circ}\text{C}$ )
7. – пара
8. – веретенне масло ( $240^{\circ}\text{C}$ )
9. – машинне масло ( $280^{\circ}\text{C}$ )
10. – легке циліндрове масло ( $320^{\circ}\text{C}$ )
11. – важке циліндрове масло ( $360^{\circ}\text{C}$ )
12. – гудрон (вище  $370^{\circ}\text{C}$ )

### Крекінг нафтопродуктів

**Крекінг** – вторинний процес переробки нафтопродуктів, що проводиться з метою збільшення виходу бензину.

**Сировина** – важкі нафтові продукти.

Кінцеві продукти – бензин, бензен, толуол, ксилол, нафталінове масло.

**Домінуючими** є первинні процеси, тобто розрив довгого вуглеводневого ланцюга.

Крекінг нафтопродуктів може бути термічним і каталітичним. Термічний крекінг проводиться за температури від 420 ° до 550 °C і тиску до 5 Мпа.

**Термічний крекінг** використовується для одержання обмеженого числа продуктів: котельне пальне із гудрону (висбрекінг), високоароматизованої сировини, сировини для технічного вуглецю (сажі),  $\alpha$ -олефінів для виробництва мийних речовин.

Для одержання світлих нафтопродуктів, в тому числі і бензину, використовується переважно метод **каталітичного крекінгу**. Метод має ряд переваг перед термічним:

- висока швидкість перетворення вуглеводнів;
- збільшення виходу товарних продуктів;
- метод більш керований, є можливість цільового одержання продуктів;
- можливість використовувати сировину з великим вмістом сірки.

### **Каталітичний риформінг нафтопродуктів**

**Риформінг** – вторинний процес переробки нафтопродуктів, що проводиться з метою одержання індивідуальних ароматичних вуглеводнів, водню і бензину з підвищеним вмістом ароматичних вуглеводнів. Процес риформінгу здійснюється в присутності каталізаторів.

Найважливішими реакціями риформінгу є наступні:

1. Дегідроциклізація і ізомеризація алканів:
2. Розширення циклу і дегідрування п'ятичленних нафтенів:
3. Циклодегідрування алкенів:
4. Деалкірування і дегідроконденсація ароматичних вуглеводнів:

В залежності від природи каталізатора розрізняють наступні різновидності процесу риформінгу:

- платформінг (каталізатор платина);

- реніформінг (каталізатор реній);
- риформінг на молібденовому каталізаторі.

## 15.2 Переробка твердого палива

Тверде паливо, що використовується як джерело енергії та сировина для хімічного виробництва, підрозділяється на паливо природного походження та на штучні палива (синтетичні).

До природних палив відносяться торф, буре і кам'яне вугілля, антрацити, горючі сланці. До штучних – кам'яновугільний, торф'яний, нафтовий кокс, а також брикети та вугільний пил, що одержуються шляхом механічної переробки твердого палива.

Всі методи перобки твердого вугілля основані на гетерогенних, переважно механічних процесах, що протікають в багатофазній системі за високої температури. За цих умов матеріал вугілля суттєво змінюється, утворюються нові тверді, рідкі, газуваті продукти. За призначенням та умовами процеси пірогенетичної переробки твердого палива розділяються на три типи:

- піроліз;
- газифікації;
- гідрування.

**Піролізом або сухою перегонкою** називається процес нагрівання твердого палива без доступу повітря з метою одержання із нього твердих, рідких і газуватих продуктів різного призначення.

В залежності від умов процесу розрізняють **низькотемпературний піроліз (напівкоксування) і високотемпературний піроліз (коксування)**.

**Напівкоксування** проводять за температури 500–580 °С з метою одержання штучного рідкого і газуватого палива транспортабельного і більш цінного, ніж вихідне паливо.

**Сировина** процесу напівкоксування: низькосортне кам'яне вугілля з високим вмістом золи, буре вугілля та горючі сланці.

**Продукти:**



- горючий газ, що використовується в якості палива з високою тепловою згорання та сировини для органічних синтезів;
- смола, що слугує джерелом для одержання моторних палив, розчинників і мономерів;
- напівкокс – використовується як місцеве паливо, добавка до шихти для коксування.

Апаратне оформлення процесу напівкоксування представлено на рис.15.2

**Коксування** – складний двохфазний ендотермічний процес, в якому протікає термофізичне перетворення сировини, що коксується і хімічні реакції за участю компонентів її органічної частини.

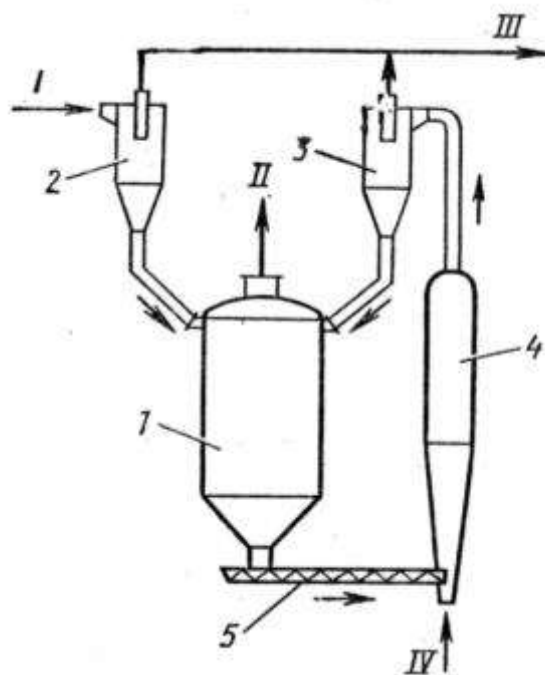


Рис.15.2 Схема напівкоксування подрібненого палива з твердим теплоносієм:

*I – камера напівкоксування з рухомих теплоносієм; 2,3 – циклони; 4 – топка аерофонтанного тиску; 5 – шнек.*

*I – подача подрібненого палива;*

*II – продукти напівкоксування (парогазова суміш) на переробку;*

*III – димові гази з пилом у топку парового котла;*

*IV – повітряне дуття.*

**Коксування** проводять в коксових печах, що в цілому працюють в неперервному режимі, проте кожна окрема секція є реактором перервної дії, нагрів якого здійснюється непрямым шляхом.

Хімічні перетворення при коксуванні можуть бути зведені до реакцій двох типів: первинних і вторинних. До первинних реакцій, що протікають в шихті при її нагріванні, відносяться:

- реакції деструкції складних молекул;
- реакції фенолізації;
- реакції карбонізації органічної частини вугілля;
- реакції відщеплення атомів водню і метоксильних  $\text{OCH}_3$  груп.

До вторинних реакцій, що відбуваються при контакті первинного газу і первинної смоли з нагрітими стінками печі, відносяться:

- реакції крекінгу алканів:
- реакції полімеризації алканів:
- реакції дегідрогенізації нафтенів:
- реакції конденсації ароматичних вуглеводнів:
- реакції утворення карбенів з наступним перетворенням їх в напівкокс і кокс.

Процес коксування здійснюється в коксових печах – реакторах, що діють в цілому неперервно, проте кожна окремо взята секція працює в перервному режимі.

Сучасна коксова піч (рис.15.3) складна теплотермічна споруда, що складається із:

- камери для завантаження шихти;
- перестінків для нагрівання;
- системи газороздільчих і повітряпровідних каналів;
- регенераторів для підогріву газуватого палива;
- системи відводу летких продуктів.

Коксова піч за конфігурацією представляє собою паралелепіпед, кожна окрема піч має довжину 14-16 м, висоту 5-7 м, ширина – визначається товщиною шару шихти, що коксується ( $\approx 0,5$  м).

Верхнє перекриття камери має завантажувальні отвори для подачі шихти і отвори для відводу летких продуктів коксування (прямий коксовий газ). З торців камера закривається дверима, які знімаються після закінчення коксування для вивантаження готового коксу із камери за допомогою коксовиштовхувачів.

Батарея коксових печей обслуговується єдиним комплексом механізмів для завантаження шихти і вивантаження готового коксу, в яких входять **вуглезавантажувальний вагон, коксовиштовхувач, машина для підняття дверей, коксогасільний вагон.**

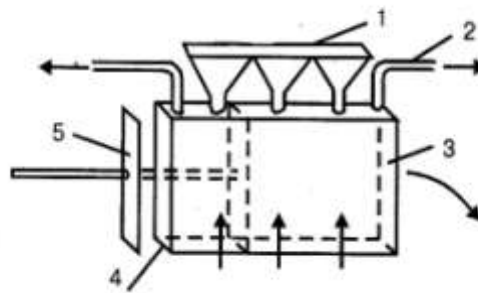


Рис. 15.3. Схема коксової печі:

1 – бункери для завантаження шихти; 2 – стояк для відводу летких продуктів;  
3 – передні двері; 4 – задні двері; 5 – коксовиштовхувач.

Процес коксування складається із наступних стадій:

1. Завантаження шихти.
2. Коксування – період коксування з додавкою часу на операції завантаження і вивантаження коксу, називається оборотом печі.
3. Вивантаження коксу (видача “коксового пирога”). При періоді коксування 13–16 год і числі печей в коксовій батареї 68–78, видача коксу здійснюється кожні 10–12хв.
4. Гасіння коксу.

Кокс має температуру  $950^{\circ}\text{C}$  –  $1100^{\circ}\text{C}$ . Щоб запобігти його горінню на повітрі і забезпечити можливість транспортування до складу і збереження, його охолоджують до  $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$ .

Існує два способи гасіння:

мокрый – витрати води  $4\text{--}5\text{ м}^3/\text{т}$  коксу, недоліком методу є відсутність можливості утилізації теплоти;

при сухому гасінні розпечений кокс охолоджується інертними газами, теплота яких потім утилізується в котлі–утилізаторі. В якості інертних газів використовують топочні газы ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ).

Переваги “сухого методу” гасіння:

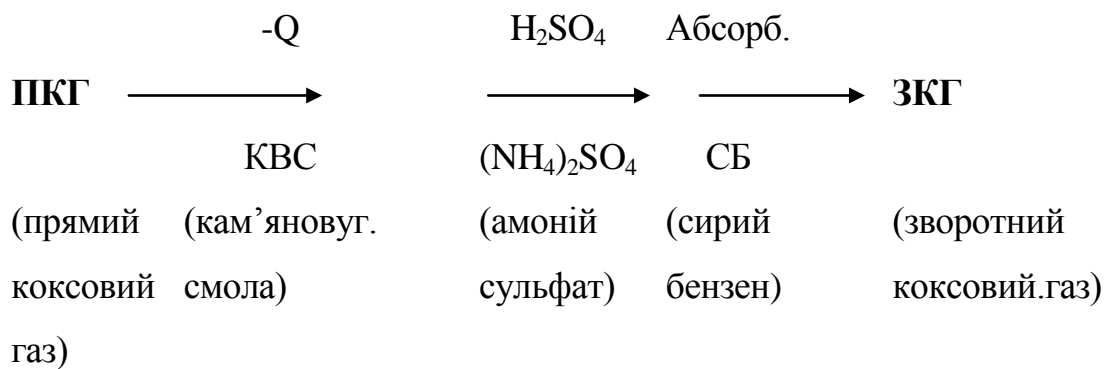
- відсутність викидів пари і стічних вод;
- одержання коксу з мінімальною вологістю;
- утилізація теплоти коксу.

Леткі продукти, що виділяються при коксуванні утворюють прямий коксовий газ (ПКГ), що складає 15% від маси шихти.

Склад ПКГ:

- пірогенетична вода;
- висококиплячі багатоядерні і гетероциклічні сполуки, – кам’яновугільна смола (КВС);
- ароматичні вуглеводні (бензен);
- нафталін;
- амоніак;
- сполуки ціану;
- сірчисті сполуки, а також газы, що після їх відокремлення утворюють зворотний коксовий газ (ЗКГ);
- водень;
- метан;
- карбон(II) і карбон(IV) оксиди.

В цеху поглинанням і розділенням із ПКГ вилучаються наступні суміші:



### Гідрування твердого палива

Гідрування (гідрогенізація) твердого палива – це процес перетворення органічної частини палива в різні продукти, збагачені воднем і такі, що використовуються як рідке паливо.

Гідрування твердого палива – це деструктивний каталітичний процес, що відбувається за температури 400 – 500 °С і тиску дигідрогену 20 – 70 МПа. За цих умов відбувається розрив міжмолекулярних і міжатомних зв'язків та наступні реакції:

- деструкція і деполімеризація ВМ структур вугілля;
- гідрування алкенів;
- деструкція вищих алканів, з наступною гідрогенізацією утворених алкенів;
- гідрування конденсованих ароматичних сполук;
- розкриття п'ятичленних циклів і тощо.

### Газифікація твердого палива

Газифікацією твердого палива називають процес перетворення органічної частини палива в горючі гази шляхом дії на нього окисників, є одним із методів удосконалення переробки екологічно “брудного” палива. Ці гази використовуються як штучне газувате паливо або як сировину (синтез-газ, газ-відновник) для низки хімічних, нафтохімічних, металургійних виробництв.

Газифікується практично всі види твердого палива (кам'яне та деревне вугілля, торф, напівкокс). Для газифікації твердого палива як реагента застосовують повітря, водяну пару, суміш водяної пари з повітрям або діоксигеном.

Газифікацію твердих палив здійснюють у реакторах, які називаються генераторами. Конструктивно вони схожі на печі шахтного типу або печі «киплячого» шару.

### 15.3 Переробка газів

Газувате паливо використовується в якості джерела енергії і сировини для хімічної промисловості.

Використання газуватого палива:

- промисловість – 55%;
- ТЕЦ – 26%;
- побутові потреби – 15%;
- інші галузі народного господарства – 4%

Зараз 90% чавуну і сталі виробляється на газуватому паливі, а також 65% цементу, 85% міндобрив.

Переваги газуватого палива:

- утворює гомогенні системи з діоксигеном повітря;
- легко займається;
- можливість попереднього нагріву;
- відсутність шлаків і попелу;
- простота конструкцій топок;
- малий вміст  $SO_2$  (екологічно чистий газ);
- зручність і дешевизна транспортування.

Енергетична цінність газів коливається в межах від 3600 – 3800 кДж/м<sup>3</sup> до 16500 – 46000 кДж/м<sup>3</sup>.

В разі використання газу в якості хімічної сировини **розділення** компонентів здійснюється наступними методами:

1. **Низькотемпературна конденсація**, при якій газ в результаті охолодження перетворюється на двофазну систему, механічно потім розділяється на рідину і газ. В якості хладагентів використовують воду, рідкий амоніак, стиснені етан і пропан.

2. **Абсорбція**, при якій окремі компоненти газу вилучаються із нього при охолодженні рідкими вуглеводнями з наступною десорбцією одержаних розчинів у відпарній колоні – десорбері. Процеси дисорбції активізуються при підвищенні температури і зниженні тиску. В якості абсорбента використовують бензин.

3. **Низькотемпературну ректифікацію**, при якій попередньо охолоджений газ в суміші з утвореним при цьому конденсатом розподіляється під тиском у ректифікаційній колоні.

**Переробка** газуватого природного палива складається з допоміжних і основних технологічних процесів. Загальну схему переробки природних газів наведено на рис. 15.4.

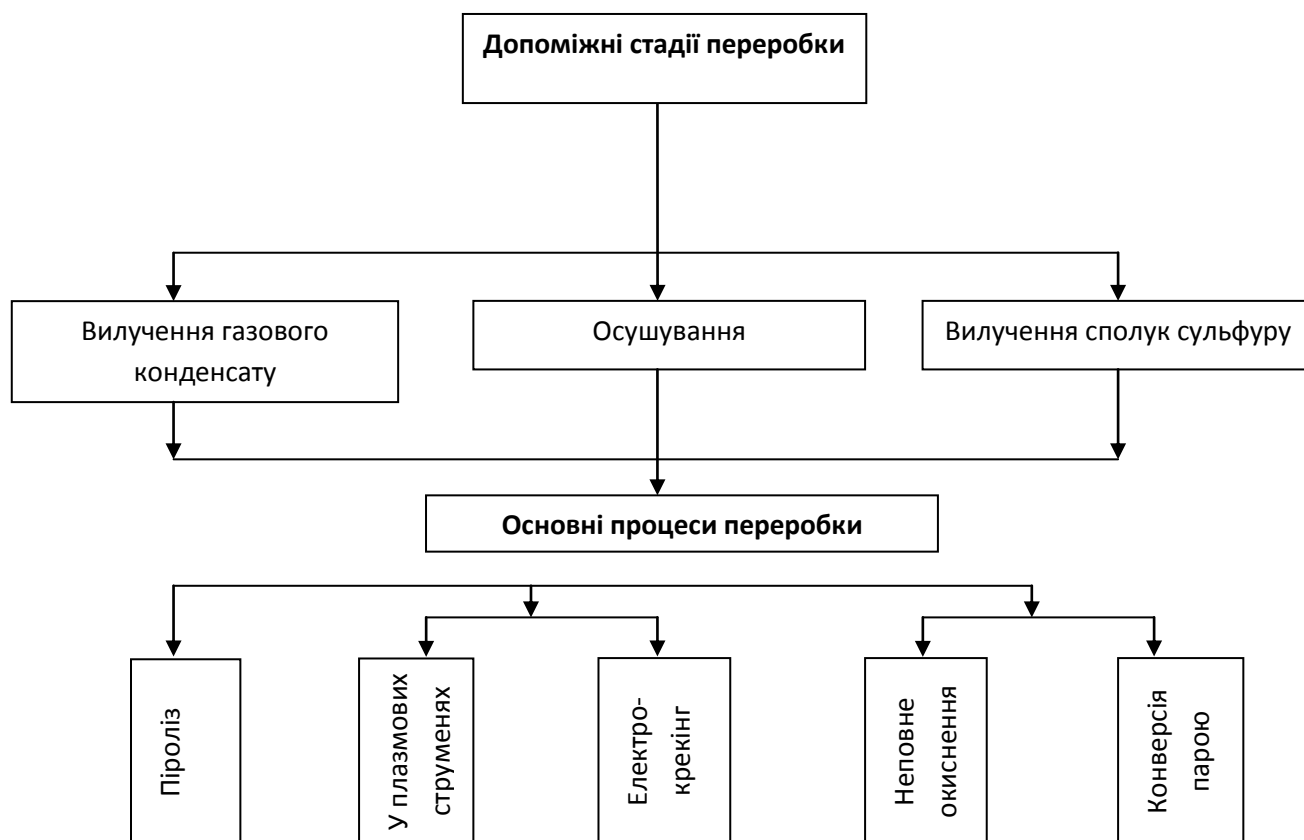


Рис. 15.4. Схема процесів переробки природних газів

Коротко зупинимося на піролізі вуглеводнів у плазмових струменях. Цей метод є різновидом електродугового, але здійснюється у струмені

низькотемпературної плазми, яка відіграє роль високотемпературного носія. Спочатку газ-носій (аргон, дигідроген, природний газ) проходить через плазмотрон в якому генерується плазма. У цю плазму тангенційно вводиться природний газ як сировина і відбуваються дуже швидкі процеси піролізу вуглеводнів, унаслідок яких отримують ацетен, етен або їх суміші.



## РОЗДІЛ 16. ПРОМИСЛОВИЙ ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ

Речовини, які одержуються шляхом органічного синтезу є основою для виробництва високомолекулярних сполук (хімічних волокон, пластмас, синтетичних каучуків), а також синтетичних барвників, пестицидів, мийних засобів тощо.

До середини XIX століття органічні речовини у незначних кількостях добували переробкою природної рослинної та тваринної сировини (цукор, барвники, оцтова кислота, деревний та етиловий спирт).

Зараз в якості сировини слугують карбонвмісні речовини (нафта, газ, коксовий та генераторний газ, торф, вугілля, сланці).

Бурхливий розвиток промислового органічного синтезу у другій половині XIX століття обумовлений переходом до капіталістичного способу виробництва та значними здобутками в галузі природничих наук, зокрема в органічній хімії (Зінін, Бутлеров, Фішер, Байєр, Марковніков, Кучеров)

Органічний синтез поділяється на два види: основний та тонкий. Продуктами основного синтезу є прості за будовою речовини (спирти, альдегіди, кислоти), які виробляються як правило у *багатотонажних* кількостях.

Продукцією тонкого синтезу є складні за будовою речовини, що виробляються у незначних кількостях (індикатори, каталізатори, фармацевтичні засоби тощо). Продукти органічного синтезу мають суттєві переваги у порівнянні з натуральними. Так, барвники мають значно багатший спектр кольорів та більшу стійкість; синтетичні волокна – міцніші, не дають *усадки*; гумові вироби здатні зберігати еластичність у широкому температурному інтервалі (від  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$ ).

### 16.1. Синтез метилового спирту (метанолу)

Метанол широко використовується хімічною промисловістю, оскільки служить сировиною для одержання формальдегіду, з якого, в

свою чергу, виробляють пластмаси. Метанол використовують також у виробництві метилового ефіру акрилової кислоти, метиламіну, барвників, лаків та інших цінних органічних продуктів. Окрім того, метанол є розчинником та складовою частиною антидетонаційних сумішей до моторних палив.

Метанол утворюється за такою реакцією:



яка є оборотною і відбувається з виділенням теплоти і зменшенням газового об'єму. У зв'язку з цим, згідно з принципом Ле-Шательє, для зміщення рівноваги реакції праворуч необхідно знижувати температуру і підвищувати тиск. Разом з тим за низьких температур швидкість процесу є надзвичайно малою. Тому для прискорення процесу застосовують каталізатори, кращим з яких є цинко-хромовий ( $8\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}_3$ ). Цей каталізатор працює в температурних межах 350...400 °С. У промислових установках підтримують тиск близько  $(250\text{...}300)\cdot 10^5$  Па. Щоб зсунути рівновагу реакції в бік утворення метанолу, використовують надлишок водню порівняно з його стехіометричною нормою до значення  $\text{CO}:\text{H}_2=1:4$ .

За одне проходження газової суміші через каталізатор ступінь перетворення синтез-газу становить лише 5...20%, тому після відділення метанолу та інших продуктів з прореагованої суміші для збільшення ступеня використання сировини непрореаговані газу повертаються в процес, тобто синтез метанолу здійснюється за циклічною схемою аналогічно до синтезу амоніаку. Крім тиску, температури і каталізатора на ступінь перетворення впливає також об'ємна швидкість газової суміші. Із збільшенням об'ємної швидкості ступінь перетворення за одне проходження суміші через каталізатор зменшується. Однак при цьому зростає продуктивність каталізатора. Оптимальною об'ємною швидкістю під час синтезу метанолу є 10000—30000 год<sup>-1</sup>.

Згідно з технологічною схемою, зображеною на рис. 16.1, свіжий синтез-газ, попередньо очищений від механічних домішок,  $\text{H}_2\text{S}$  та інших

сполук сірки, стискається в компресорі 1 до робочого тиску  $250 \cdot 10^5$  Па. Після третього ступеня стискування газ додатково очищається від карбон (IV) оксиду промиванням газу водою (на схемі не показано). Далі стиснений газ змішується з циркуляційною сумішшю в змішувачі 2 і очищається від пентакарбонілу заліза і машинного масла у фільтрі-адсорбері 3, заповненому активованим вугіллям. У трубках теплообмінника 4 газова суміш нагрівається до температури  $320$  °С гарячими прореагованими газами, які рухаються міжтрубним простором, і надходить у колону синтезу 5. Ця колона є контактним апаратом полицьового типу. У верхній частині колони знаходиться каталізаторна коробка з полицями для каталізатора та електропідігрівачем для підігрівання газу в період запуску установки, в нижній частині - теплообмінник. Головний потік газової суміші, нагрітої в теплообміннику 4, вводиться у верхню частину колони і послідовно проходить шари каталізатора. Для регулювання температури в колоні передбачається введення холодної газової суміші між полицями з каталізатором та в міжтрубний простір теплообмінника у нижній частині колони. Продукти каталізу охолоджуються в трубках теплообмінника колони, а далі - у теплообміннику 4 до температури  $100$  °С і в холодильнику-конденсаторі 6 до температури  $25 \dots 30$  °С, де пари метанолу та побічних продуктів конденсуються, утворюючи метанол-сирець. Утворений рідкий метанол-сирець відділяється від непрореагованих газів у сепараторі 7 і збирається в збірнику 8, звідки подається на подальше очищення ректифікацією, що дає можливість одержати чистий продукт. Непрореагована газова суміш, яка виходить з сепаратора, дотискується в циркуляційному компресорі 9 до робочого тиску схеми і подається на змішування із свіжим синтез-газом у змішувач 2.

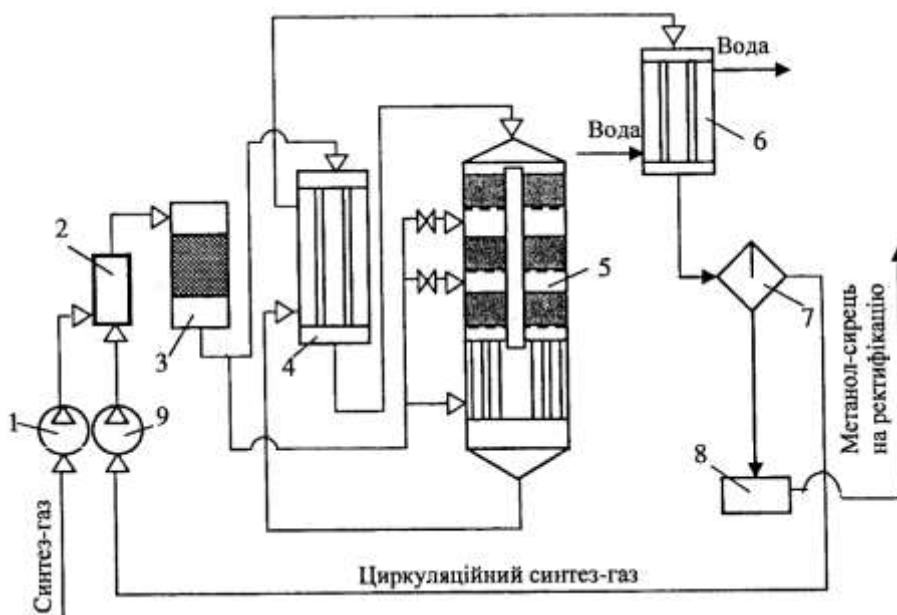
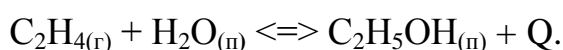


Рис. 16.1 Технологічна схема синтезу метанолу: 1 - п'ятиступеневий компресор; 2 - зміщувач; 3 - фільтр-адсорбер; 4 - теплообмінник; 5 - колона синтезу; 6 - конденсатор; 7 - сепаратор; 8 - збірник метанолу-сирцю; 9 - циркуляційний компресор

## 16.2 Виробництво етилового спирту прямою гідратацією етилену

Одержання етилового спирту прямою гідратацією етилену здійснюється за участю водяної пари за реакцією



Ця реакція може також відбуватися в рідкій фазі.

Розповсюдженішою в промисловості є гідратація етилену в паровій фазі. Згідно з принципом Ле-Шател'є вихід спирту зростає за умови зниження температури (реакція екзотермічна) і підвищення тиску (реакція відбувається із зменшенням газового об'єму). Дія збільшення швидкості процесу застосовують каталізатор, який проявляє найвищу активність за температури 290...300°C. Як каталізатор служить фосфатна кислота, нанесена на пористий носій - силікагель або синтетичний алюмосилікат. Процес здійснюють під тиском  $70 \cdot 10^5$  Па. Технологічну схему одержання етанолу наведено на рис.16.2.

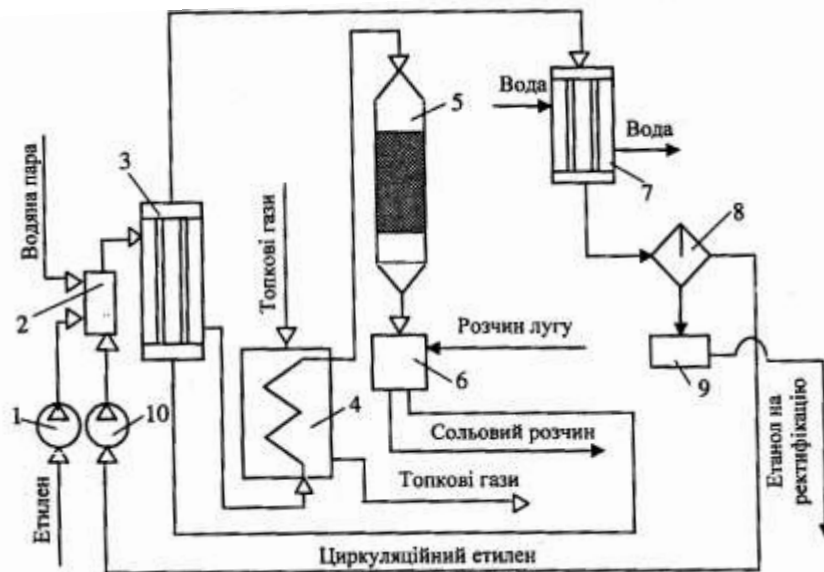


Рис. 16.2. Технологічна схема виробництва етанолу каталітичною гідратацією етилену в паровій фазі: 1 - компресор; 2 - змішувач; 3 - теплообмінник-рекуператор; 4 - трубчаста піч; 5 - контактний апарат; 6 - нейтралізатор; 7-холодильник-конденсатор; 8- сепаратор; 9-збірник

Свіжий етилен стискається компресором 1 до тиску  $70 \cdot 10^5$  Па, змішується з циркуляційним етиленом після циркуляційного компресора 10 і водяною парою у змішувачі 2. У реакційній суміші підтримується співвідношення між водяною парою і етиленом, що дорівнює 0,65:1. Парогазова суміш нагрівається за рахунок теплоти прореагованих газів у теплообміннику 3 і далі - топковими газами в трубчастій печі 4, на виході з якої температура суміші сягає 290...300 °С. Підігріта суміш етилену з водяною парою надходить у контактний апарат 5, де на шарі каталізатора (фосфатної кислоти на носії - алюмосилікаті) відбувається реакція гідратації етилену. Продукти каталізу, що виходять з контактного апарата, виносять з собою фосфатну кислоту, для відмивання якої використовується нейтралізатор 6, куди подається розчин лугу. Далі продукти каталізу охолоджуються в теплообміннику 3, віддаючи свою теплоту початковій пароетиленовій суміші, а потім - у холодильнику – конденсаторі 7, внаслідок чого етанол та пари води конденсуються і відділяються від

непрореагованого етилену в сепараторі 8. Сконденсований 15...16 %-й етиловий спирт подається на очищення ректифікацією, а непрореагований етилен повертається у цикл виробництва.

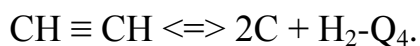
Перевагами цього способу виробництва є більша простота технології та зменшення корозії апаратів і трубопроводів порівняно з сульфатнокислотою гідратацією, тому саме пряма гідратація етилену ширше застосовується в промисловості.

### 16.3. Виробництво ацетилену крекінгом метану

Сировиною для одержання ацетилену служить метан або суміш вуглеводнів, що містяться в природному газі чи рідких фракціях переробки нафти. За високих температур відбуваються такі реакції крекінгу вуглеводнів:



За таких високих температур утворений ацетилен може швидко розкладатися на карбон і дигідрогену за реакцією



Тому концентрація ацетилену буде тим вищою, чим меншим буде час перебування прореагованої суміші в зоні високих температур. З іншого боку, за температур, нижчих як  $1200^\circ\text{C}$ , ацетилен у присутності водню є термодинамічно нестійким. У зв'язку з цим продукти реакції слід різко охолодити зразу ж на виході з реакційної зони. За температури  $100^\circ\text{C}$  і нижче ацетилен розкладається дуже повільно.

Розрізняють такі види високотемпературного крекінгу метану:

- 1) термічний крекінг;
- 2) термоокиснювальний піроліз - термічний розклад у присутності діоксигену;
- 3) електрокрекінг - розклад у полум'ї електричної дуги.

### Термічний крекінг

Цей спосіб здійснюється в печах-регенераторах. Піч має вогнетривку насадку з пластин глинозему ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Насадка за усією довжиною печі має циліндричні канали, якими рухаються гази. Спочатку насадка розігрівається до  $1400\dots1600^\circ\text{C}$  димовими газами, що утворюються від спалювання частини природного газу, після чого через піч пропускається газ, який підлягає крекінгу. Якщо температура насадки знизиться, то піч знову розігрівається, і процес повторюється. Отже, піч працює періодично. Для організації безперервного процесу встановлюють дві печі, в яких через певні проміжки часу чергуються розігрівання і крекінг. Продукти крекінгу містять близько  $7\dots10$  об.% ацетилену.

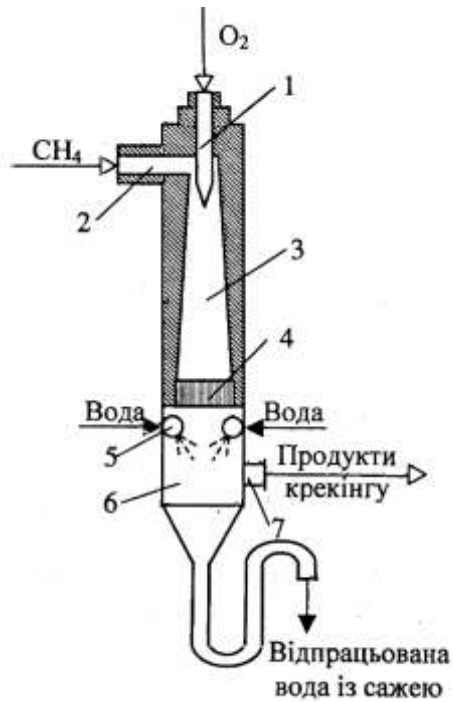
### Термоокиснювальний крекінг

Цей спосіб полягає в неповному окисненні метану за високих температур за реакцією



Висока температура, яка необхідна для реалізації цього процесу, досягається спалюванням частини природного газу в технічному кисні. Співвідношення між метаном і діоксигеном при цьому дорівнює  $2:1\dots1,6:1$ . Суміш газів пропускають через піч з такою швидкістю, щоб згоряння було неповним. За реакцією одночасно з ацетиленом утворюються карбон (II) оксид, дигідроген, карбон (IV) оксид і водяні пари.

На рис. 16.3 наведено спрощену схему конструкції печі термоокиснювального крекінгу метану.



*Рис. 16.3. Схема конструкції печі термоокиснювального крекінгу метану: 1 - штуцер для подачі кисню; 2 - штуцер для подачі природного газу; 3 - камера змішування; 4 - колосникові ґрати; 5 - форсунка для розбризкування охолоджувальної води; 6 - камера охолодження газів; 7 - штуцер для відведення продуктів крекінгу*

Попередньо підігріті до  $500^{\circ}\text{C}$  технічний кисень і метан ( $400\text{...}500 \text{ м}^3/\text{год}$  і  $800 \text{ м}^3/\text{год}$ , відповідно) штуцерами 1 і 2 подаються в камеру змішування 3 печі, яка має футерування з шамотної (вогнетривкої) цегли. Внизу печі знаходиться колосникові ґрати 4 з вогнетривкого матеріалу (силіманіту). Метано-киснева суміш з великою швидкістю ( $30 \text{ м/с}$ ) проходить через отвори ґрат, під якими і відбувається окиснення частини метану. Для швидкого охолодження газів і відмивання їх від сажі, яка утворюється внаслідок неповного розклад метану, через форсунки 5 в нижню частину печі 6 вприскується холодна вода, що утворює водяну завісу. Продукти крекінгу містять 8 %  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 26 %  $\text{CO}$ , 54 %  $\text{H}_2$ , решта - карбон (IV) оксид, етилен, нерозкладений метан, азот та інші домішки. Ступінь перетворення метану в ацетилен становить 30...32 %. Після



відділення ацетилену газ, що містить карбон (II) оксид і дигідроген, використовується для синтезу метанолу та інших продуктів.

Внизу печі осаджується сажа, яка відводиться разом з відпрацьованою водою.

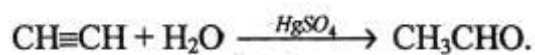
### Електрокрекінг

Цей процес відбувається під час пропускання газу, який переробляється, через електричну дугу, де температура досягає 1600°C. Для швидкого охолодження продуктів реакції і відмивання з них сажі в нижню частину реактора вприскується вода. Продукти електрокрекінгу мають такий склад, % об.: ацетилену і його гомологів — 13...14; етилену — 1; дигідрогену — 50...55 і непрореагованого CH<sub>4</sub> - 30...35. Ступінь перетворення метану становить близько 50 %. Ацетилен з продуктів крекінгу виділяється абсорбцією розчинниками селективної дії, наприклад, диметилформамідом тощо.

Порівняння техніко-економічних показників виробництва ацетилену різними способами свідчить, що найперспективнішим з них є термоокиснювальний крекінг метану.

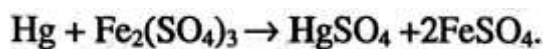
## 16.4 Виробництво оцтового альдегіду (етаналю) гідратацією ацетилену

Ще у 1881 р. М.Г. Кучеров відкрив реакцію, названу його ім'ям, за якою ацетилен за температури 100 °С, барботуючи через 10 %-й розчин сульфатної кислоти, що містить каталізатор - меркурію (II) сульфат, гідратується і перетворюється в етаналь (оцтовий альдегід або ацетальдегід)



Ступінь перетворення ацетилену за один цикл становить 50...60 %, тому він після відділення утвореного ацетальдегіду повертається в процес. Вихід цільового продукту становить 96 % від теоретичного. Каталізатор під час гідратації частково розкладається, виділяючи металічний Меркурій. Тому

відпрацьований каталізатор періодично подається на регенерацію, яка здійснюється феруму (III) сульфатом за такою окисно-відновною реакцією:



Технологічна схема виробництва ацетальдегіду гідратацією ацетилену (рис. 16.4) передбачає змішування ретельно очищеного від домішок ацетилену з циркуляційним ацетиленом у змішувачі 1. Далі одержана суміш подається в гідрататор 2 — колону заввишки 15 м і діаметром 1,34 м, заповнену розчином каталізатора. Сюди ж подають гостру водяну пару для підтримання температури 80...100 °С. За одне проходження через гідрататор гідратується 50...60 % ацетилену. Парогазова суміш, яка виходить з гідрататора, надходить у холодильник-конденсатор 3, де конденсуються головним чином пари води. Конденсат відділяється від газів у сепараторі 4 і повертається у гідрататор 2. Несконденсовані гази охолоджуються далі у холодильнику-конденсаторі 5, при цьому з них конденсуються залишки водяної пари та основна маса ацетальдегіду, які відділяються від газу в сепараторі 6. Циркуляційний ацетилен відмивається від залишків ацетальдегіду в промивній колоні 7, яка зрошується водою. Розчин ацетальдегіду з сепаратора 6 і промивної колони 7 збирається в збірнику 8 і подається на концентрування і очищення ректифікацією. Основна маса ацетилену після його відмивання у промивній колоні 7 повертається у змішувач 1 для змішування із свіжим ацетиленом, а частина - подається на очищення від азоту і карбон (IV) оксиду, щоб унеможливити накопичення їх у виробничому циклі.

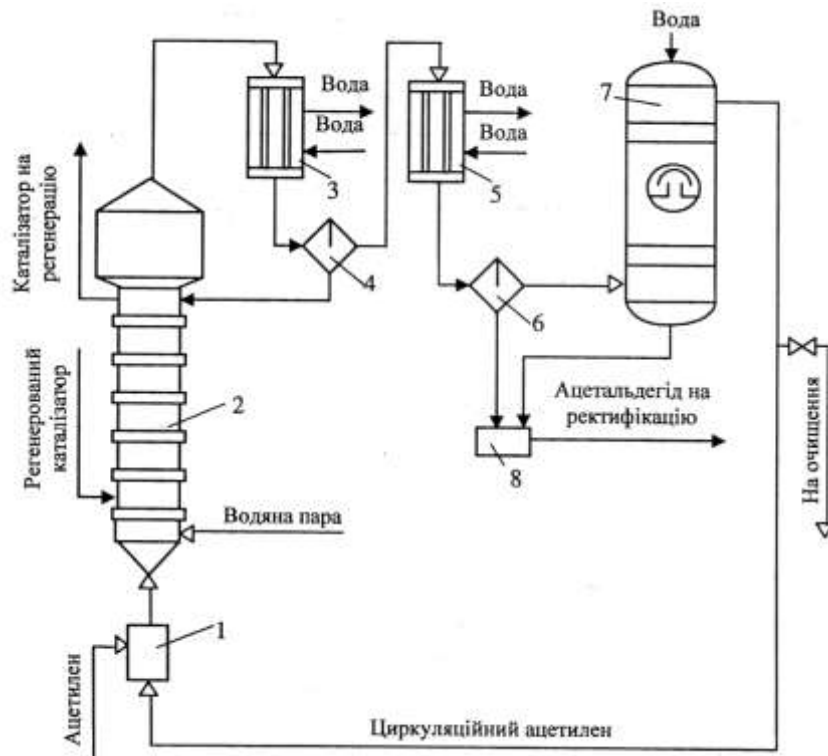
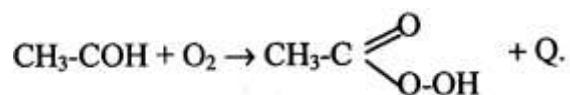


Рис. 16.4. Технологічна схема одержання ацетальдегіду гідратацією ацетилену:

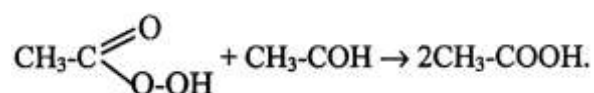
1 - змішувач; 2 - гідрататор; 3, 5 - холодильники-конденсатори; 4, б — сепаратори; 7 - промивна колона; 8 - збірник

### 16.5 Виробництво оцтової (ацетатної) кислоти окисненням ацетальдегіду

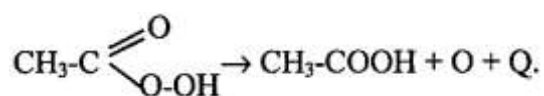
Окиснення ацетальдегіду з одержанням оцтової (ацетатної) кислоти відбувається у рідкій фазі за температури 60 °С у дві стадії. Спочатку утворюється нестійка надоцтова (надацетатна) кислота за такою реакцією:



Ця кислота знову взаємодіє з ацетальдегідом, унаслідок чого утворюється ацетатна кислота:



Може також відбуватися побічна реакція розкладу надацетатної кислоти, яка супроводжується виділенням атомарного кисню і значної кількості теплоти



Остання реакція може призвести до вибуху установки для виробництва ацетатної кислоти. Щоб унеможливити її перебіг, слід уникати накопичення надацетатної кислоти в розчині, для чого швидкості перших двох основних реакцій утворення надацетатної кислоти та її перетворення в ацетатну кислоту повинні бути однаковими. Це досягається підбором відповідного каталізатора. У цьому процесі застосовується кобальто-мангановий каталізатор, розчинений в ацетатній кислоті. Кобальту ацетат прискорює першу основну реакцію, а мангану ацетат - другу.

Згідно із зображеною на рис. 16.5 технологічною схемою виробництва каталізатор (наприклад, мангану ацетат і кобальту ацетат) розчиняється в оборотній ацетатній кислоті в розчиннику 1, оснащеному мішалкою і паровим змійовиком. Одержаний розчин каталізатора разом з ацетальдегідом, який надходить із сховища, насосом 3 подаються в колону для окиснення 4 знизу. Колона має висоту близько 10 м і діаметр 1 м і складається з окремих царг, кожна з яких оснащена змійовиком для відведення теплоти окиснення охолоджувальною водою. У кожну царгу колони (крім верхньої, яка служить бризковловлювачем) подається газоподібний кисень під тиском  $200\text{-}10^5$  Па. Щоб уникнути можливого вибуху внаслідок накопичення надацетатної кислоти для розведення парів у верхню царгу колони подають азот. Колона виготовляється з алюмінію або корозійностійкої сталі.

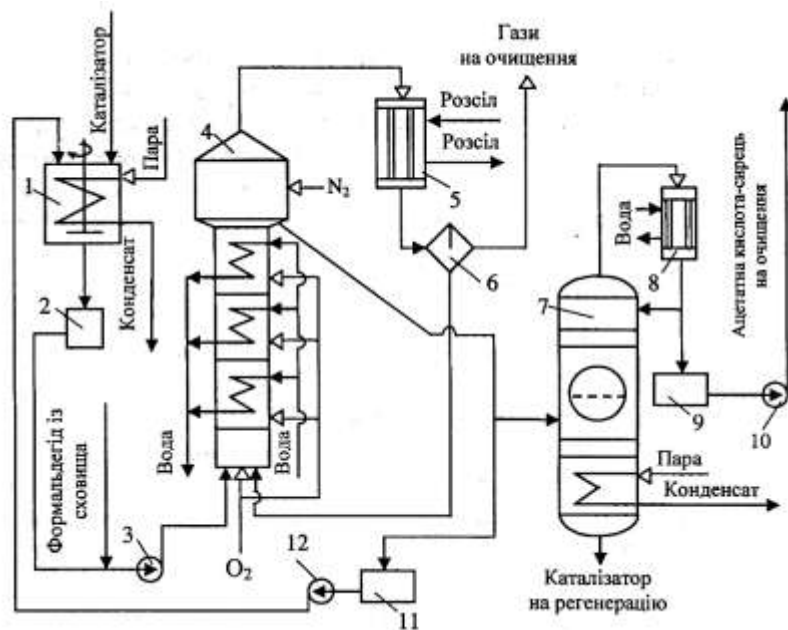


Рис. 16.5. Технологічна схема виробництва ацетатної кислоти: 1 - розчинник; 2 - напірний бак; 3, 10, 12 - насоси; 4 - колона для окиснення; 5 - холодильник- конденсатор; 6 - сепаратор; 7 - ректифікаційна колона; 8 - дефлегматор; 9, 11-збірники кислоти

Пари ацетатної кислоти та ацетальдегіду, які виходять з верхньої царги колони, охолоджуються в холодильнику-конденсаторі 5 розсолем до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Конденсат відділяється в сепараторі 6 і повертається назад у колону, а несконденсовані гази відводяться на очищення. Утворена в колоні ацетатна кислота відводиться з нижньої частини верхньої царги. Невелика частина її подається на приготування каталізатора, а головний потік - на очищення в ректифікаційну колону з ситчастими тарілками 7, у кубі якої розміщено паровий кип'ятильник, що забезпечує кипіння розчину. Пари, піднімаючись догори, збагачуються ацетатною кислотою і подаються в холодильник-дефлегматор 8. Частина сконденсованої кислоти повертається на зрошення ректифікаційної колони, а головний потік насосом 10 із збірника 9 подається на подальше очищення ректифікацією. У кубовому залишку накопичується відпрацьований каталізатор, який відводиться на регенерацію.

## 16.6 Виробництво бутадієну (дивінілу)

У промисловості бутадієн одержують двома основними способами: дегідруванням бутану і за способом С.В. Лебедева. Бутадієн використовується як сировина для виробництва синтетичного (дивінілового) каучуку.

### *Виробництво бутадієну (дивінілу) дегідруванням бутану*

Одержання бутадієну дегідруванням бутану здійснюють в одну стадію за реакцією



або в дві стадії через бутилен



Згідно з принципом Ле Шател'є підвищення температури і зниження тиску збільшує рівноважний ступінь перетворення (конверсії). У промислових умовах процес здійснюють за атмосферного тиску і за температури 500...575 °С у присутності алюмохромового каталізатора. Для уникнення необоротного отруєння каталізатора водяною парою газу, які подаються у контактний апарат, попередньо зневоднюються (осушуються). Унаслідок перебігу побічних реакцій поверхня каталізатора покривається вуглецевими сполуками, що знижує його активність. Тому каталізатор регенерують, випалюючи вуглецеві сполуки, для чого через апарат продувають повітря. Для здійснення дегідрування застосовують контактні апарати з нерухомим шаром каталізатора, з псевдозрідженим (“киплячим”) шаром або з рухомим каталізатором.

Ступінь конверсії бутану за одне проходження газу через каталізатор становить 40... 60 %; із збільшенням ступеня конверсії інтенсивніше відбуваються побічні процеси.

Одержаний бутадієн (дивініл) у суміші з іншими вуглеводнями абсорбують маслом з продуктів реакції і відганяють їх з абсорбенту, а потім з суміші вуглеводнів дивініл екстрагують, оскільки ректифікацію в цьому випадку застосовувати недоцільно внаслідок близьких значень температур

кипіння бутадієну і бутілену (-4,47 і -6,25 °С, відповідно). Для екстракції використовується водно-амміачний розчин міді (І) ацетату, з яким бутадієн утворює воднорозчинні комплекси. У разі кип'ятіння водного розчину комплексної сполуки вона розкладається, внаслідок чого утворюється бутадієн-сирець, який очищається ректифікацією.

### ***Виробництво бутадієну (дивінілу) за способом С.В.Лебедєва***

За цим способом одночасно відбуваються процеси дегідрування і дегідратації етилового спирту за реакцією



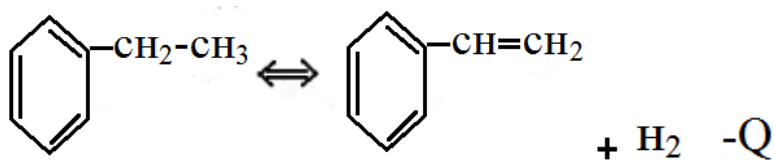
Ця реакція належить до гетерогенно-каталітичних процесів. Каталізатором служить суміш цинку оксиду з алюмінію оксидом. Цинку оксид забезпечує відщеплення дигідрогену, а алюмінію оксид - відщеплення води. Крім основної реакції, відбуваються побічні процеси, які призводять до утворення альдегідів, вищих спиртів, ефірів. Процес відбувається в газовій фазі в контактному апараті - ретортній контактній печі, яка складається з двох частин: верхньої - муфельної і нижньої - спиртоперегрівальної. Муфельна частина печі має у стінці канал, де спалюється паливо. Уздовж усієї округи муфельної частини печі біля розжарених стінок розташовані реторти (труби прямокутного перерізу) з каталізатором. У спиртоперегрівальній частині печі розташовані змійовики для перегрівання парів спирту.

З одержаних продуктів реакції конденсуються пари води і непрореагований етанол, після чого бутадієн абсорбується охолодженим етиловим спиртом у колоні з насадкою. Далі бутадієн відділяється від спирту в тарілчастій ректифікаційній колоні. Після конденсації він подається на відмивання від альдегідів і ще раз ректифікується.

## 16.7. Виробництво стиролу (вінілбензолу)

Стирол використовується у виробництві пластмас і синтетичного каучуку.

Стирол одержується дегідруванням етилбензолу за реакцією



Згідно з принципом Ле Шател'є для ендотермічної реакції підвищення температури сприяє повнішому перебігу цього процесу. Оптимальною є температура 560...600 °С; за вищої температури починається розклад етилбензолу і стиролу з утворенням бензену, толуену і смолоподібних продуктів. Ступінь перетворення етилбензолу в стирол зростає також з пониженням тиску до 0,01 МПа. Для здійснення цього процесу, як і для дегідрування бутану, яке розглядалося вище, застосовують контактні апарати з нерухомим шаром каталізатора, з псевдозрідженим (“киплячим”) шаром або з рухомим каталізатором. Каталізаторами служать оксиди заліза, магнію, цинку, міді тощо.

На рис. 16.6 наведено технологічну схему виробництва стиролу з етилбензолу. Етилбензол змішується з водяною парою в змішувачі 4. Одержана суміш послідовно проходить міжтрубні простори випарника 3, а потім - перегрівача 2, де нагрівається до температури 530 °С, і надходить в контактний апарат 1. Тут на шарі каталізатора відбувається ендотермічна реакція дегідрування етилбензолу. Необхідна для здійснення реакції теплота підводиться в апарат з перегрітою водяною парою. Після закінчення реакції каталізу поверхня каталізатора покривається шаром сажі внаслідок перебігу побічних реакцій глибокого розщеплення вуглеводнів, і каталізатор втрачає свою активність. Для регенерації каталізатора контактний апарат періодично продувають повітрям. Прореагована газова суміш охолоджується, проходячи трубками перегрівача, випарника і далі - котла-утилізатора 5. Пара, яка



виробляється в котлі-утилізаторі, використовується в цьому виробництві як теплоносії. Охолоджена газова суміш надходить у конденсатори 6 і 7, перший з яких охолоджується водою, а другий - розсолем. Тут відбувається конденсація так званого стиrolу-сирцю і води, які розділяються у відстійнику 9. Стирол подається на подальше очищення від домішок ректифікацією. Несконденсовані гази відділяються від рідини у сепараторах 8.

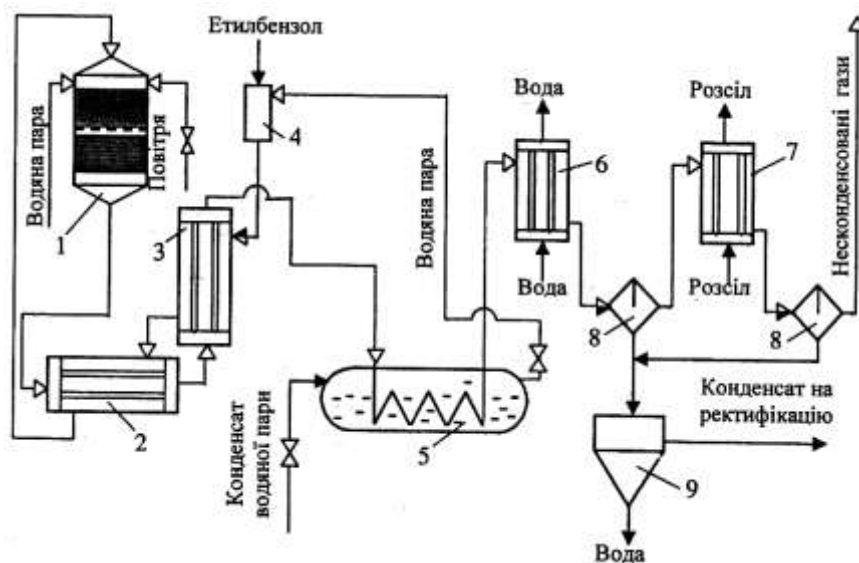
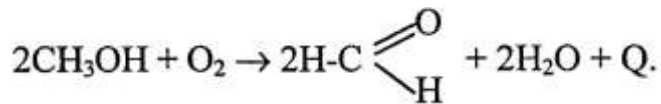


Рис. 16.6 Технологічна схема виробництва стиrolу: 1 – контактний апарат; 2 - перегрівач; 3 – випарник; 4 – змішувач; 5 – котел-утилізатор; 6,7 – конденсатори; 8 – сепаратори; 9 - відстійник

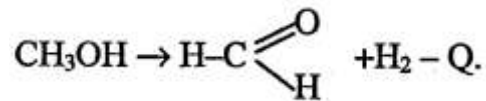
### 16.8. Виробництво формальдегіду

Формальдегід використовується для виробництва фенолоформальдегідних, карбамідних меламінових, та інших смол, уротропіну, гліколевої кислоти, етиленгліколю, гліцерину, барвників, вибухових речовин, фармацевтичних препаратів. Водний розчин формальдегіду – формалін – використовується як дезінфікувальний засіб.

У промисловості формальдегід одержують окисненням метанолу, яке відбувається в присутності каталізатора – срібла, нанесеного на пористий носій (пемзу), за такою реакцією:



Частково відбувається також ендотермічна реакція дегідрування метанолу, кінцевими продуктами якої є формальдегід і дигідроген



Технологічну схему виробництва формальдегіду зображено на рис.

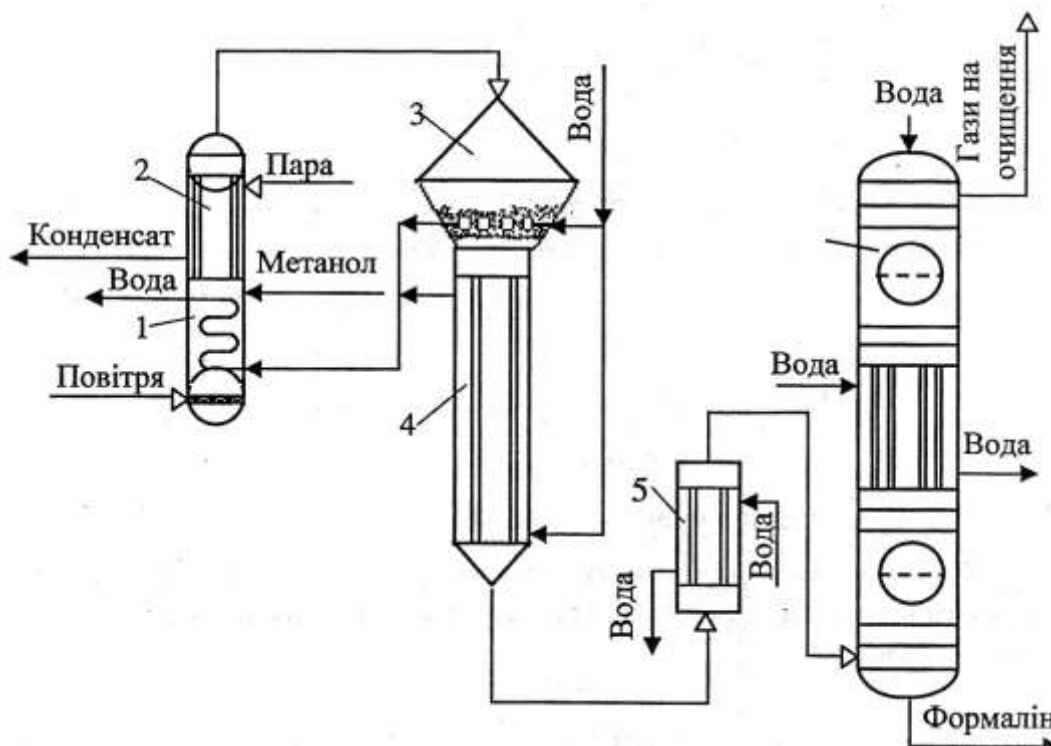


Рис.16.7. Технологічна схема виробництва формальдегіду: 1 – випарювач метанолу; 2 - перегрівай метанолоповітряної суміші; 3 - контактний апарат; 4, 5 -холодильники; 6 - абсорбер

У випарнику 1 рідкий метанол випаровується за температури 45...55 °С унаслідок нагрівання гарячою водою, яка виходить з контактного апарата 3 та холодильника 4 і подається у змійовик випарника. Через барботер у випарник подається ретельно очищене повітря. Унаслідок змішування утворюється

спиртоповітряна суміш, яка містить 0,5 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  на 1 л суміші. Менший вміст метанолу в суміші зумовлює небезпеку вибуху, а більший - посилює побічні реакції. Тому вміст спирту в суміші регулюється автоматично і дуже точно. Щоб запобігти можливій конденсації метанолу з парової фази, в технологічній схемі передбачається перегрівання спиртоповітряної суміші до  $110\text{ }^\circ\text{C}$  у перегрівачі 2, у міжтрубний простір якого подається пара. Далі спиртоповітряна суміш подається в контактний апарат 3, де в шарі срібного каталізатора за температури  $650\text{...}700\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється формальдегід. Температурний режим у шарі каталізатора регулюють зміною витрати і температури спиртоповітряної суміші, яка надходить в апарат, і води, що подається в трубки, розташовані безпосередньо в шарі каталізатора.

Проконтактований газ, який виходить з контактного апарата і містить (% об.):  $\text{CH}_2\text{O}$  20...21;  $\text{N}_2$  36...38; решта - домішки  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  та інші, охолоджується водою у холодильнику контактного апарата 4 до  $110\text{...}130\text{ }^\circ\text{C}$ . Для унеможливлення полімеризації формальдегіду температура не повинна бути нижчою, ніж  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Далі газ охолоджується водою в холодильнику 5 і подається в абсорбер 6 із ситчастими тарілками, де відбувається поглинання формальдегіду водою з одержанням 33...40 %-го розчину - формаліну, який для запобігання полімеризації містить 10...12 % метилового спирту. Теплота абсорбції відводиться холодною водою, що подається у внутрішній холодильник адсорбера.