

Міністерство освіти і наук, молоді та спорту України

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

**Загальна хімічна технологія і
промислова екологія**

Черкаси 2013

ББК 35

З – 14

УДК 66.0 (0.75)

Рецензенти:

Мінаєва В. О. , 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. , Нінова Т. С.

: Навчальний полібник / В. І. Бойко, Т. С. Нінова. – Черкаси: Видавничий Загальна хімічна технологія і промислова екологія відділ ЧНУ, 2013. – с.

Навчальний посібник «Загальна хімічна технологія і промислова екологія» підготовлено для студентів університету напряму підготовки «комп'ютерний еколого-економічний моніторинг 6.050101». 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

Створення якісного комп'ютерного продукту, що забезпечує на належному рівні здійснення еколого-економічного моніторингу сучасних галузей народного господарства, передбачає наявність у фахівців глибоких знань, що стосуються організації, перебігу, апаратного забезпечення хіміко-технологічного процесу. Без глибокого розуміння основних закономірностей наукової організації хімічного виробництва, без інформації про сировинні ресурси, способи її підготовки та переробки, без знання особливостей будови і функціонування технологічного обладнання створення комп'ютерних програм, які б забезпечили глибокий аналіз процесів, неможливе.

Даний навчальний посібник має на меті підготувати майбутніх фахівців-програмістів до плідної, продуктивної роботи в хімічній галузі. Конкретні хіміко-технологічні процеси розглядаються за чіткою схемою: застосування речовин у народному господарстві, сировинні ресурси, хімізм процесів, фізико-хімічний аналіз реакцій, що лежать в основі процесу, апаратне оформлення виробництва. Значна увага приділяється екологічним загрозам хімічних процесів та способам їх усунення: зміна хімізму процесів та складу каталізаторів, створення ефективних очисних систем, пошук способів утилізації токсичних викидів тощо.

Хімічна технологія, на відміну від хімії взагалі, повинна забезпечити проведення хімічних процесів у найбільш вигідний, найдешевший спосіб. Тому проблемам пошуку рентабельних, економічно ефективних варіантів одержання речовин приділено серйозну увагу.

Автори посібника не ставили на меті описати якомога більшу кількість виробничих процесів. На прикладі найбільш важливих хіміко-технологічних процесів показано, як реалізуються в життя основні наукові принципи організації хіміко-технологічних виробництв.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПИТАННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ І ПРОМИСЛОВОЇ ЕКОЛОГІЇ

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.

Термін «екологія» (від грец. oikos – будинок і logos – вчення) первинно 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.**

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 дієвість 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 $6 \pm 200^{\circ}\text{C}$.

Парниковий ефект

Вуглекислий газ 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, Шніцбергенем. 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 неменш 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 км³ (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 мантиї 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 – орґано-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 наливні плантації).

Інші проблеми постають при **закритих** (шахтних) розробках корисних копалин. Багаторічні гірничі роботи часто призводить 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 неущільненими 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 апаратурною 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.

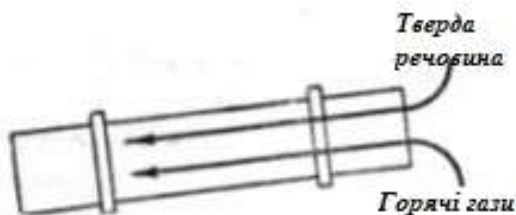


Рис.2.1. Прямоточний рух потоків

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

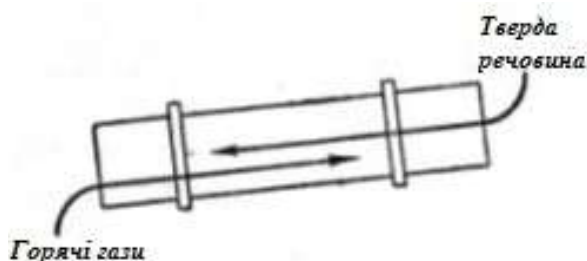


Рис.2.2. Протитечійний рух потоків

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

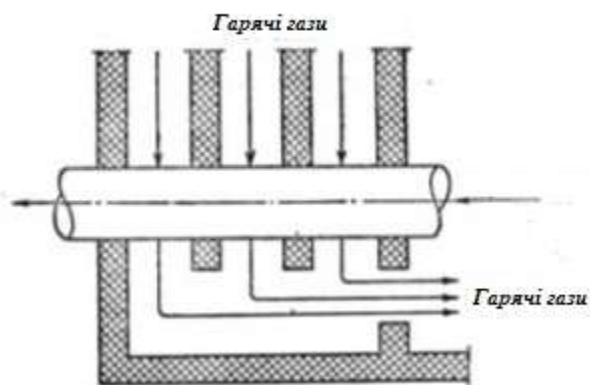


Рис.2.3. Перехресний рух потоків

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

Протитечієвий 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 (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 протитечієвий 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 самотік 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-потокowego графа (МППГ) процесу, тобто графічної схеми, в якій відображено природу речовин, напрямок переміщення, зміни агрегатного стану та хімічного складу. В МППГ розрізняють “**вузли**”, тобто апарати і машини і “**ребра**” – речовини, що переміщуються.

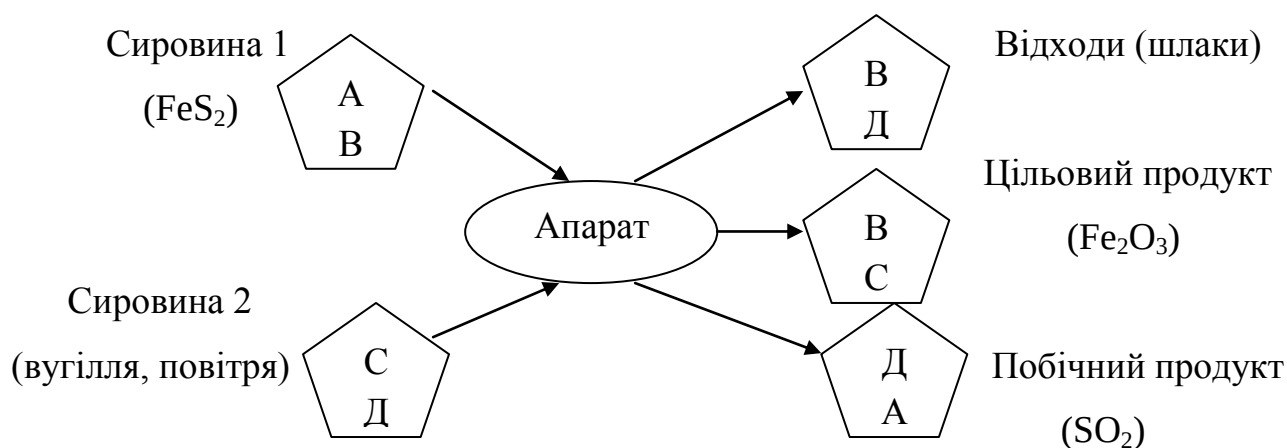


Рис.2.4. Матеріально-потокowy граф

На основі аналізу матеріально-потокowego 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.

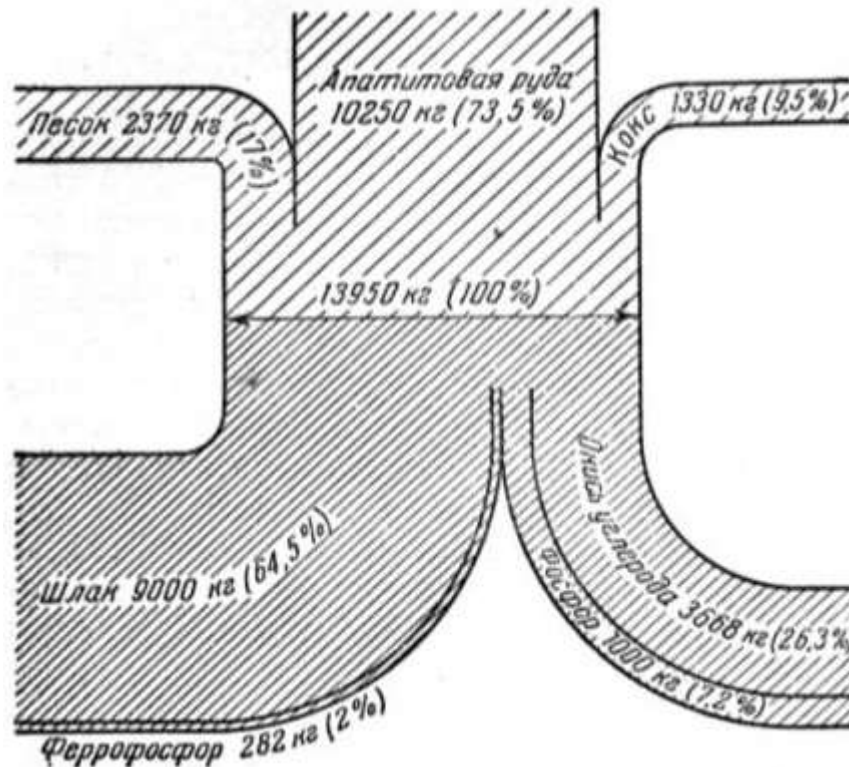


Рис.2.5. Діаграма матеріального балансу виробництва фосфору
(на 1 тонну продукту)

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.

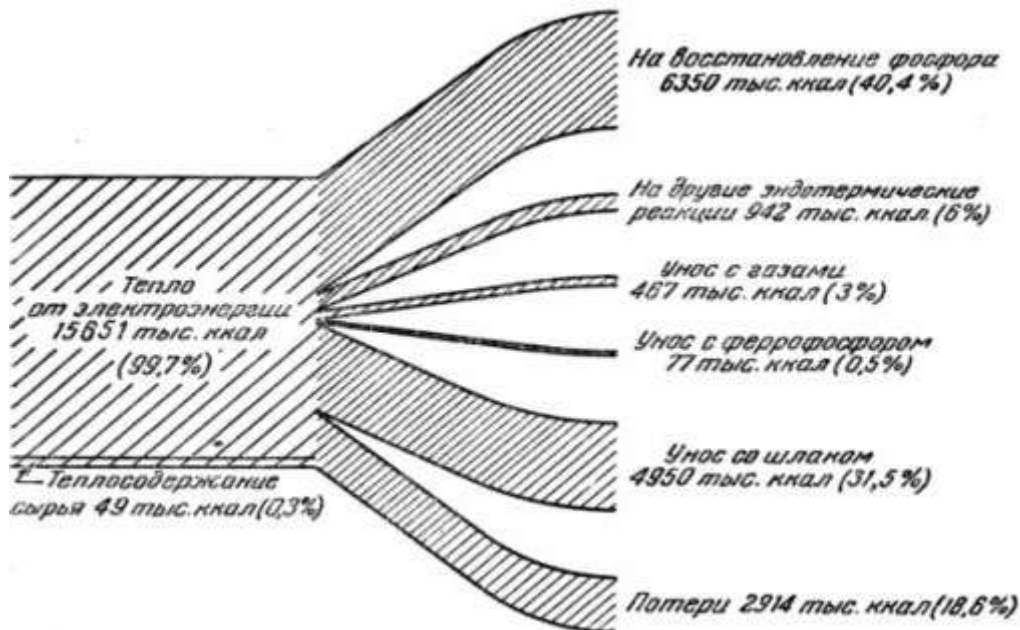


Рис.2.6. Діаграма теплового балансу виробництва фосфору
(на 1 тонну продукту)

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 затрачається на виробництво одиниці маси або об'єму готової продукції.

За сировиною ВК виражається в т/т, м³/т, м³/м³.

За енергією: КВ год/т, КВтгод/м³.

Вихід готового продукту визначається як відношення маси одержаного продукту до маси сировини, затраченої на його виробництво. Для процесу: $A \longrightarrow B$, вихід рівний:

$$\text{Вихід} = \frac{\text{Маса продукту}}{\text{Маса сировини}}$$

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

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

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 τ .

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.

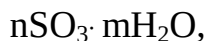
Структура собівартості

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

РОЗДІЛ 3. 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 H_2SO_4 враховується діаграма кристалізації системи « $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ »

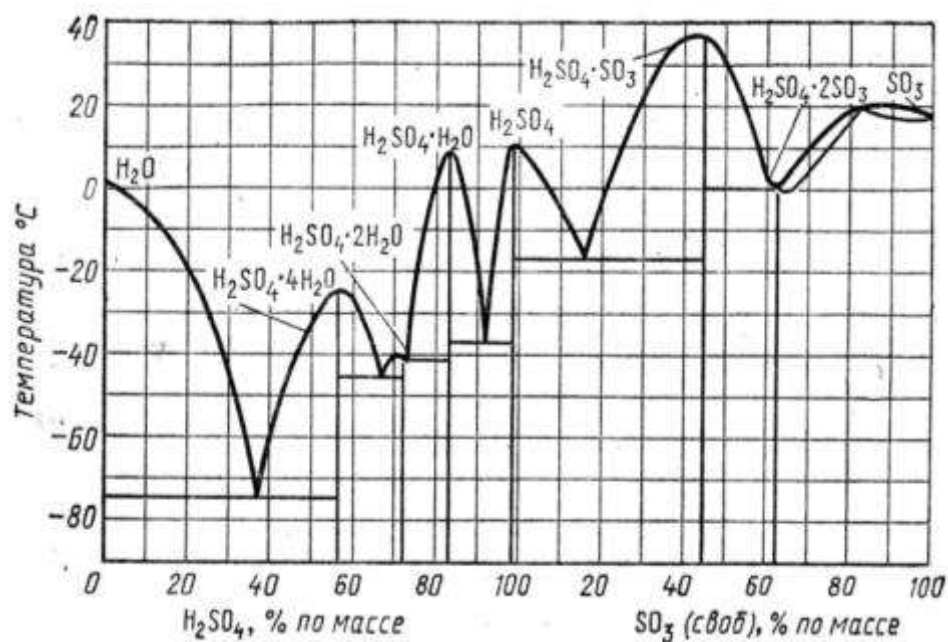


Рис. 7. 1. Діаграма кристалізації системи « $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ».

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 записи на Україні не значні.

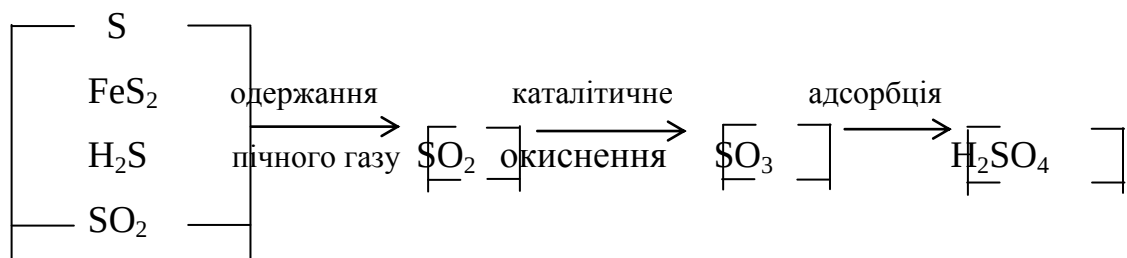
Сірководень H_2S

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 дисульфиду заліза. Схема підготовки рядового колчедану представлена на рис. 7.2

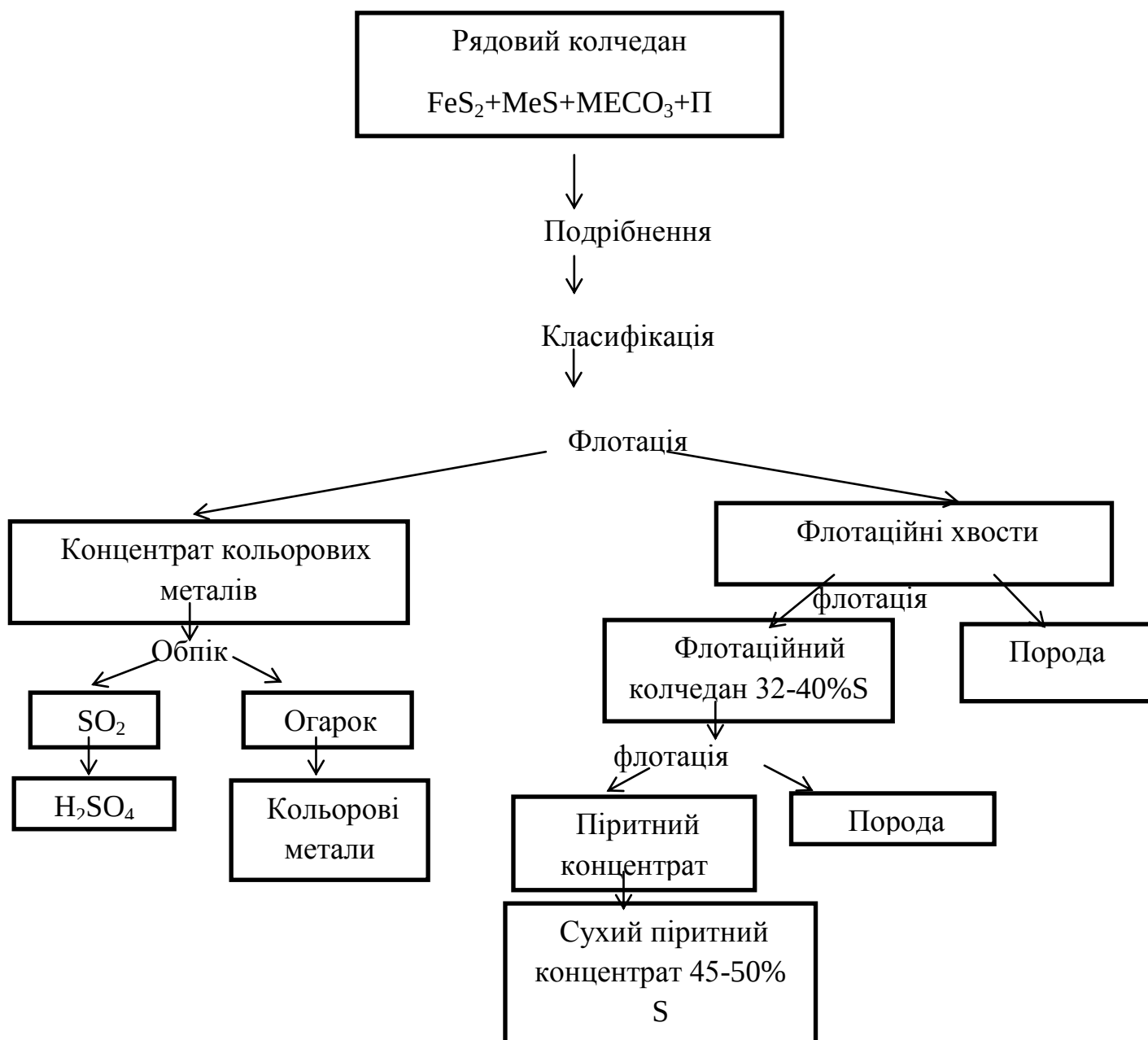
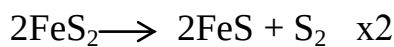


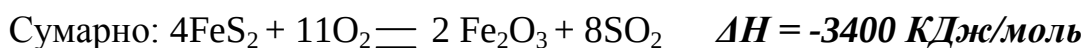
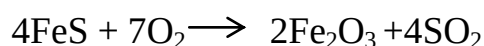
Рис. 7.2. Схема підготовки залізного колчедану

Хімізм процесу

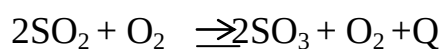
I стадія: окиснення дисульфіду заліза (пірит-концентрату) киснем повітря:



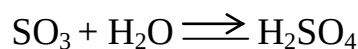
+



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.).

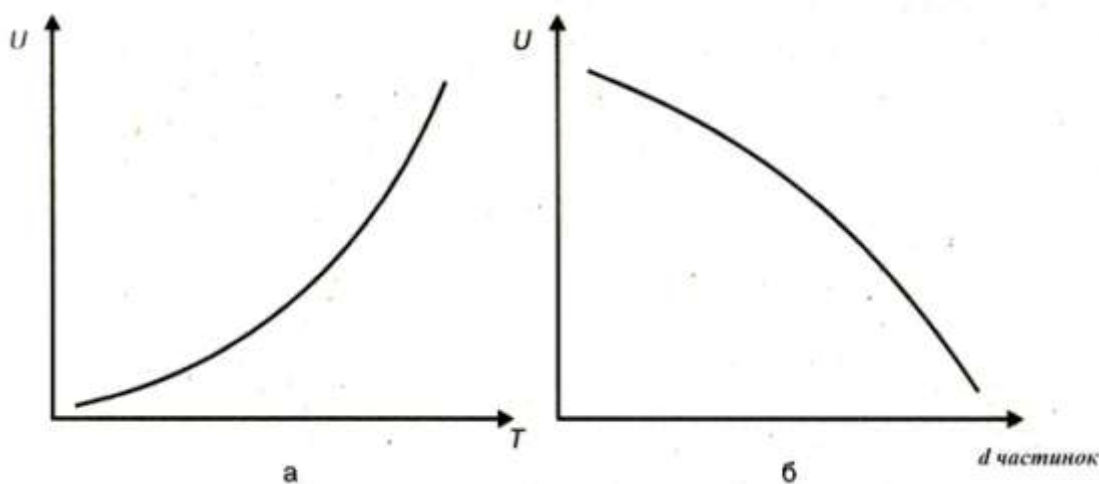


Рис.7.3. Залежність швидкості обпіку колчедану від температури (а) і розміру частинок (б), де V - швидкість, T – температура, $d_{\text{част.}}$ - діаметр частинок.

Збільшення рушійної сили обпіку досягається флотацією колчедану, підвищення вмісту 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 якості реакторів для обпiку колчедану використовують:

- **Механічні поличні печі пиловидного обпiку**, - мають складну будову, продуктивність невисока. (рис. 7.4.)
- **Печі «киплячого» шару (К Ш)** – бiльш iнтенсивнi, забезпечують бiльш повне вигорання FeS_2 , забезпечують чiткіший контроль температури, полегшують процес утилізації теплоти реакції обпiку.

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

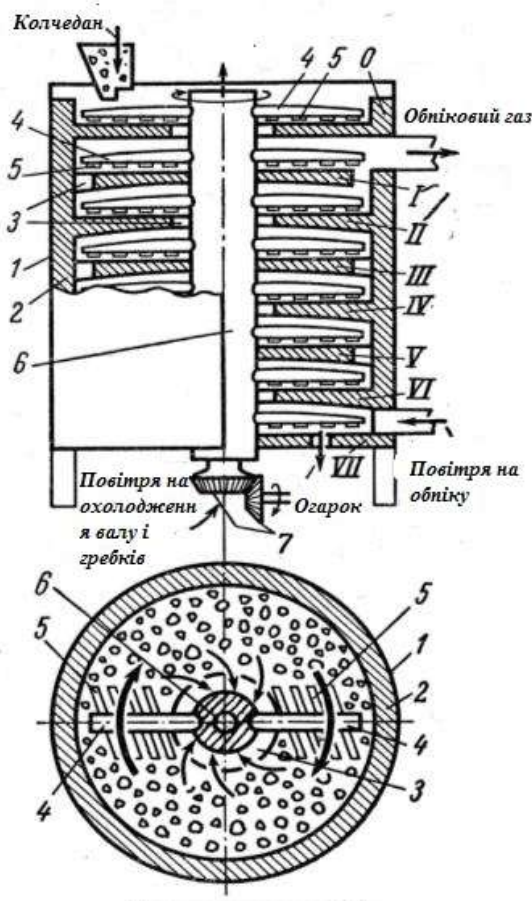


Рис.7.4. Механічна полична піч пиловидного обпiку: 1- сталевий кожух; 2- футеровка; 3- кільцеві отвори; 4 - гребки; 5 – зубці; 6 – порожнинний вал; 7 – шестерні приводу.

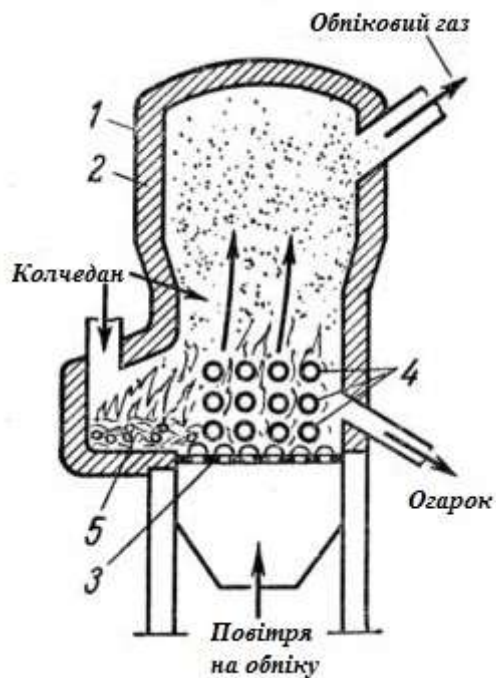


Рис.7.5. Піч для обпіку в «киплячому» шарі: 1 – сталевий кожух; 2- футеровка; 3-гратка з отворами, прикритими ковпачками; 4 – труби змієвика; 5 – «киплячий» шар.

Очистка обпiкового (пiчного) газу

Газ необхідно очистити від:

пилу(до 300 г/м^3) – забруднює апаратуру і механічно забиває пори каталізатора;

сульфатокислотного туману – блокує рух газових потоків;

As_2O_3 і SeO_2 – каталітичні отрути для V_2O_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.

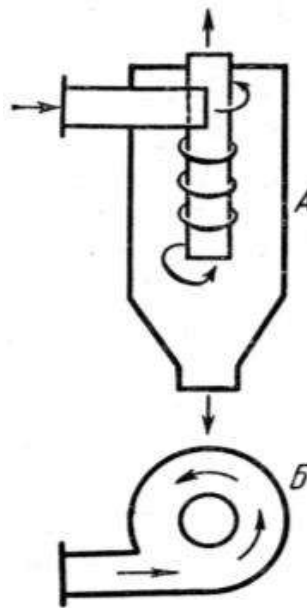


Рис.7.6. Центробіжний пилоглинач(циклон-апарат).

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.

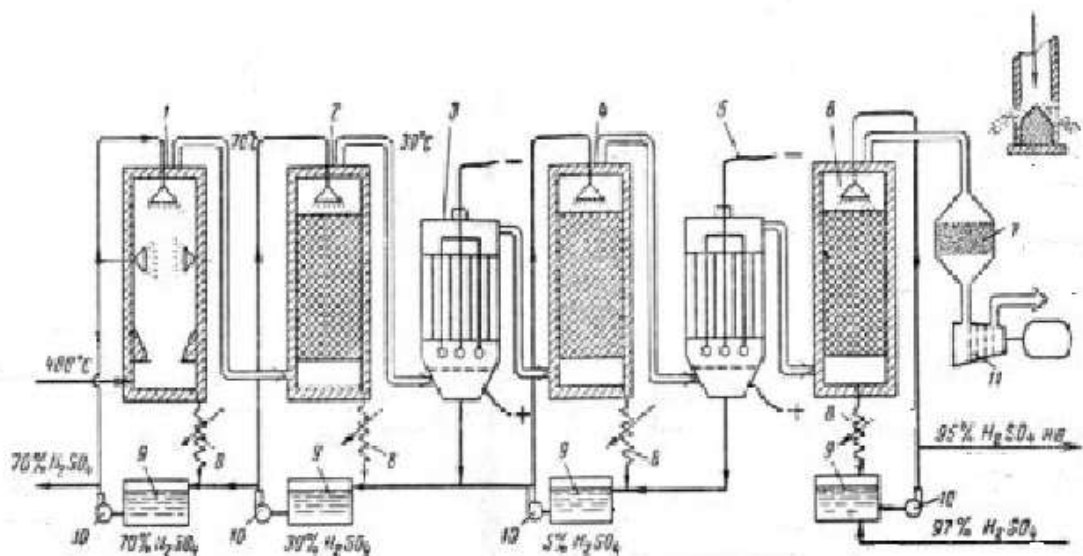


Рис. 7.7. Схема спеціальної очистки обпикового газу: 1,2 – промивні бапти; 3,5 – мокрі електрофільтри; 4 – зволожуючі бапти; 6- сушильна бапта; 7 – фільтр із азбестом; 8 – орошувальні холодильники; 9 – збірник; 10 – концентраційні насоси; 11 – турбогазовулка.

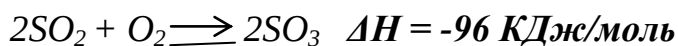
Для переведення у твердий стан парів арсен(III) оксиду ($T_{\text{плав}}=315^{\circ}\text{C}$) і селен(IV) оксиду ($T_{\text{плав}}=340^{\circ}\text{C}$), газ, що має температуру $350-400^{\circ}\text{C}$ охолоджують водою, яка перетворюється в промивних баштах 1 і 2 в сульфатну кислоту (відповідно 70%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

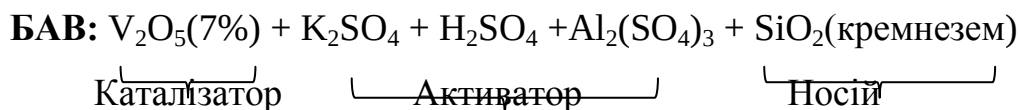
Новим прогресивним методом очистки обпикового газу є адсорбція домішок твердими поглиначами, наприклад, **силікагелем** або **цеолітами**. При такій сухій очистці обпиковий газ має оптимальну для контактування температуру 400°C . Відпадає потреба в процедурі охолодження, а потім нагрівання.

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



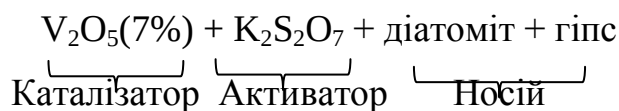
Реакція є гетерогенно-каталітичною, зворотною, езотермічною.

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 T необхідно знижувати, а для підвищення швидкості реакції v 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 400-440⁰С.

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: O₂ – 11%, SO₂ – 7%, N₂ -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 SO₂ в атмосферу. В звичайному режимі ступінь контактування становить 0,98; підвищувати його за рахунок збільшення шарів каталізатора недоцільно. За цих умов викиди SO₂ 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_3 і проводять II стадію зі ступенем перетворення **0,95**.

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

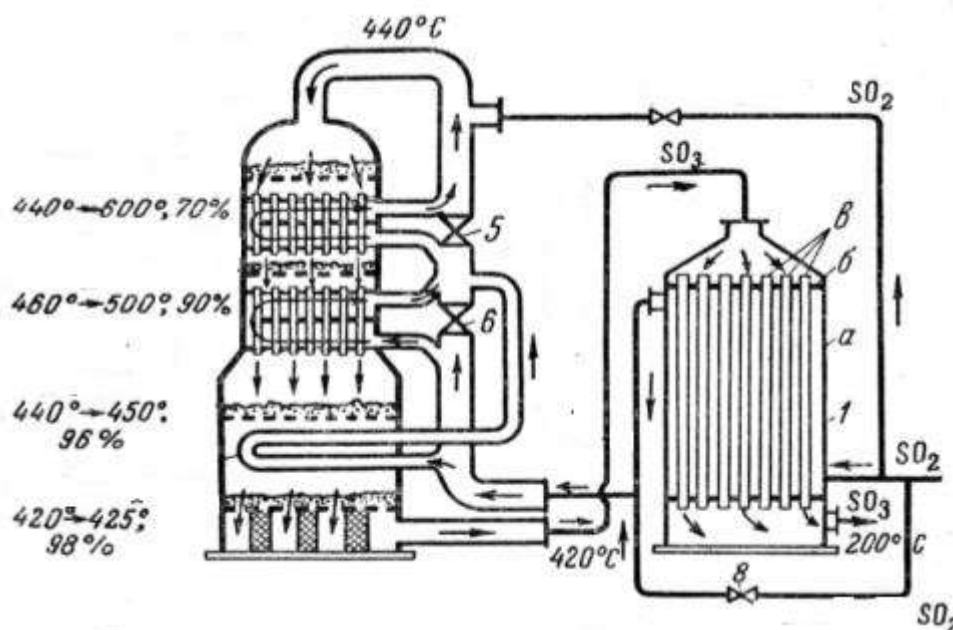
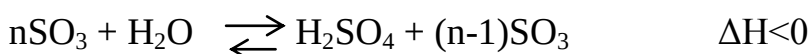


Рис.7.8. Схема контактної установки з чотирьохшаровим контактним апаратом з проміжними теплообмінниками: 1 - зовнішній кожухотрубний теплообмінник (а - кожух, б - трубні ґратки, в - труби); 2-4 - проміжні теплообмінники; 5-8 - газові засувки.

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

Остання стадія виробництва H_2SO_4 описується рівнянням:



екзотермічна зворотна реакція

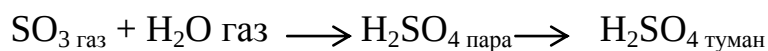
в залежності від кількісного співвідношення SO_3 і H_2O можуть бути одержані продукти різної концентрації:

при $n > 1$ - олеум;

$n = 1$ - моногідрат (100% H_2SO_4)

$n < 1$ - водний розчин H_2SO_4

Швидкість процесу абсорбції буде тим більша, чим меншим рівноважний тиск 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 SO_3 утворюються пари H_2SO_4 , при конденсації якої виникає туман H_2SO_4 , що погано вловлюється:



Найкращими поглинаючими властивостями володіє абсорбент з мінімальним рівноважним тиском над ним SO_3 і $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Цим умовам відповідає азеотроп H_2SO_4 з концентрацією **98,3%**. Використання H_2SO_4 з нижчою концентрацією приводить до інтенсивного утворення туману, а застосування 100% - кислоти – до зниження ступеня абсорбції (рис. 7.9.).

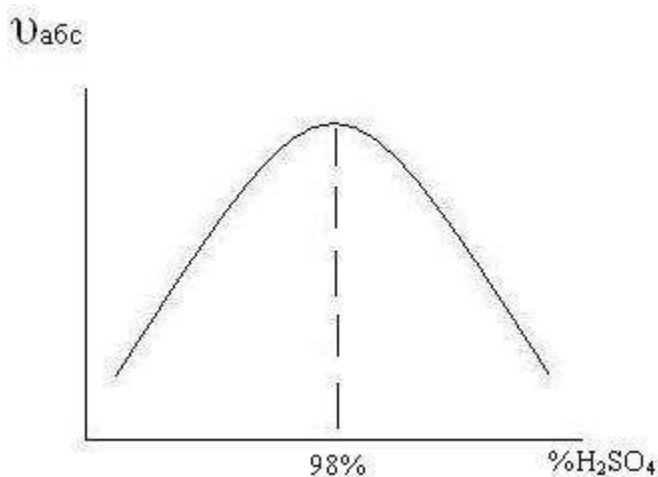


Рис. 7.9. Залежність швидкості абсорбції від концентрації кислоти.

Схема абсорбційного відділення представлена на рис.7.10.

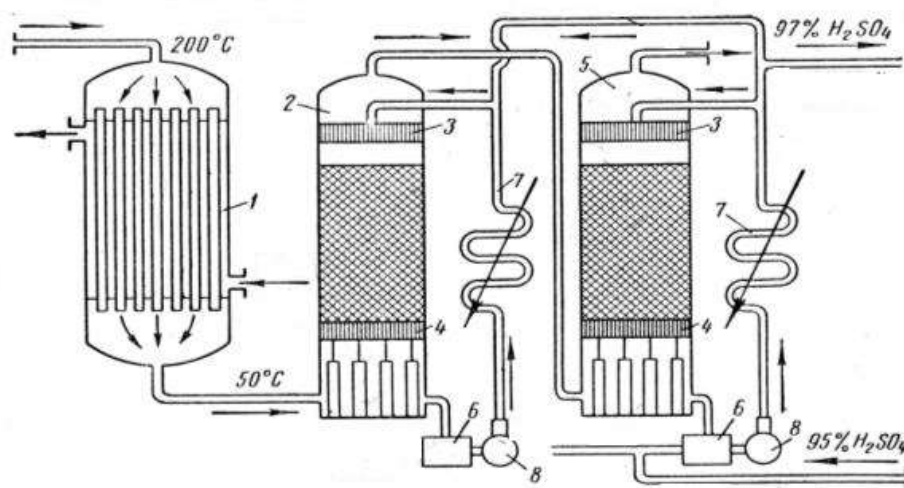


Рис. 7.10. Схема поглинального відділення: 1 – холодильник; 2 – олеумна поглинальна башта; 3 – жолоби, що розподіляють кислоту по насадці; 4 – колошникові градки, що підтримують насадку; 5 – поглинальна башта з 98.3% сульфатною кислотою; 6 – збірник кислоти; 7 – зрошувальні холодильники; 8 – центробіжні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

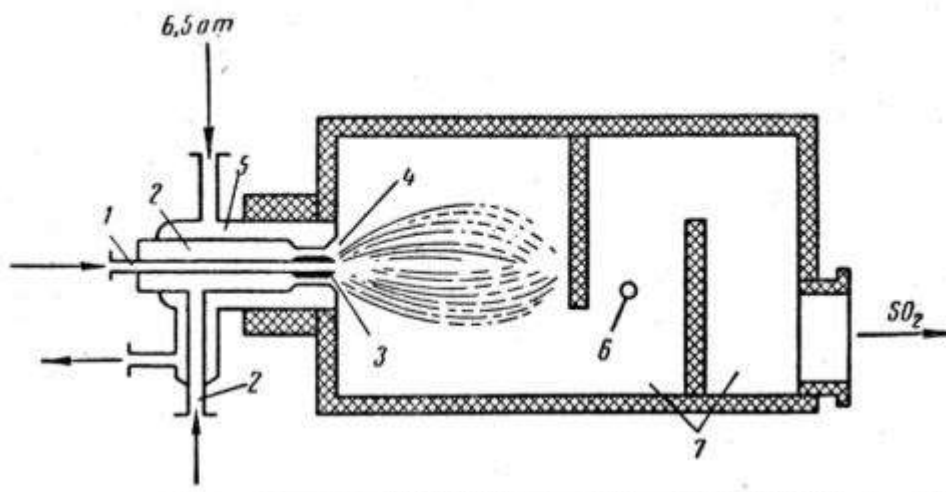


Рис. 7.11. Форсуночна піч для спалювання сірки: 1 – центральна труба для подачі повітря; 2 – подача сірки; 3, 4 – розпорощувачі для сірки і повітря; 5 – парова сорочка; 6 – подача додаткового повітря; 7 – камера опалювання парів сірки.

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 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 H_2SO_4 із сірки не містить відділення очистки газу, відрізняється простотою і має назву «короткої схеми» (рис.7.12.).

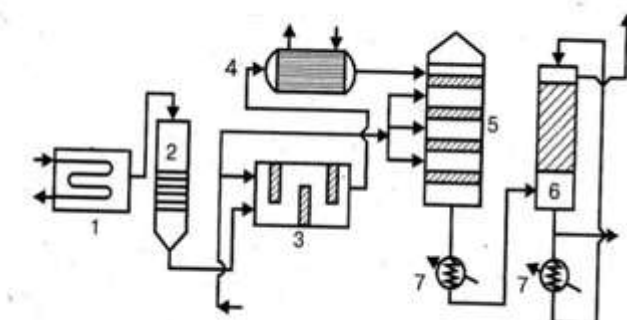


Рис.7.12. Виробництво сульфатної кислоти із сірки:

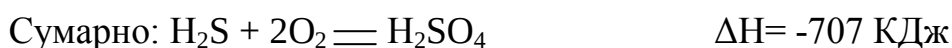
1 – плавильна камера для сірки; 2 – фільтр рідкої сірки; 3 – піч для спалювання сірки (форсуночна); 4 – котел-утилізатор; 5 – контактний апарат; 6 – система абсорбції оксиду сірки(VI); 7 – холодильники сульфатної кислоти.

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 H_2S 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 H_2S , що містить до 90% об. H_2S , 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.

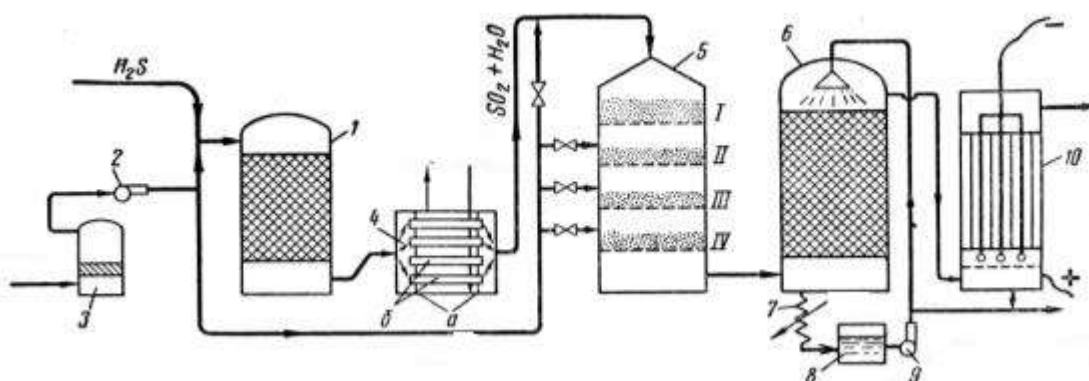


Рис. 7.13. Схема виробництва сульфатної кислоти із сірководню (високої концентрації) за способом «мокрого каталізу»:

1 – піч для спалювання H_2S ; 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 H_2SO_4) і енергетичні (виробництво електроенергії) процеси переробки сировини.

За рахунок теплоти, що виділяється здійснюються всі процеси в технологічній схемі виробництва H_2SO_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).

$\text{N}\equiv\text{N}$ – 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 δ -зв’язок і 2 π -зв’язки).

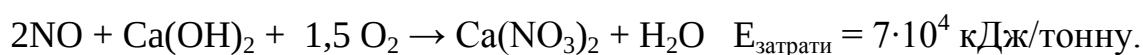
На початку XX століття майже одночасно були розроблені три технічних методи синтезу сполук із молекулярного нітрогену:

1. Дуговий метод:

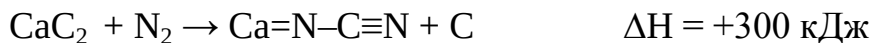


Цей іноді називають метод – методом низькотемпературної плазми (2200°C)

Далі здійснюється доокиснення $\text{NO} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

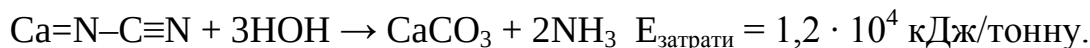


2. Ціаномідний метод:

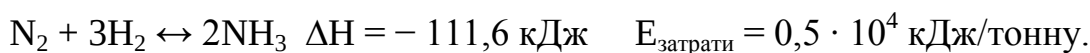


тонкоподрібнений кальцій ціанаміду
карбід кальцію

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 H_2O).

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 CO_2 – очистка відбувається шляхом барботажу газу через водний розчин NaOH ;

Від водяної пари – очистка здійснюється шляхом адсорбції на силікагелі, алюмогелі, цеоліті або ж в результаті виморожування води. Адсорбційно вилучається і ацетилен C_2H_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).

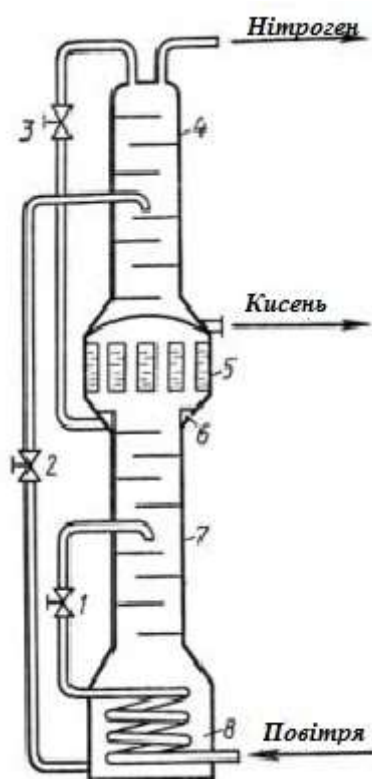


Рис. 8.1. Апарат двохранової ректифікації повітря:

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°C , поступає в змієвик нижньої частини колони, де охолоджується до -160°C повітряно-кисневою сумішшю.

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

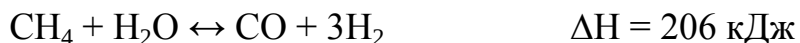
конденсується у випарювачі-конденсаторі (3), а рідина збагачена діоксигеном стікає вниз. У карманах збирається рідина, збагачена динітрогеном (99,5%). З карманів динітроген (флегма) подається на орошення верхньої колони. Повітряно-киснева суміш (40 % O₂ за об'ємом) із нижньої колони подається в середню частину верхньої колони. Угорі верхньої частині збираються пари динітрогену (N₂ % - 99,998), внизу – рідкий діоксиген (O₂ % - 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 (H₂O):



Рівноважний ступінь перетворення зростає при підвищенні температури та збільшенні співвідношення реакційної суміші (H₂O : CH₄). Тиск лише збільшує швидкість, вихід за умови високого тиску падає.

б) діоксигеном (O₂):



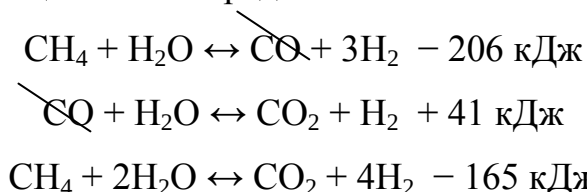
в) вуглекислим газом (карбон (IV) оксидом):



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, °C	Залишок чадного газу (CO), %
Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃	450-500	4
ZnO + Cr ₂ O ₃ + CuO	200-300	0,2

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

Хімізм процесів зберігається, але конверсія відбувається не чистим O₂, а киснем із повітря. Динітроген залишається у реакційній суміші і продуктами процесу є N₂ + H₂ + CO₂. CO₂ – адсорбується і використовується для виробництва карбаміду (сечовини), залишається суміш, що складається з динітрогену і дигідрогену.

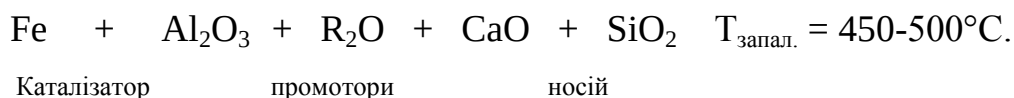
Синтез амоніаку



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:



Механізм дії каталізатора:

I стадія: дифузія молекул H₂ і N₂ 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 (Ar , CH_4).

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

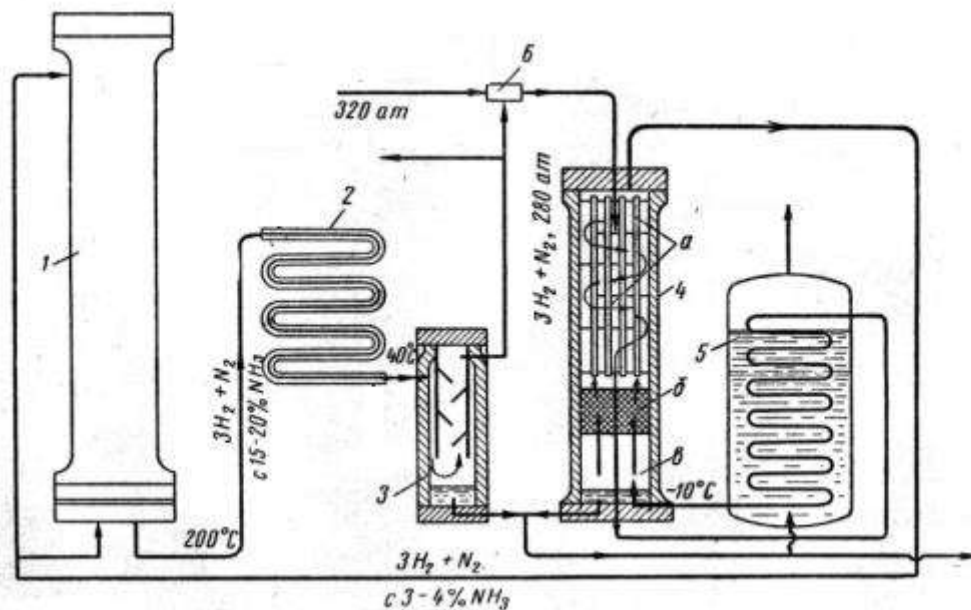


Рис. 8.2. Технологічна схема виробництва амоніаку:

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;
- HNO_3 сильний окиснювач і нітратор;
- конц. 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).

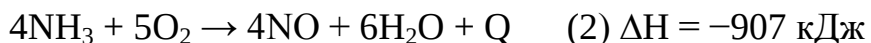
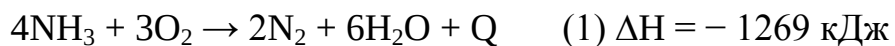
9.1. Виробництво розбавленої нітратної кислоти

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°C (рис. 9.1).

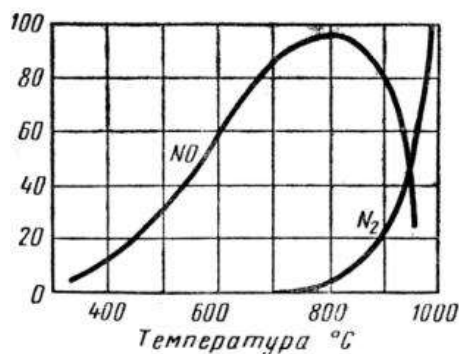


Рис 9.1. Вплив температури на селективність процесу окиснення амоніаку

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

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

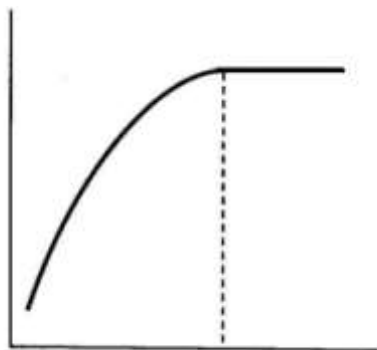


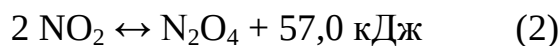
Рис. 9.2. Вплив складу амоніачно-повітряної суміші на селективність процесу окиснення амоніаку.

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:

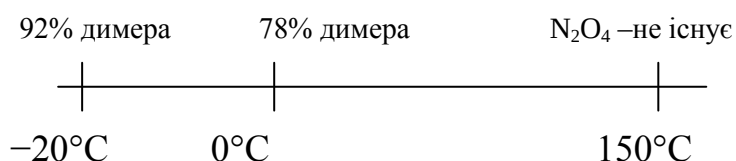




Ці реакції протікають у гомогенній системі з виділенням теплоти і зменшенням об'єму. А отже, зниження температури і підвищення тиску зміщують рівновагу реакції вправо.

За температури вище 600°C рівновага (1) повністю зміщена вліво, за температури нижче 200°C – у присутності O₂ повністю NO перетворюється в NO₂.

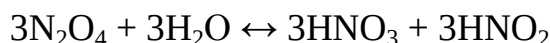
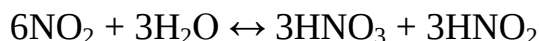
Процес димеризації відповідає схемі:



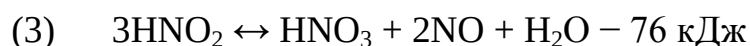
Зниження температури (T↓) і підвищення тиску (P↑) сприяє утворенню димера.

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 ω(%) (HNO₃) < 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).

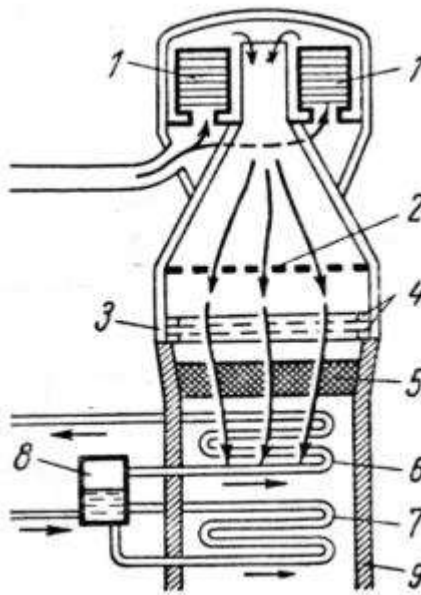


Рис. 9.3. Контактний апарат для окиснення амоніаку

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

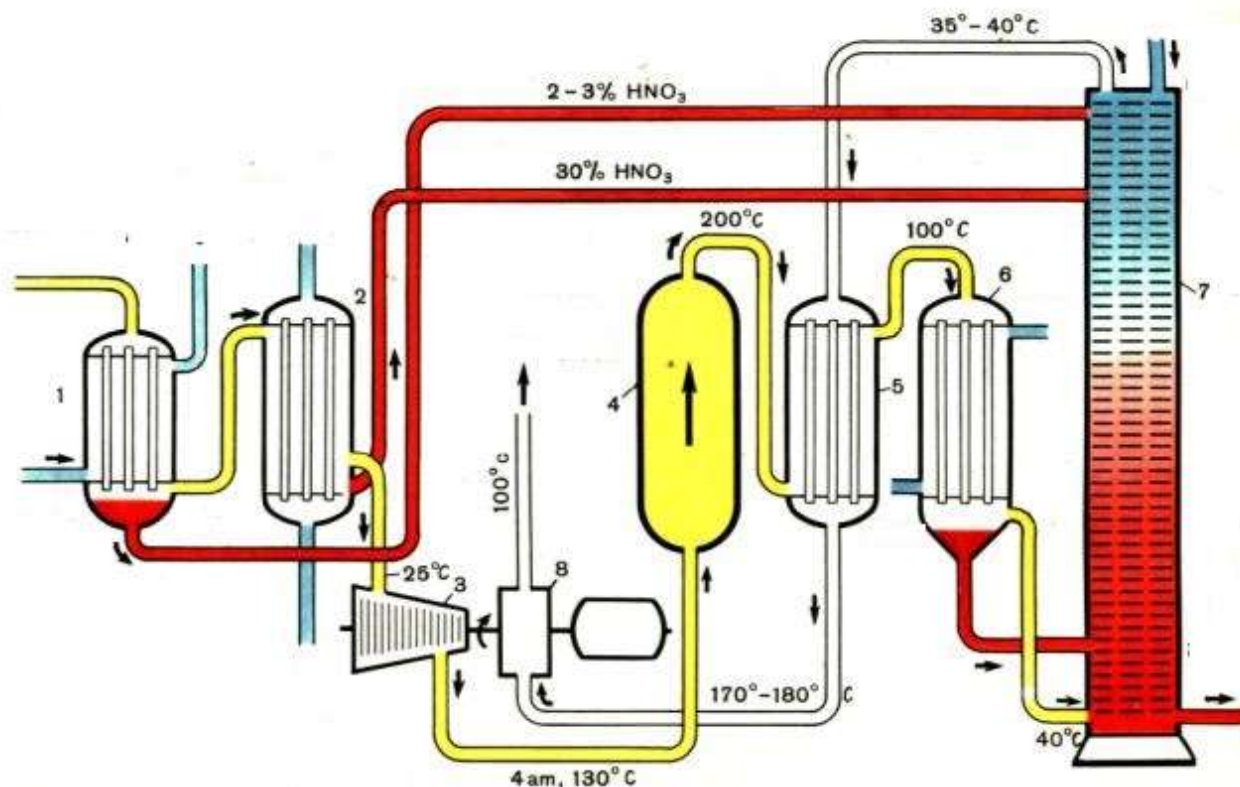
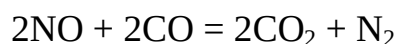
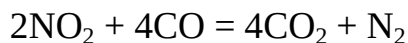
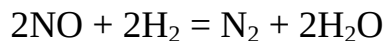
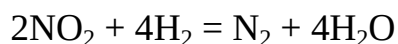
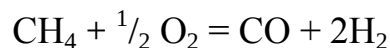


Рис. 9.4. Схема виробництва розбавленої нітратної кислоти комбінованим способом.

1-швидкісний холодильник (температура знижується, при цьому конденсується 3% HNO_3 , кислота відводиться в поглинальну башту);
 2-холодильник-конденсатор (охолоджується до 25°C, утворюється 30% HNO_3 , подається теж в поглинальну башту); 3-турбокомпресор із нержавіючої сталі, забезпечує транспортування нітрозних газів і адіабатичний нагрів суміші до 130°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°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.

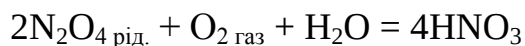
Після апарата (8) газ, що містить N_xO_y відновлюється CH_4 і викидаються в атмосферу:



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.

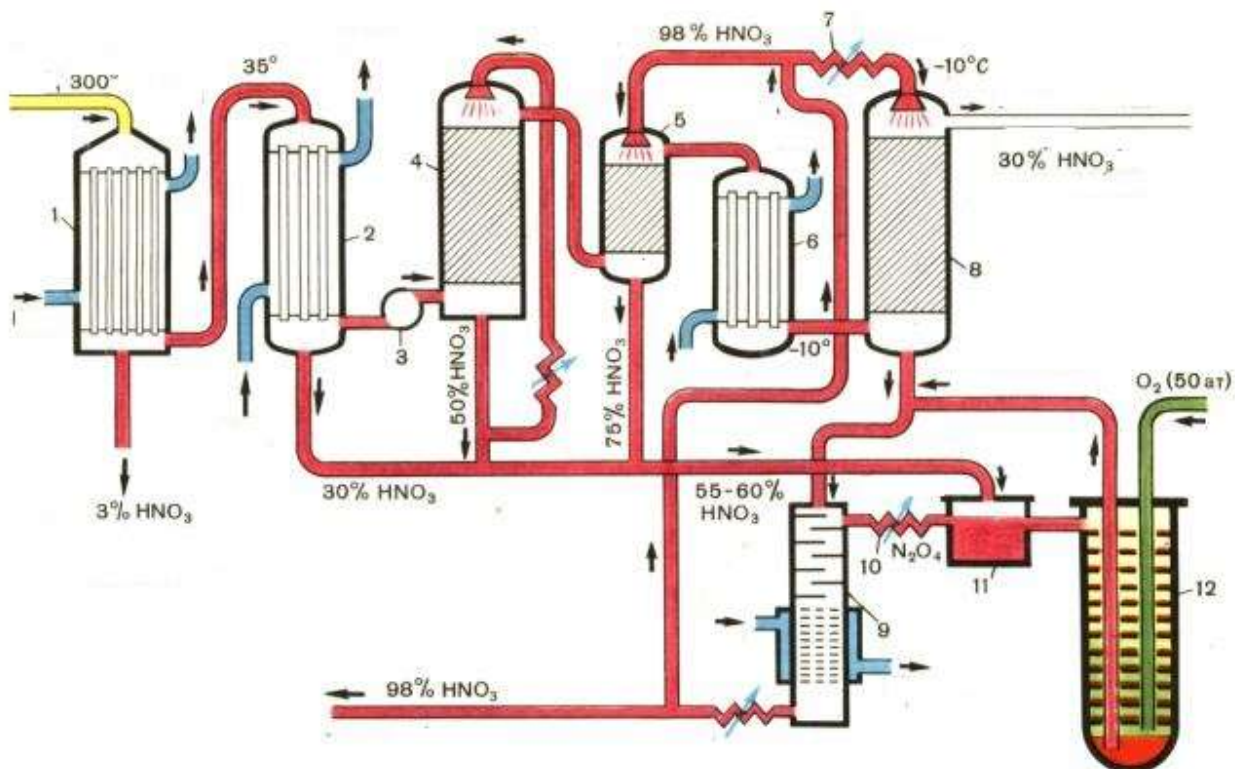


Рис. 9.5. Технологічна схема виробництва концентрованої кислоти прямим синтезом:

1-швидкісний холодильник, виділяється 3% HNO_3 ; 2-холодильник, виділяється 30% HNO_3 ; 3-вентилятор для подачі нітрозного газу; 4-окиснювальна башта, орошується нітратною кислотою; 5-доокиснювач, орошується 98% кислотою; 6-россольний холодильник (-10°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% N_2O_4 , 10,5-26% HNO_3 і 6-9,5% H_2O); 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, N_2O_4 суміш поступає зверху, кисень під тиском 5 МПа подається знизу); 12-холодильник.

9.3. Концентрування нітратної кислоти за допомогою водовіднімаючих засобів

Звичайним випарюванням розведеної HNO_3 не можна отримати продукт з концентрацією 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).

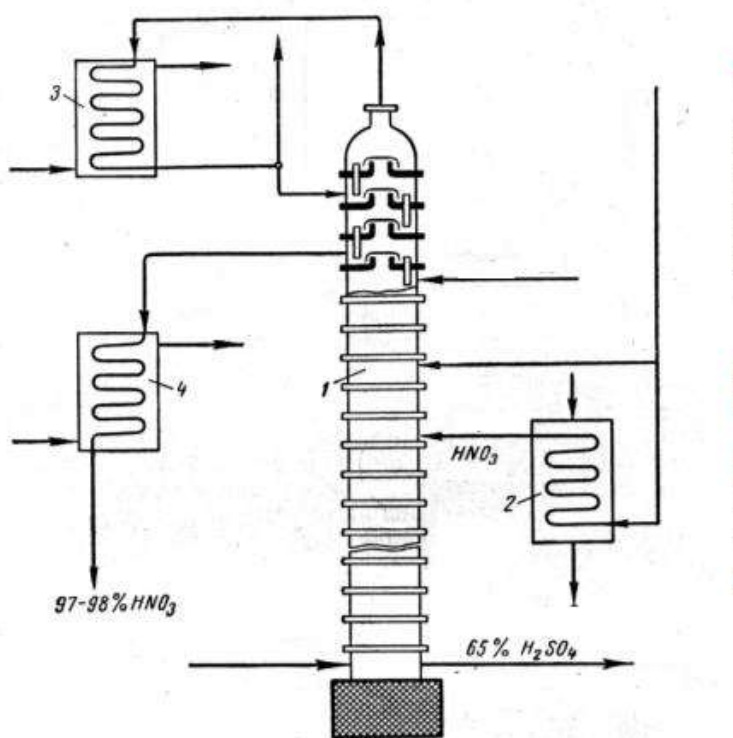


Рис. 9.6. Схема концентрування кислоти за допомогою водовіднімаючих засобів: 1- концентраційна колона; 2- випарювач HNO_3 ; 3-погружний конденсатор; 4- погружний водяний холодильник.

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 внаслідок
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 недостатці 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 B, 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 $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ – вміст калію 22-25% у перерахунку на K_2O ;
- карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 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).

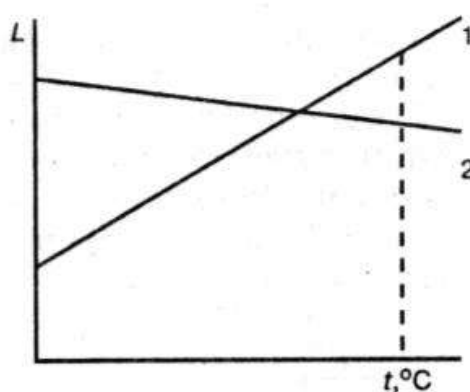


Рис. 10.1. Залежність розчинності KCl і NaCl від температури

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 зворотнього розчину і повернення на 2 стадію.

10.2. Виробництво нітратних добрив

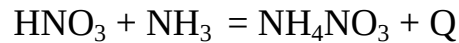
Нітратні добрива містять нітроген у таких формах: NH_4^+ , NO_3^- , NH_2 .

Простежується тенденція до збільшення випуску амоніачної селітри NH_4NO_3 та карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Виробництво амоній нітрату

NH_4NO_3 – кристалічна речовина, $T_{\text{плавл.}} = 169,6^\circ\text{C}$, добре розчинний у воді.

Хімізм процесу:



60% газувати

Апаратне оформлення процесу представлено на рис. 10.2.

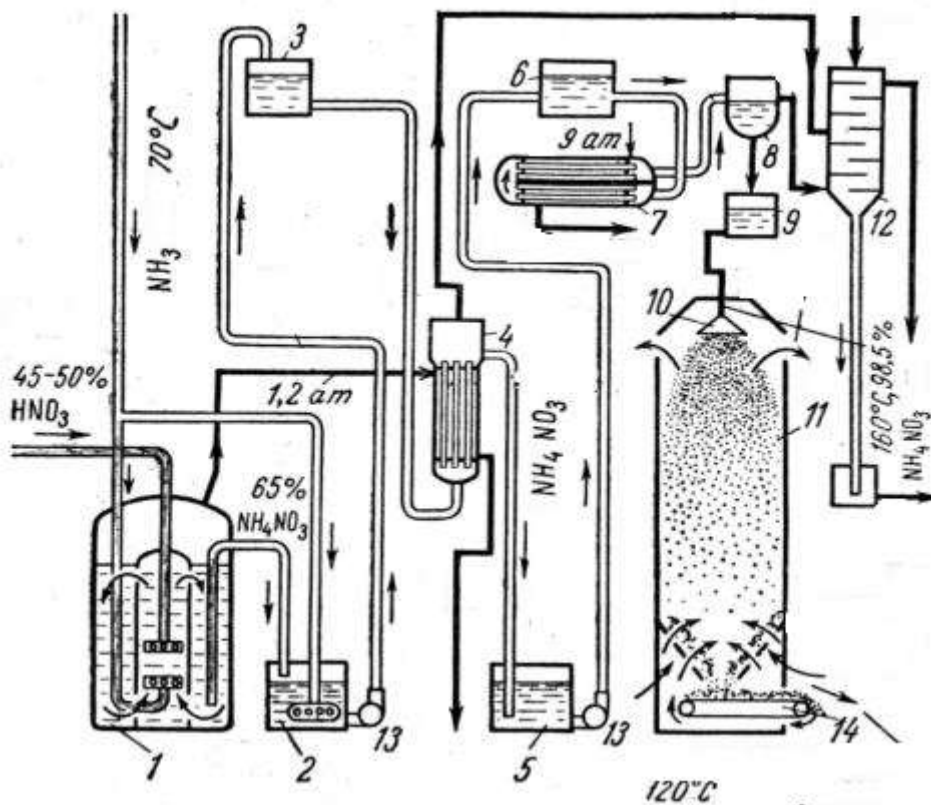


Рис. 10.2. Технологічна схема виробництва амоніачної селітри

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 – розпорошувача плаву

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

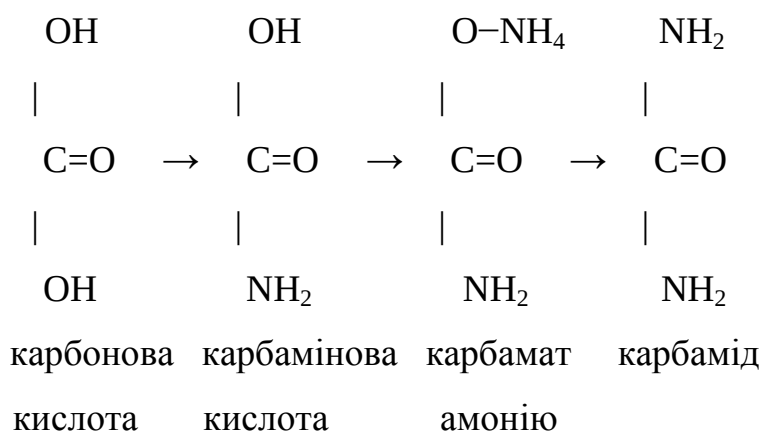
12 - барометричний конденсатор (у якому відбувається процес конденсації водяної пари, що надходить із випарювачів I та II ступенів, об'єм речовини зменшується приблизно в 1200 разів, створюється розрідження в апараті, що є необхідною умовою інтенсифікації процесів випарювання); 13 – насос; 14 – транспортна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

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

NH_4NO_3 – дуже злежується, для усунення цього небажаного явища до добрива додають солі – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

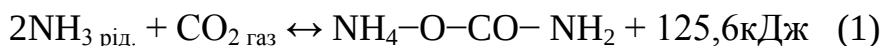
Виробництво карбаміду (сечовини)

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

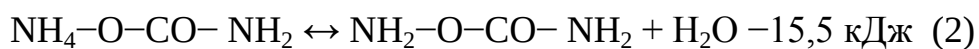


$\text{CO}(\text{NH}_2)$ – тверда кристалічна речовина, $T_{\text{плавл.}} = 132,7^\circ\text{C}$. Добре розчиняється у воді. Речовина використовується як мінеральне добриво для внесення у ґрунт, як харчова добавка до раціону великої рогатої худоби та як сировина для виготовлення пластмас.

Хімізм процесу:



+



Процес протікає в гетерогенній системі, що складається із газуватої фази (NH_3 , CO_2 , H_2O) і рідкої фази, що включає розплавлені і розчинені компоненти (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°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.

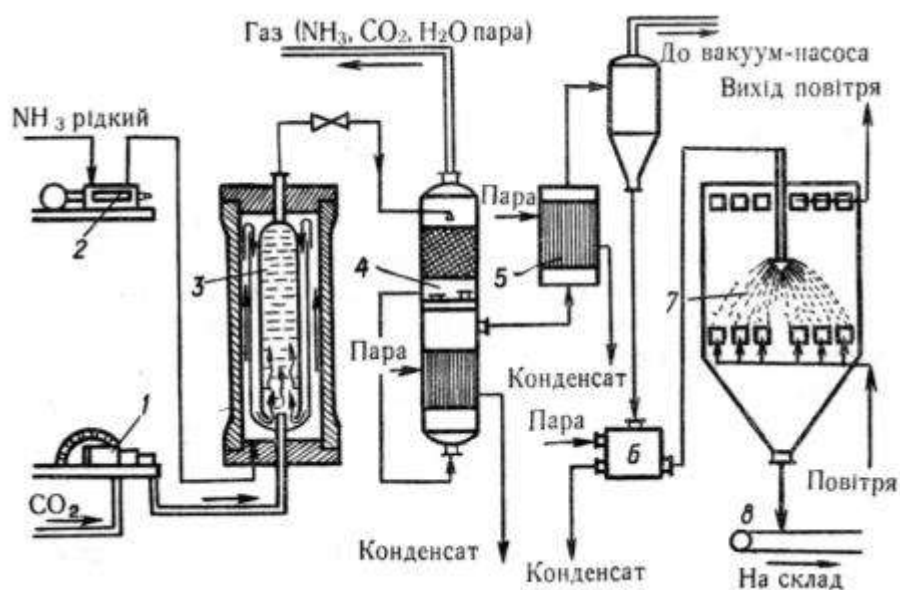


Рис. 10.3. Технологічна схема виробництва карбаміду.

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 колонни (3), регулює температуру); 4 – промивна колона для відгонки NH_3 , CO_2 , H_2O ; 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 CO_2 . Рівновага реакції зміщується вліво за рахунок стиснення парціального тиску 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);

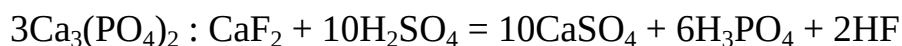
III група (розчинні в сильних кислотах) – фосфоритна мука (середні солі).

Виробництво фосфатної кислоти

Екстракційний метод

H_3PO_4 – безбарвна кристалічна речовина, $T_{\text{плавл.}} = 42,4^\circ\text{C}$, гігроскопічна, розпливається на повітрі. В переохолоджені 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:



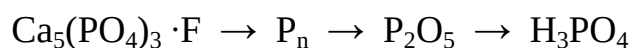
фторапатит

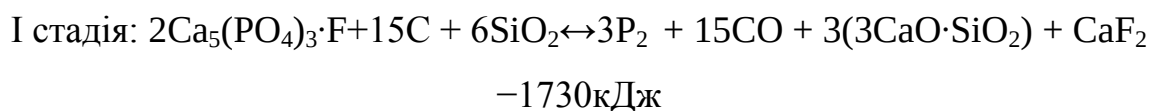
Для утворення крупних кристалів CaSO_4 , що легко відокремлюються необхідно:

- сульфатна кислота низької концентрації;
- тривалий час екстракції (4-8 год);
- перемішування;
- надлишок H_2SO_4 .

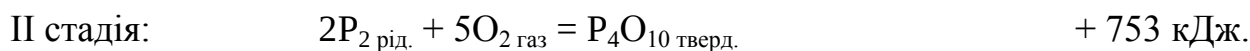
Електротермічний метод

Метод заснований на відновленні фосфатів, з наступним окиснення фосфору і гідратацією P_2O_5 :



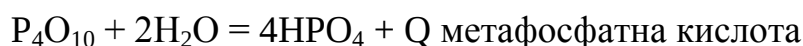


Процес проводять за $T = 1400^\circ\text{C}$ впродовж 20 хв. Для зміщення рівноваги реакції вправо в систему вводять SiO_2 , Al_2O_3 , алюмосилікати, що утворюють шлаки.



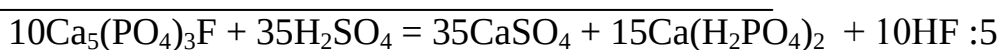
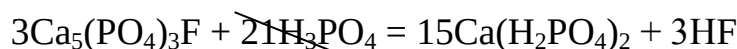
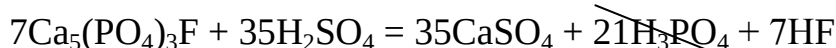
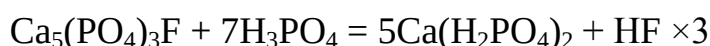
$T = 1000\text{-}1400^\circ\text{C}$, 2-кратний надлишок диоксигену.

III стадія: Гідратація відбувається у дві стадії:



Виробництво суперфосфату

Простий суперфосфат



Наявність 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).

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

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

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

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

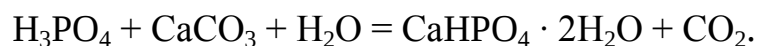
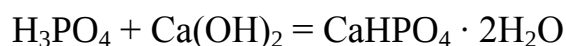
I стадія: відбувається в реакторі, ступінь розкладу 50%;

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

- розпорошувальних (РС);
- барабанних грануляторах (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% P_2O_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.

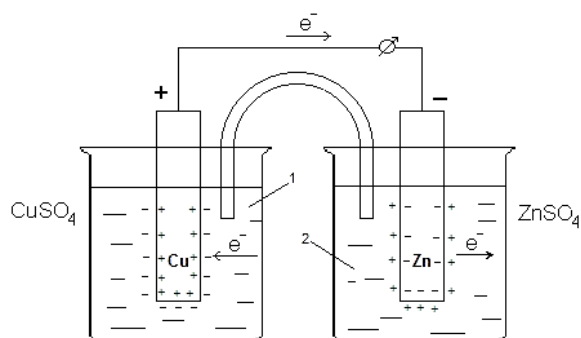
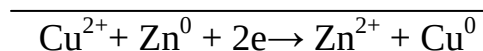
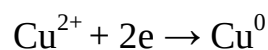
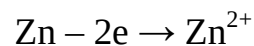


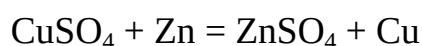
Рис. 11.1 Схема гальванічного елемента Данієля – Якобі

- 1) Адсорбція Cu^{2+} із розчину поверхнею електроду;
- 2) Перехід 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,

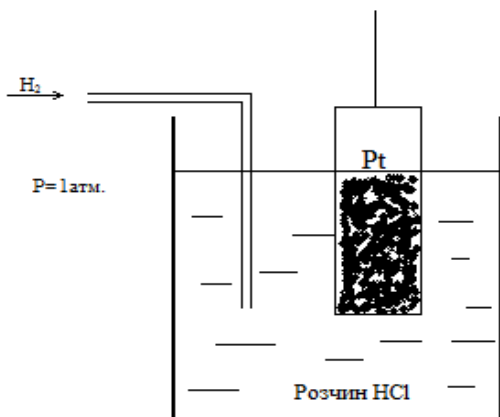


Рис. 11.2. Схема водневого електроду

тому його визначають за відношенням до умовного нуля – водневого електроду (рис. 11.2). У такому пристрої роль електроду – виконує платина, покрита платиновою чорню, 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.

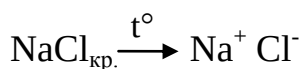
Для протікання електролізу необхідне обладнання:

- 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;

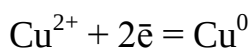
Другорядні:

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

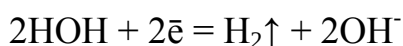
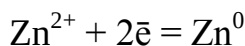
Порядок відновлення катіонів на катоді із водного розчину

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:

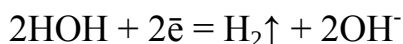
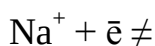
- речовини, що мають вищий стандартний окисно-відновний потенціал ніж Sn^{2+}/Sn , відновлюються із водних розчинів дуже легко, вода не створює їм конкуренції:



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



- речовини, що мають стандартний окисно-відновний потенціал менший, ніж Al^{3+}/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 (Cl^- , I^- , Br^- , 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:

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

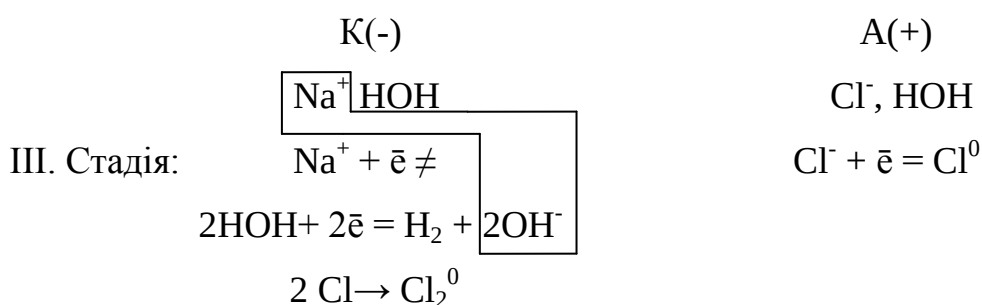
Електроліз водного розчину натрій хлориду

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 OH^- 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.

Таблиця 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 обпik (1400°C)

Сировина: вапняк, крейда, доломіт, а також мергелі (високодисперсні вапняк та глина).

Для обпiku шихти використовують барабанні обертові печі ($d = 3,5-5,0\text{ м}$, $l = 185\text{ м}$)

II стадія: Подрібнення клінкеру. Охолоджений клінкер витримують на складі впродовж 10-15 діб для гідратації, а потім клінкер поступає в дробилки і млини, де досягається розмір частинок 0,1 мм і менше.

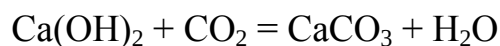
Бетон – це штучний камінь, що отримується при затвердінні суміші води, цементу, піску і наповнювачів. У якості наповнювачів використовують: пісок, гравій щебінь, пемзи, шлаки, газо- та піноутворювачі, шамотові порошки та залізну арматуру. У даному випадку має місце утилізація викидів.

Виробництво повітряного вапна

Розрізняють три види повітряного вапна:

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

Затвердіння відбувається на основі реакції:

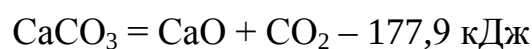


Сировиною слугують:

- крейда
- вапняк
- доломіт

Процес включає три стадії:

I стадія. Обпik карбонатної сировини:



Зворотний гетерогенний ендотермічний процес. Рівновага 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:

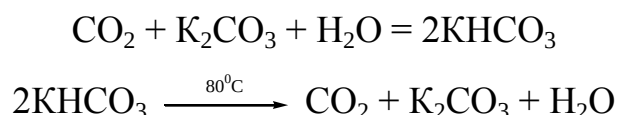


Апарат: гідратори барабанного типу періодичної та неперервної дії.

III стадія: утилізація CO_2 (усунення парникового ефекту).

У газі, що виділяється на першій стадії міститься до 30% 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.

R_2O – Na_2O , Li_2O , K_2O

RO – CaO , PbO , BaO , MgO , ZnO , SrO , FeO

R_2O_3 – Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3

RO_2 – SiO_2 – до 70% маси.

За призначенням скло ділиться на:

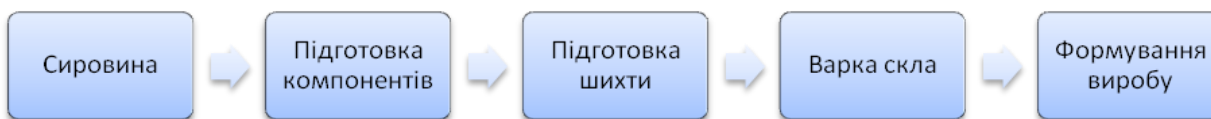
- будівельне
- тарне
- побутове
- художнє
- хімічне

- оптичне
- спецпризначення

Сировина:

1. Склоутворювачі: SiO_2 , PbO , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 .
2. Барвники: Cu(I) , Fe(II) , Co(II) , Cr(III) , AuCl_3 , CuSO_4 .
3. Глушники забезпечують(матовість скла): As_2O_3 , SnO_2 , SnS .
4. Знебарвлювачі (усувають жовту і зелену фарбу): MnO_2 .
5. Освітлювачі (видаляють газові включення): NaNO_3 , NH_4Cl , As_2O_3 .

Принципова схема виробництва



Способи формування скла

- витягування на машинах човникового і безчовникового способу (листо́ве, 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°C):

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

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

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

Сітали отримують керованою примусовою кристалізацією, шляхом внесення в розплав каталізаторів кристалізації – металів в колоїдному стані (Au, Ag, Pt), а також 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

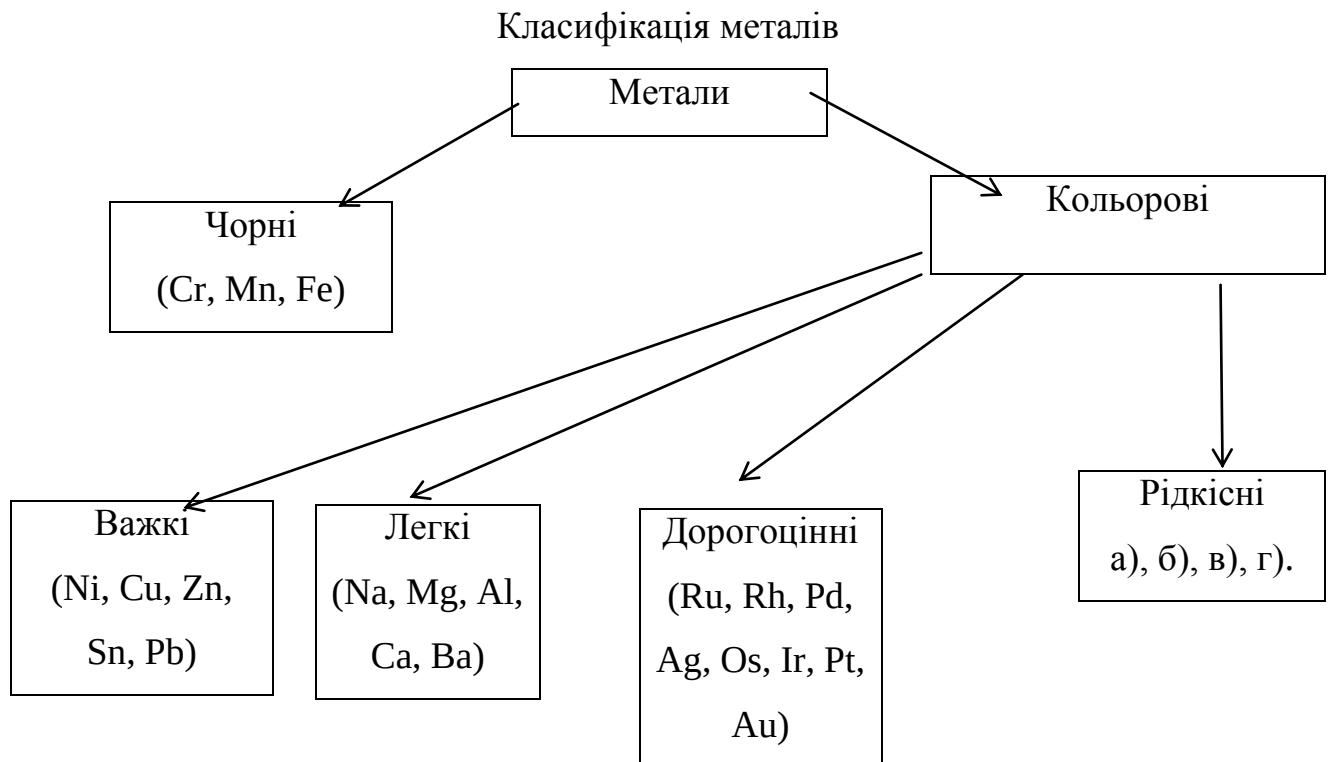
Глина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$); пісок (SiO_2 ; Fe_2O_3) – це сировина для виробництва цегли.

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. 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, Nr, Pu)

13.1. Виробництво чорних металів. Загальні положення

Залізо – твердий, світло-сріблястий 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)

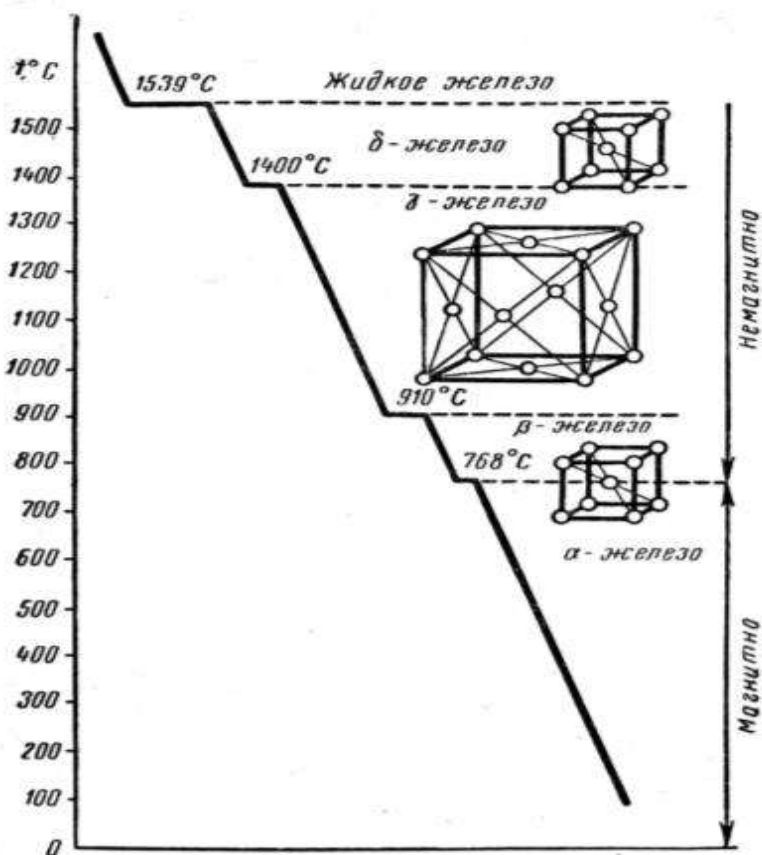


Рис. 13.1 Алотропічні модифікації заліза

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).

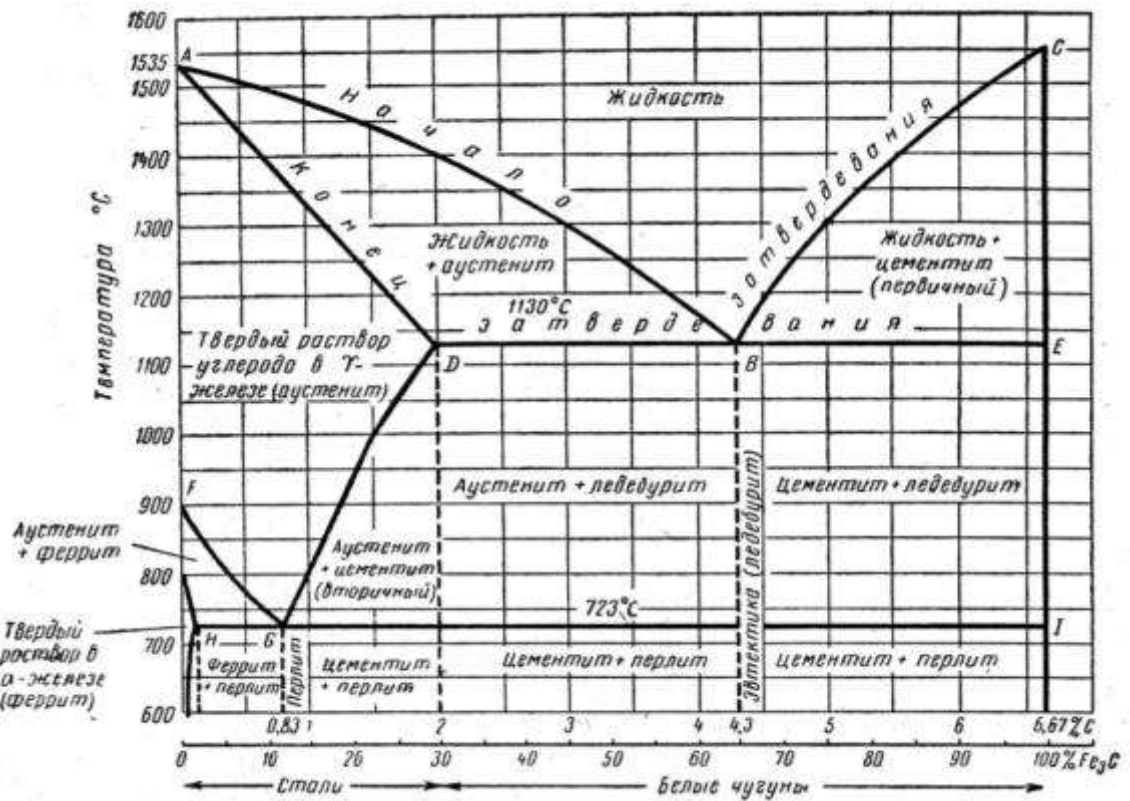


Рис. 13.2 Діаграма стану системи « ферум-карбон»

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 розплаву нижче лінії *AB* із нього викристалізуються аустеніт, а нижче лінії *BC* – цементит, що називається первинним, так як виділяється із розплаву. 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, Φ – число фаз.

Φ – 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)

FeS_2 – пірит, залізний або сірчаний колчедан;

Fe_3O_4 – магнітний залізняк (50-60 % Fe)

Fe_2O_3 – червоний залізняк (51-66 % Fe)

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 CaCO_3 (вапняк), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломіт).

- 4) марганцеві руди – MnO_2 , Mn_2O_3 , 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, SiO₂.

Апаратне оформлення процесу: агломераційна машина (рис.13.3)

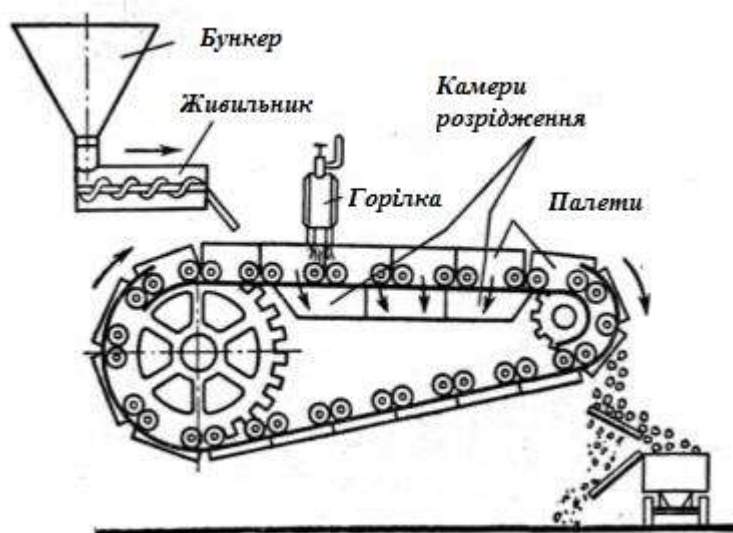


Рис.13.3. Агломераційна машина

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.

Апаратурне оформлення процесу: гранулятори барабанного адіобатичного типу (рис.13.4)

Для доменної плавки використовують суміш агломерату і апатитів в співвідношенні 2:1.

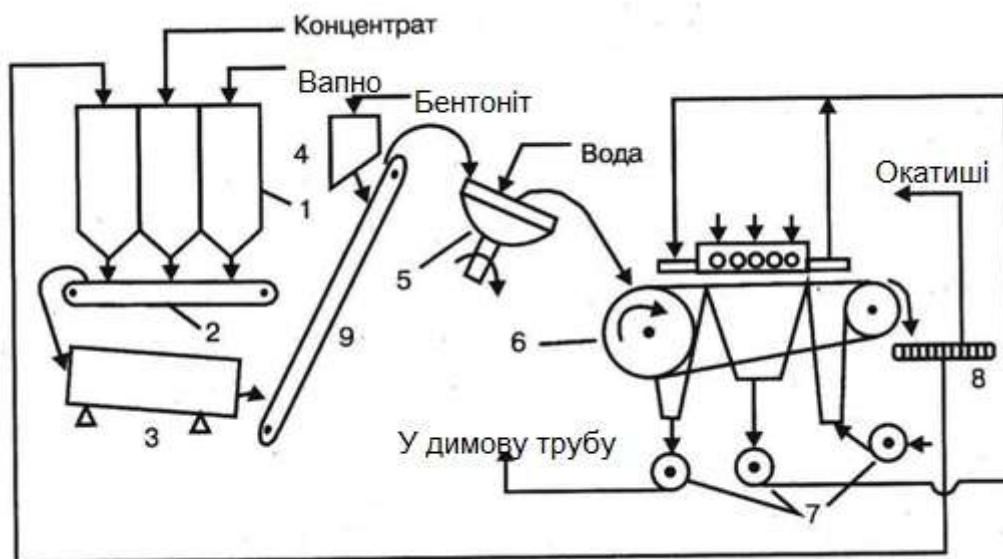


Рис. 13.4. Технологічна схема виготовлення окатишів

1-бункери компонентів шихти; 2- збірник транспортер; 3- змішувальний барабан; 4-бункер дніпродисперсної глини (бентоніту); 5-тарілчастий гранулятор; 6-обікова 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

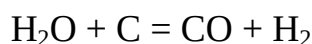
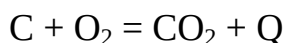
протікання процесів відновлення руди, утворення і розділення чавуну і шлаку. На рис.13.5 представлено розріз доменної печі, назву зон та розподіл температур за висотою:



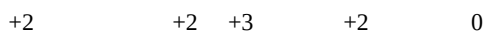
Рис.13.5. Профіль доменної печі

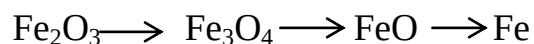
Фізико-хімічні та хімічні процеси, що відбуваються у домні можна звести до кількох груп. Вони наведені нижче, причому їх номери відмічені на схемі печі у тих її зонах, у яких вони відбуваються.

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.

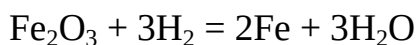
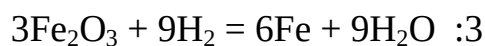
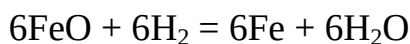
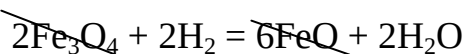
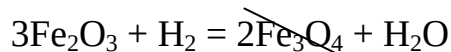
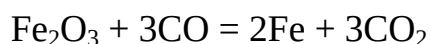
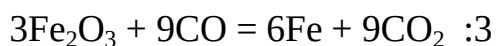
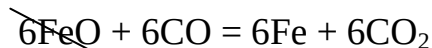
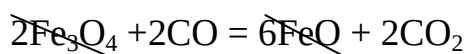
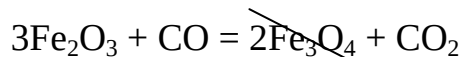


3. *Відновлення оксидів заліза* розпочинається за температури 600°C і протікає ступінчасто від вищих оксидів до нижчих, тобто:

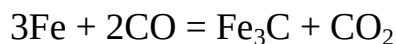
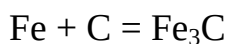




Завершується процес відновлення за температури 1200 С:



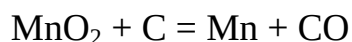
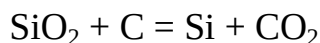
4. *Карбонізація заліза і одержання чавуну* карбонізація губчастого заліза відбувається при його контакті з доменними газами, що містять карбон (II) оксид і розпечений кокс:



В процесі карбонізації заліза температура плавлення заліза знижується з 1539° до 1135° С.

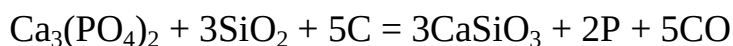
5. *Відновлення домішок*

Кремній і манган відновлюються лише за реакціями прямого відновлення за температури 1150-1300 С.



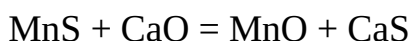
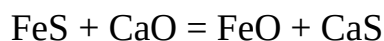
6. *Утворення шлаків:* у доменному процесі одночасно з утворенням чавуну утворюються шлаки у вигляді різноманітних силікатів.
7. *Реакції за участю сульфуру та фосфору:* ці два елементи суттєво погіршують якість чавуну, тому їх вміст у сплаві необхідно обмежити.

Відновлення фосфору відбувається за температури 1100° С за реакцією:

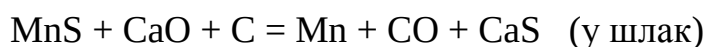
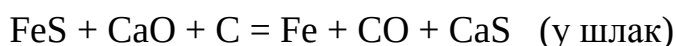


Відновлений фосфор розчиняється в залізі і повністю переходить у чавун. Тому отримати метал із низьким вмістом фосфору можна лише на основі низькофосфористої шихти.

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 сульфур у 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/см³ здійснюється через нижню льотку, а шлак, що має густину 2,5 г/см³, виводиться з домни через верхню льотку, 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

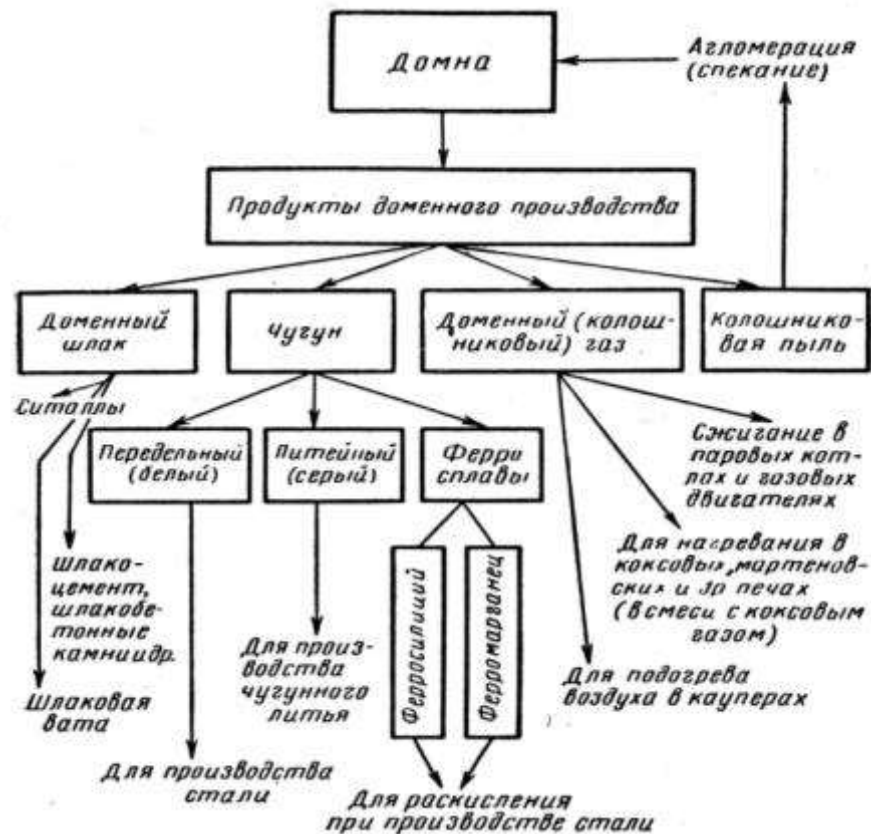


Рис. 13.6. Продукты доменного виробництва:

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°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.

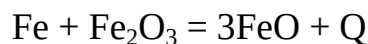
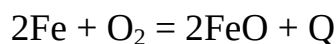
Для поліпшення якості існують два способи вторинної переробки сталі: рафінування (ковшова металургія) і переплав твердих злитків (переплавні процеси).

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

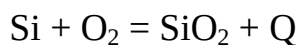
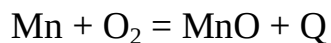
I стадія: одержання окисних агентів:

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.

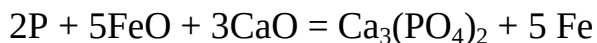


Через 3-5 хв. Процес продовжується за рахунок діоксигену розчиненого у шлаці:



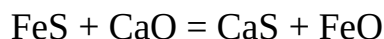
III стадія: дефосфоризація

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:



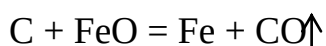
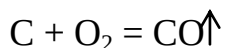
IV стадія: десульфуризація

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 сульфур у шлак у відповідності до реакції:



V стадія: окиснення карбону

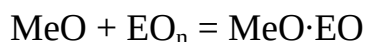
Ця стадія є основною реакцією при плавці сталі, так як знижує вміст карбону до межі, за якою чавун перетворюється у сталь. Окиснення починається з моменту подачі диоксигену до конвертора і відбувається за рахунок диоксигену розчиненого в металі і в шлаці:



Інтенсивний барботаж газу CO крізь розплав металу називають «закипанням» сталі.

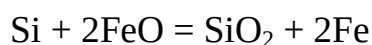
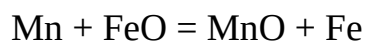
VI стадія: утворення шлаків

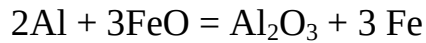
Шлак в процесі плавки утворюється в результаті взаємодії основних, кислотних і амфотерних оксидів у складі металічної шихти:



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.

Апаратурне 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)

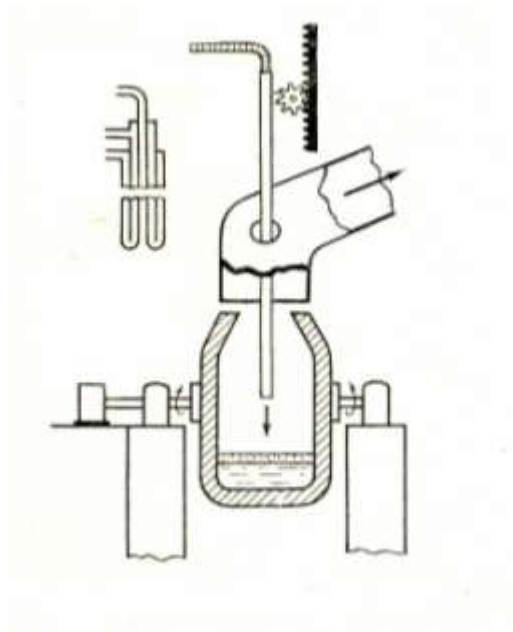


Рис. 13. 7. Кисневий конвертор для виплавки сталі:

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.

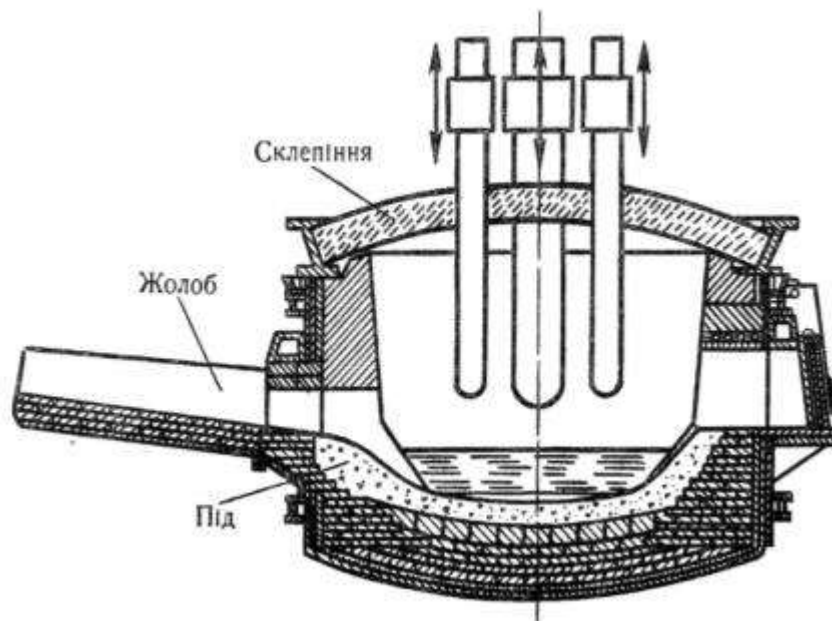


Рис. 13.8. Дугова піч:

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.

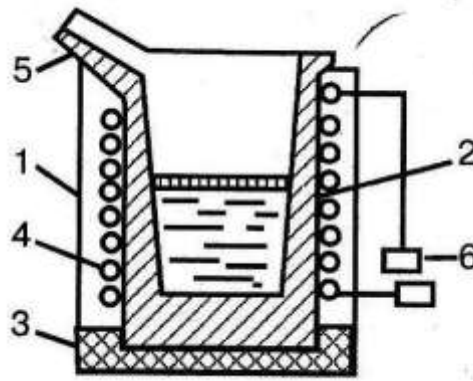


Рис. 13.9. Індукційна піч:

*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 двоухванні печі (рис. 13.10.). В основу їх дії покладено принцип роботи кисневого конвертора – окиснення карбону і домішок продувкою шихти диоксигеном.

При цьому у двох ванних печах для нагріву шихти використовують частину тепла, що виділяється відходящими газами.

Двоухванні печі складаються із двох ван, робочий простір яких спарено між собою загальними склепіннями. Кожна ванна має головку, в якій розміщені фурми для подачі диоксигену 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.

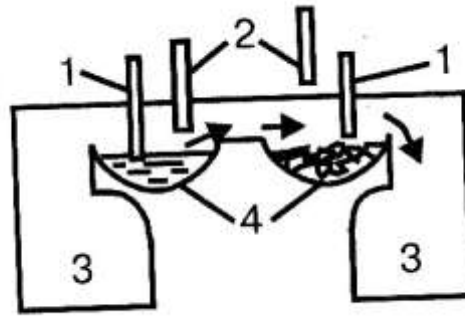


Рис. 13.10. Двохванна піч:

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 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 **α -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 прямооточної дії з рухливими ковпачками.

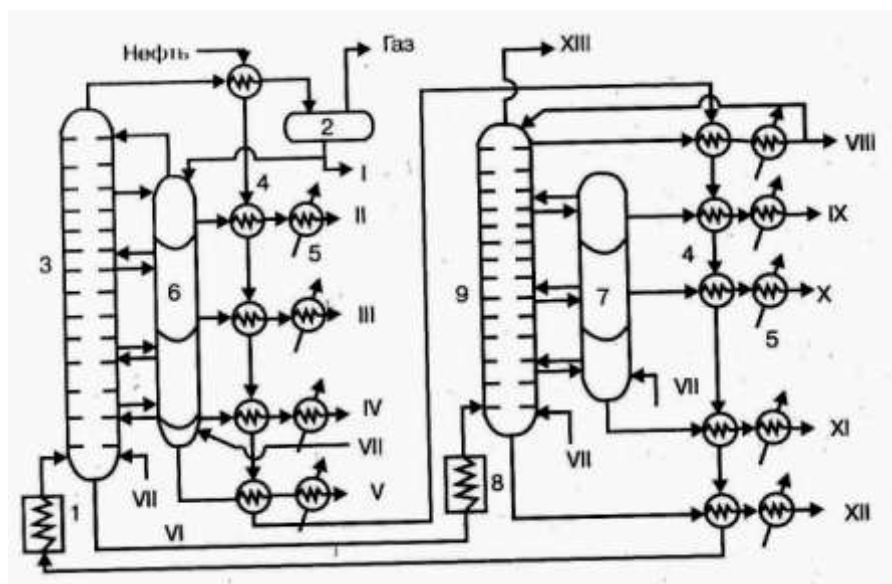


Рис. 15.1. Технологічна схема установки АВТ:

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°C)
2. – лігроїн (180°C)
3. – гас (200°C)
4. – дизельне паливо (300°C)
5. – газойль (350°C)
6. – мазут (вище 350°C)
7. – пара
8. – веретенне масло (240°C)
9. – машинне масло (280°C)
10. – легке циліндрове масло (320°C)
11. – важке циліндрове масло (360°C)
12. – гудрон (вище 370°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), α -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 переробки твердого вугілля ґрунтуються 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.

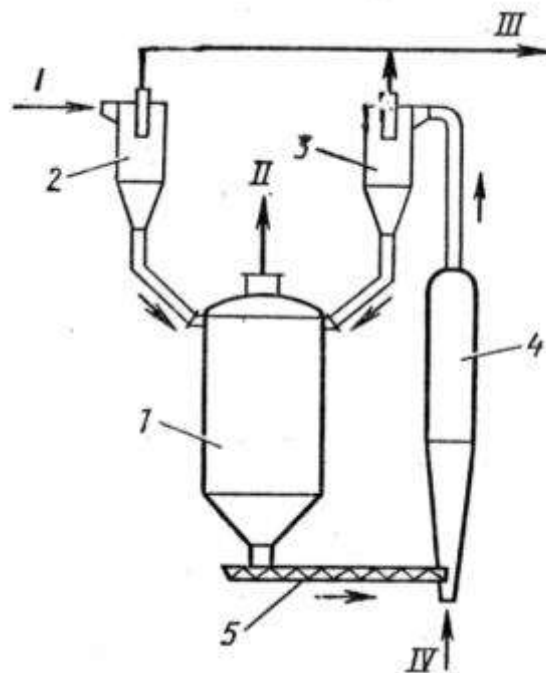


Рис.15.2 Схема напівкоксування подрібненого палива з твердим теплоносієм:

1 – 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 гідрогену і метоксильних 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.**

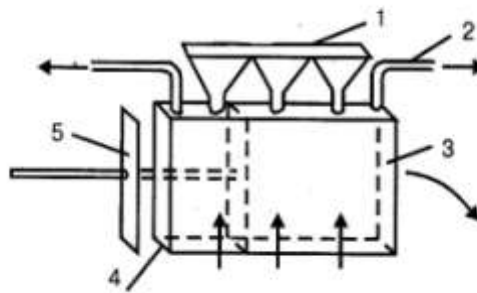


Рис. 15.3. Схема коксової печі:

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 $950^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$. Щоб запобігти його горінню на повітрі і забезпечити можливість транспортування до складу і збереження, його охолоджують до $100-250^{\circ}\text{C}$.

Існує два способи гасіння:

мокрый – витрати води $4-5 \text{ м}^3/\text{т}$ 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:

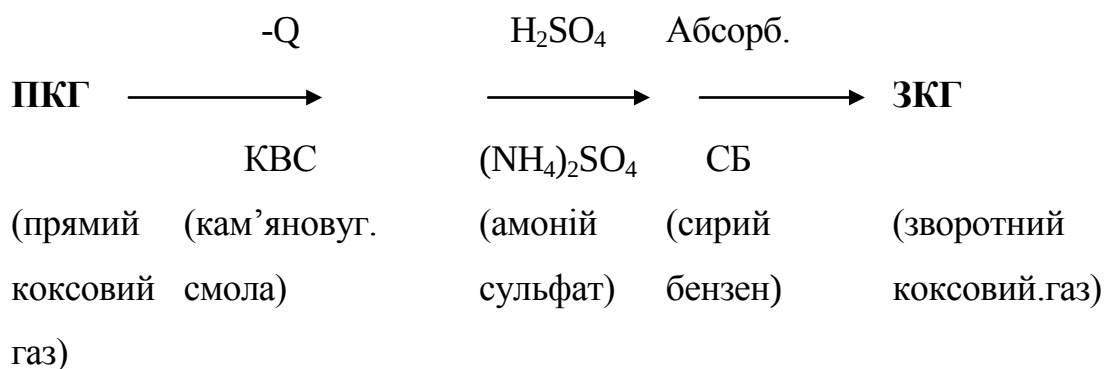
- відсутність викидів пари і стічних вод;
- одержання коксу з мінімальною вологістю;
- утилізація теплоти коксу.

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/м³ до 16500 – 46000 кДж/м³.

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.

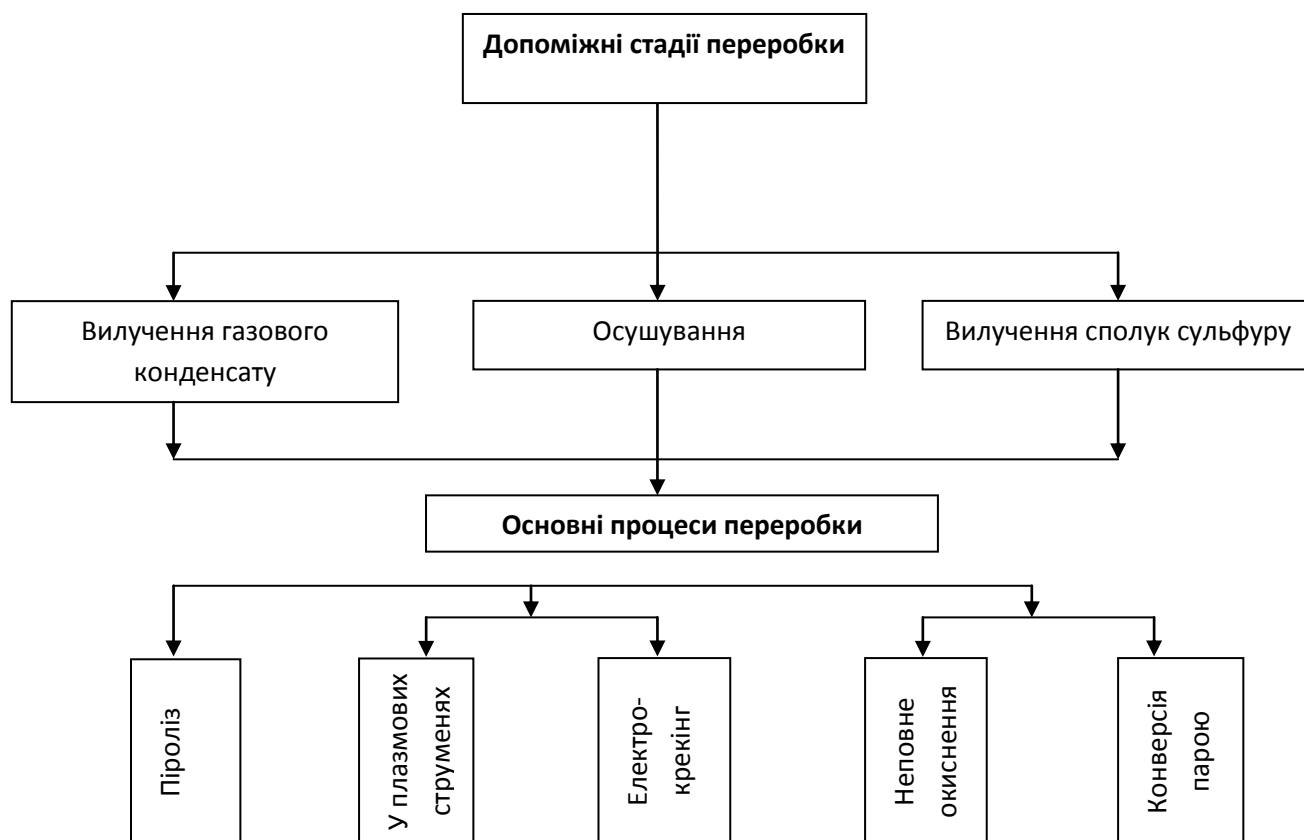


Рис. 15.4. Схема процесів переробки природних газів

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 ацетелен, 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.

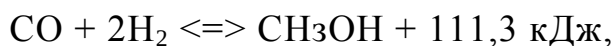
Продукцією тонкого синтезу є складні за будовою речовини, що виробляються у незначних кількостях (індикатори, каталізатори, фармацевтичні засоби тощо). Продукти органічного синтезу мають суттєві переваги у порівнянні з натуральними. Так, барвники мають значно багатший спектр кольорів та більшу стійкість; синтетичні волокна – міцніші, не дають *усадки*; гумові вироби здатні зберігати еластичність у широкому температурному інтервалі (від -70°C до 300°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 $(250 \dots 300) \cdot 10^5$ 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 гази 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⁻¹.

Згідно з технологічною схемою, зображеною на рис. 16.1, свіжий синтез-газ, попередньо очищений від механічних домішок, H_2S 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°C 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°C і в холодильнику-конденсаторі 6 до температури $25\ldots 30^\circ\text{C}$, 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.

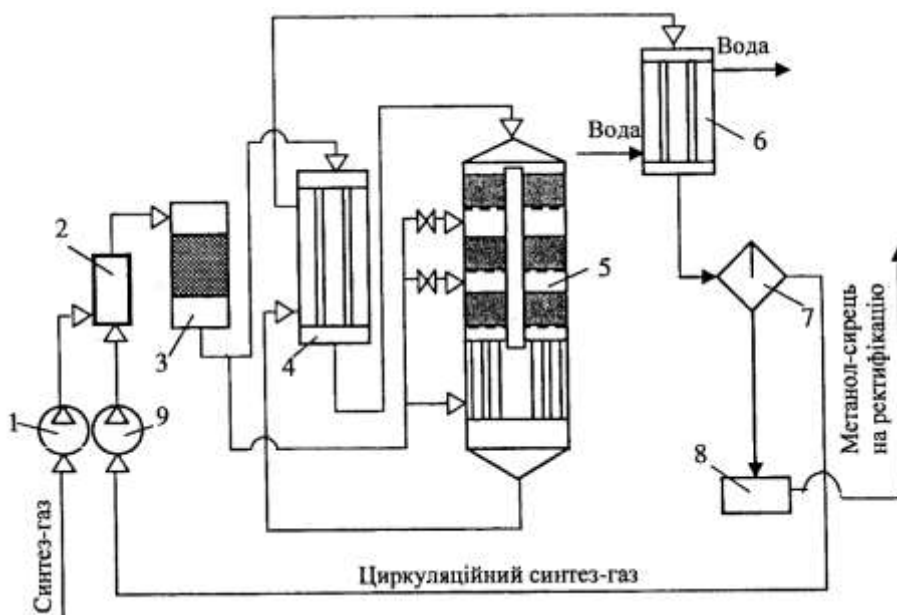
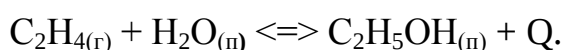


Рис. 16.1 Технологічна схема синтезу метанолу: 1 - п'ятиступеневий компресор; 2 - змішувач; 3 - фільтр-адсорбер; 4 - теплообмінник; 5 - колона синтезу; 6 - конденсатор; 7 - сепаратор; 8 - збірник метанолу-сирцю; 9 - циркуляційний компресор

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.

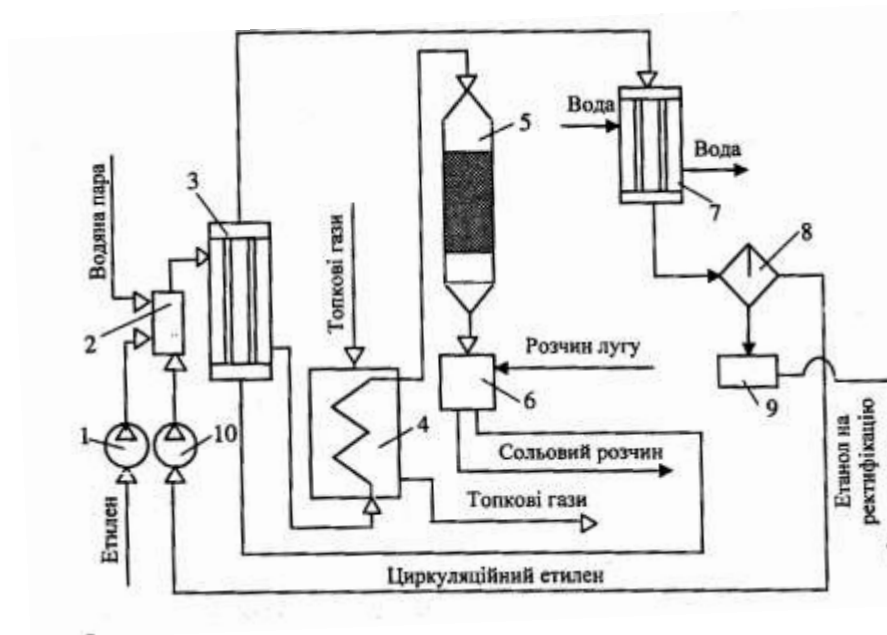


Рис. 16.2. Технологічна схема виробництва етанолу каталітичною гідратацією етилену в паровій фазі: 1 - компресор; 2 - змішувач; 3 - теплообмінник-рекуператор; 4 - трубчаста піч; 5 - контактний апарат; 6 - нейтралізатор; 7-холодильник-конденсатор; 8- сепаратор; 9-збірник

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 гідrataції 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.

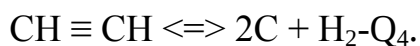
Перевагами цього способу виробництва є більша простота технології та зменшення корозії апаратів і трубопроводів порівняно з сульфатнокислотою гідратацією, тому саме пряма гідратація етилену ширше застосовується в промисловості.

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°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°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 (Al_2O_3). Насадка за усією довжиною печі має циліндричні канали, якими рухаються гази. Спочатку насадка розігрівается до $1400\ldots 1600^\circ\text{C}$ 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 розігрівается, 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 $7\ldots 10$ 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 $2:1\ldots 1,6:1$. 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.

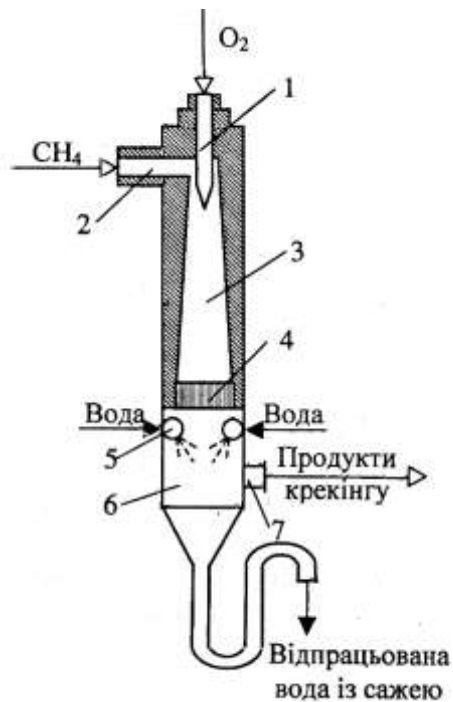


Рис. 16.3. Схема конструкції печі термоокиснювального крекінгу метану: 1 - штуцер для подачі кисню; 2 - штуцер для подачі природного газу; 3 - камера змішування; 4 - колосникові ґрати; 5 - форсунка для розбризкування охолоджувальної води; 6 - камера охолодження газів; 7 - штуцер для відведення продуктів крекінгу

Попередньо підігріті до 500°C технічний кисень і метан ($400\ldots 500 \text{ м}^3/\text{год}$ 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 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 % C_2H_2 , 26 % CO , 54 % 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.

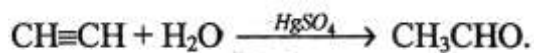
Електрокрекінг

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 CH₄ - 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.

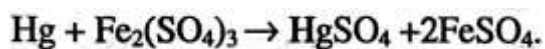
16.4 Виробництво оцтового альдегіду (етаналю) гідратацією ацетилену

Ще у 1881 р. М.Г. Кучеров відкрив реакцію, названу його ім'ям, за якою ацетилен за температури 100 °C, барботуючи через 10 %-й розчин сульфатної кислоти, що містить каталізатор - меркурію (II) сульфат, гідратується і перетворюється в етаналь (оцтовий альдегід або ацетальдегід)



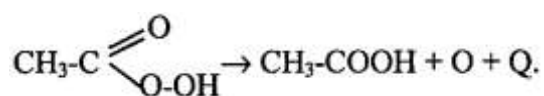
Ступінь перетворення ацетилену за один цикл становить 50...60 %, тому він після відділення утвореного ацетальдегіду повертається в процес. Вихід цільового продукту становить 96 % від теоретичного. Каталізатор під час гідратації частково розкладається, виділяючи металічний Меркурій. Тому

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.

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.

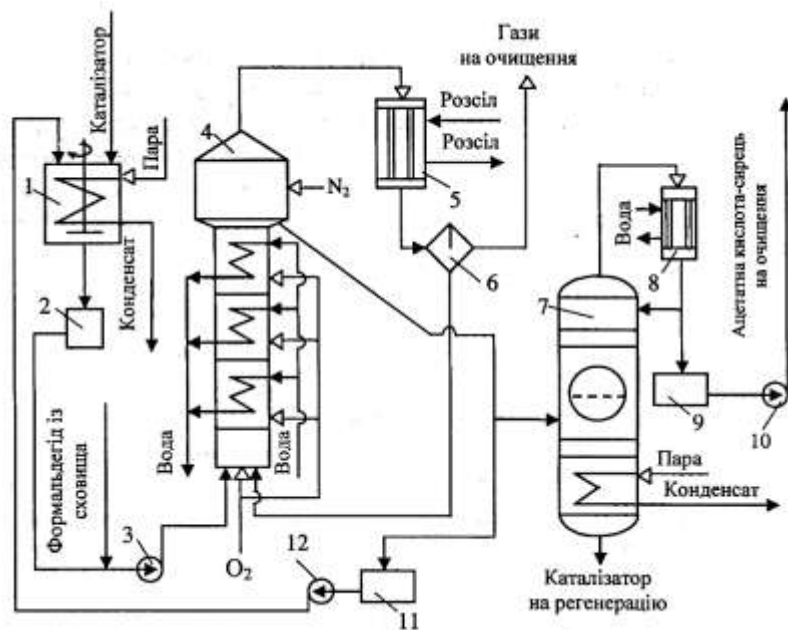


Рис. 16.5. Технологічна схема виробництва ацетатної кислоти: 1 - розчинник; 2 - напірний бак; 3, 10, 12 - насоси; 4 - колона для окиснення; 5 - холодильник- конденсатор; 6 - сепаратор; 7 - ректифікаційна колона; 8 - дефлегматор; 9, 11-збірники кислоти

Пари ацетатної кислоти та ацетальдегіду, які виходять з верхньої царги колони, охолоджуються в холодильнику-конденсаторі 5 розсолем до -10°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. Лебедєва. 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 бутилену (-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 бутадієнсирець, який очищається ректифікацією.

Виробництво бутадієну (дивінілу) за способом С.В.Лебедева

За цим способом одночасно відбуваються процеси дегідрування і дегідратації етилового спирту за реакцією



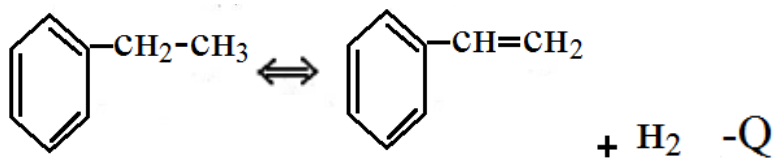
Ця реакція належить до гетерогенно-каталітичних процесів. Каталізатором служить суміш цинку оксиду з алюмінію оксидом. Цинку оксид забезпечує відщеплення дигідрогену, а алюмінію оксид - відщеплення води. Крім основної реакції, відбуваються побічні процеси, які призводять до утворення альдегідів, вищих 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.

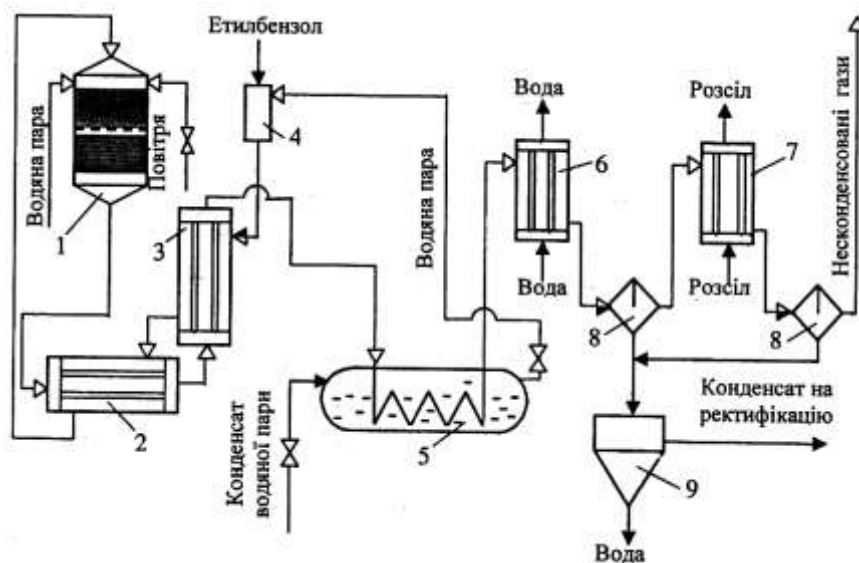
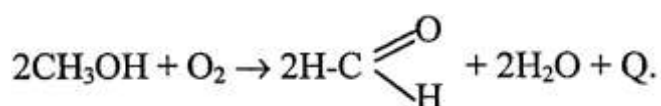


Рис. 16.6 Технологічна схема виробництва стиrolу: 1 – контактний апарат; 2 - перегрівач; 3 – випарник; 4 – змішувач; 5 – котел-утилізатор; 6,7 – конденсатори; 8 – сепаратори; 9 - відстійник

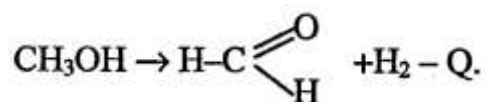
16.8. Виробництво формальдегіду

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.

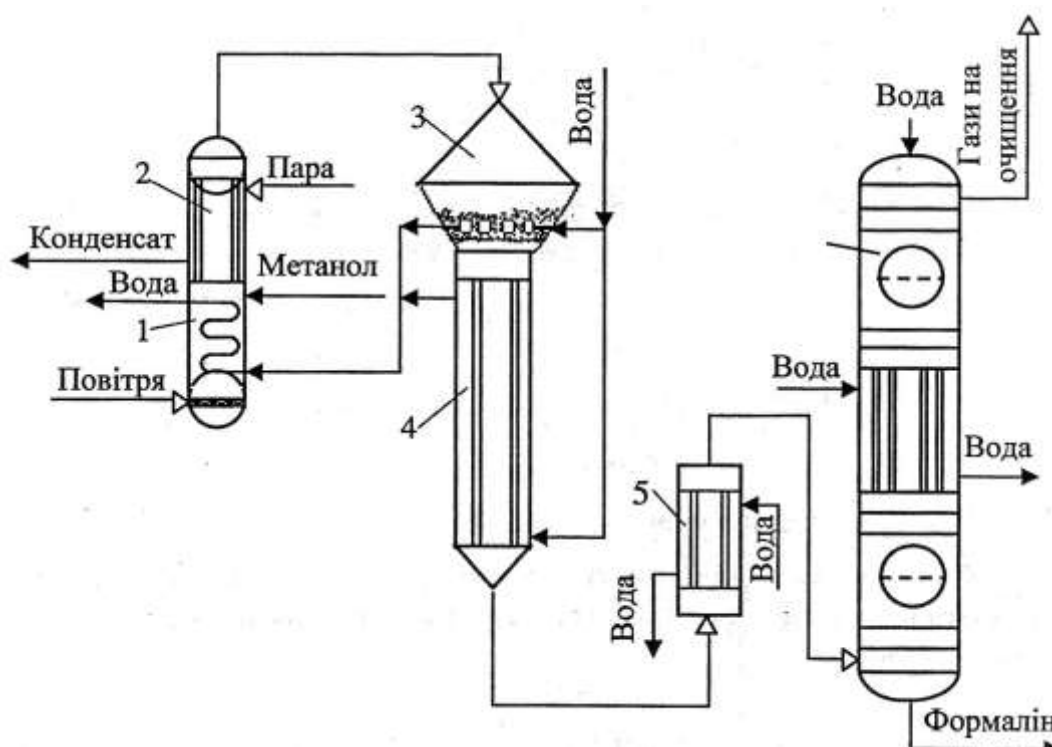


Рис.16.7. Технологічна схема виробництва формальдегіду: 1 – випарювач метанолу; 2 - перегрівай метанолоповітряної суміші; 3 - контактний апарат; 4, 5 -охолодильники; 6 - абсорбер

У випарнику 1 рідкий метанол випаровується за температури 45...55 °С унаслідок нагрівання гарячою водою, яка виходить з контактного апарата 3 та охолодильника 4 і подається у змійовик випарника. Через барботер у випарник подається ретельно очищене повітря. Унаслідок змішування утворюється

спиртоповітряна суміш, яка містить 0,5 г CH_3OH 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 $650\ldots 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.): CH_2O 20...21; N_2 36...38; решта - домішки H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH та інші, охолоджується водою у холодильнику контактного апарата 4 до $110\ldots 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ ДО КУРСУ

1. Алтухов К.В. Химическая технология [текст] : учебник / К.В.Алтухов, И.П.Муклѐнов, Е.Е.Тумаркин. – М.: Просвещение, 1985.
2. Гончаренко А.І. Основи хімічної технології [текст] : підручник / А.І.Гончаренко, О.В.Стеценко. – К.: Вища школа, 1971.
3. Соколов Р.С. Химическая технология [текст] : у 2 т. / Р.С.Соколов – М.: Владос, 2000.
4. Химическая технология [текст] : учебник / под редакц. А.В.Белоцветова. – М.: Просвещение, 1971.
5. Вольфович С.И. Общая химическая технология [текст] : у 2 т. / С.И.Вольфович, А.П.Егоров, Д.А.Энштейн. – М.: Госуд. научно – техн. издательство химич. Литературы, 1953.
6. Мухленов И.П. Общая химическая технология [текст] : учебник / И.П.Мухленов, Д.А.Кузнецов, А.Я.Авербух. – М.: Высшая школа, 1974.
7. Білий О.В. Фізична хімія [текст] : підручник / О.В.Білий. – К.: ЦУЛ, 2002.
8. Яворський В.Т. Загальна хімічна технологія [текст] : підручник / В.Т.Яворський, Т.В.Перекупко, З.О.Знак, Л.В.Савчук. – Львів.: Видавн. Національного університету «Львівська політехніка», 2005.
9. Дьетнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии [текст] : учебник : у 2 т./ Ю.И.Дветнерский. – М.: Химия, 1995.
10. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов [текст] : учебник/ А.Н.Зеликман, Б.Т.Коршунов. – М.: Металургия, 1991.
11. Амелин А.Г. Технология серной кислоты [текст] : учебник/ А.Г.Амелин. – М.: Химия, 1971.
12. Касаткин А.Г. Основные процессы и апараты химической технологи [текст] : учебник / А.Г.Касаткин. – М.: Химия, 1971.
13. Антрощенко В.Й. Технология азотной кислоты. [текст] : учебник / В.Й.Антрощенко, С.И.Каргин. – М.: Химия, 1970.

14. Воскобойников В.Р. Общая металлургия [текст] : учебник / В.Р.Воскобойников. – М.: Металлургия, 1973.
15. Лебедев П.Г. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. [текст] : учебник / П.Г.Лебедев. – М.: Химия, 1976.
16. Позан М.Е. Технология минеральных солей [текст] : учебник / М.Е.Позан. – Л.: Химия, 1976.