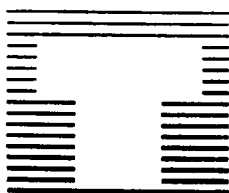


ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Под редакцией проф. И. П. МУХЛЕНОВА

Издание четвертое,
переработанное и дополненное

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию в качестве учебника
для студентов химико-технологических специальностей
высших учебных заведений



Москва «Высшая школа» 1991

ББК 35
О-75
УДК 66.0(075)

Авторы:

И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн, Е. С. Тумаркина, Н. В. Кузичкин

Рецензент:

проф. Н. М. Лебедева (Казанский химико-технологический институт)

Основы химической технологии: Учеб. для студентов
О-75 хим.-технол. спец. вузов/И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн,
Е. С. Тумаркина; Под ред. И. П. Мухленова. — 4-е изд.,
перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1991. — 463 с.: ил.
ISBN 5-06-001735-4

В учебнике рассмотрены основные закономерности протекания химических процессов, принципы работы и моделирования химических реакторов, а также вопросы синтеза, анализа, оптимизации, расчета и надежности химико-технологических систем (ХТС). Освещены экологические и энергетические проблемы химической технологии.

Четвертое издание (3-е — 1983 г.) значительно дополнено по сравнению с третьим и переработано в соответствии с развитием технического прогресса.

О 2802000000(4309000000)—070 211—91
001(01)—91

ББ'

6

ISBN 5-06-001735-4

© Коллектив авторов,

Предисловие

Химические процессы и реакторы, объединенные в химико-технологические системы, составляют основу производства во многих отраслях промышленности, в том числе химической, нефтехимической, минеральных удобрений, металлургии черных и цветных металлов, целлюлозной и лесохимической, строительных материалов, пищевой, химико-фармацевтической, фото- и киноматериалов. Продукты химической промышленности обеспечивают химизацию всего народного хозяйства, в том числе и агропромышленного комплекса.

Развитие химической промышленности требует все больше делать акцент на разработку и внедрение высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих, а также экологически чистых технологий.

Химико-технологическими методами производят десятки тысяч продуктов, изучение технологии которых в общем курсе химической технологии невозможно. В этом нет и необходимости, так как по мере развития химической технологии все более типизируются химические процессы и реакторы. Разработаны химико-технологические системы с однотипными процессами и реакторами, которые можно применять в производстве многих химических продуктов с учетом непринципиальной специфики. Поэтому инженерам-технологам-химикам необходимо твердое знание общих закономерностей химической технологии, наиболее типичных химико-технологических процессов и реакторов, принципов создания рациональных автоматизированных химико-технологических систем.

Применение общих закономерностей к конкретным химико-технологическим процессам лучше всего изучить на примерах производств, которые основаны на типовых процессах, имеют большое народнохозяйственное значение и наиболее соответствуют профилю данного вуза.

Книга состоит из двух частей. В первой части изложены теоретические основы химической технологии, включая сырьевую, энергетическую и экологическую проблемы. Конкретное применение общих закономерностей и методов, рассмотренных в первой

части, студент изучает на примерах важнейших производств, описанных во второй части учебника.

Четвертое издание учебника «Основы химической технологии» значительно дополнено и переработано соответственно происходящему развитию химической технологии. Усилена математизация при изложении основных закономерностей химических процессов, расчета химических реакторов и химико-технологических систем с учетом того, что лекции сочетаются с индивидуальными занятиями студентов по расчетам химико-технологических процессов на ЭВМ. Комплексная автоматизация химических производств на основе применения ЭВМ вызвала необходимость изучения химико-технологических систем (ХТС); соответственно в книгу включена новая глава, в которой на современном научном уровне изложены вопросы синтеза, анализа, оптимизации, расчета и надежности ХТС.

Значительно расширены по сравнению с третьим изданием и обновлены основополагающие главы — «Основные закономерности химической технологии» и «Химические реакторы».

Принципиально новые положения введены в главу «Экологические проблемы химической технологии». Рассмотрены основные современные направления охраны биосферы и показана необходимость и возможность приближения к безотходной технологии. Последовательно рассмотрены методы обезвреживания отходящих газов, сточных вод и твердых отходов с получением продуктов, необходимых для народного хозяйства. Применительно к отдельным производствам охрана природы рассмотрена во второй части учебника.

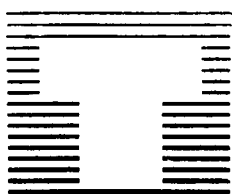
Совершенно по-новому в свете современных требований освещены энергетические проблемы химической технологии.

Коренным образом переработана глава «Органический синтез», которая теперь включает производство бутадиена. В главе, посвященной высокомолекулярным соединениям, заново рассмотрены физико-химические основы полимеризации и поликонденсации с выводом уравнений для расчета процессов и состава полимеров.

Книга написана в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей институтов, в которых студенты изучают инженерные дисциплины, включая курс процессов и аппаратов химических производств. Она может быть частично использована в качестве пособия студентами университетов.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы и замечания д-ру техн. наук, проф. Н. М. Лебедевой, а также коллективу преподавателей курса общей химической технологии Ленинградского технологического института им. Ленсовета и с признательностью воспримут все предложения читателей учебника, направленные на улучшение его содержания и структуры.

Авторы



Теоретические основы химической технологии

Технология — наука о наиболее экономичных способах и процессах производства промышленных продуктов из природного сырья.

Способ производства* — это совокупность всех операций, которые проходит сырье до получения из него продукта. Способ производства складывается из последовательных операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Совокупность операций представляет собой химико-технологическую систему (ХТС). Описание ХТС называют технологической схемой. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах (машинах); она представляет собой сочетание различных технологических процессов. В химических аппаратах-реакторах, как правило, одновременно протекают гидравлические, тепловые, диффузионные и чисто химические (реакционные) процессы.

Технологию делят на механическую и химическую. В механической технологии рассматривают процессы, в которых изменяются форма или внешний вид и физические свойства материала, а в химической — процессы коренного преобразования состава, свойств и внутреннего строения вещества. Это деление в значительной степени условно, так как при изменении вида материала часто меняются его состав и химические свойства. Так, например, литейное производство относится к механической технологии, но при литье металлов происходят и химические реакции. Химические процессы, в свою очередь, во всех производствах сопровождаются механическими.

Исторически химическую технологию условно подразделяют на технологию неорганических и органических веществ, хотя оба раздела технологии объединяются общими принципами и закономерностями.

* Технологический термин «способ производства», естественно, отличается от общественного экономического понятия о способе производства как единстве производительных сил и производственных отношений.

Глава 1

Значение и развитие химической промышленности в СССР

Уровень развития химической промышленности наряду с металлургией, энергетикой, машино- и приборостроением определяют экономический потенциал государства. Имею поэтому все развитые страны большое внимание уделяют улучшению химической технологии, разработке принципиально новых технологических процессов, развитию химического машиностроения, совершенствованию научных исследований, созданию новых катализаторов.

1.1. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА

И УДОВЛЕТВОРЕНИЯ ПОТРЕБНОСТЕЙ НАСЕЛЕНИЯ

Химическая промышленность обеспечивает народное хозяйство огромным количеством всевозможных продуктов, без которых была бы невозможна жизнь современного общества.

В результате химической переработки ископаемого топлива (каменного угля, нефти, сланца и торфа) народное хозяйство получает такие важнейшие продукты, как кокс, моторные топлива, смазочные масла, горючие газы и большое количество органических веществ. Химия и химическая промышленность дают стране аммиак, азотную, серную и фосфорную кислоты, из которых получают минеральные удобрения. Из широко распространенной в природе поваренной соли получают едкий натр (гидроксид натрия), хлор, соляную кислоту, соду, которые, в свою очередь, применяются в производстве алюминия, стекла, бумаги, мыла, хлопчатобумажных и шерстяных тканей, пластических масс, искусственного волокна и т. п. Пластические массы, активированный уголь, бездымный порох, уксусную кислоту, этиловый и метиловый спирты, ацетон, канифоль, соединения ароматического ряда получают при химической переработке древесины.

Современная металлургическая промышленность и машиностроение, космонавтика, авиационный и автомобильный транспорт, производство строительных материалов и большинства товаров народного потребления получили мощное развитие благодаря химии.

Одним из основных путей технического прогресса является химизация народного хозяйства. Химизацией называется внедрение химических методов, процессов и материалов в народное хозяйство. Это позволяет вести производство более рационально, комплексно использовать сырье, работать без отходов.

Продовольственная программа СССР предусматривает всестороннюю химизацию сельского хозяйства. Без современных

высокоэффективных и высококачественных минеральных удобрений, ядохимикатов (средств борьбы с вредителями и сорняками), консервантов и искусственных кормов интенсивное сельскохозяйственное производство невозможно.

В целях охраны биосферы широко применяют химические способы очистки газов и сточных вод различных предприятий (например, энергетических, целлюлозно-бумажных, металлургических).

В быту и коммунальном хозяйстве используют многие продукты химической промышленности.

1.2. РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

Мощная химическая промышленность СССР, занимающая по объему продукции второе место после США, была создана в основном за годы Советской власти. В 1913 г. царская Россия производила серной кислоты в 14 раз меньше, чем США, а производство суперфосфата составляло всего 2,5% от производства США. Большая часть сырья завозилась из-за границы, значительное количество химических продуктов импортировалось, так как многие отрасли химической промышленности в России совершенно отсутствовали.

За время гражданской войны и иностранной интервенции большинство химических предприятий оказались разрушенными. Однако уже к 1925 г. был достигнут довоенный уровень (1913) химической промышленности, а в последующие три года общий выпуск товаров химической промышленности увеличился более чем в 1,5 раза.

В годы первых пятилеток появились новые отрасли химической промышленности. Настоящим триумфом советской химии был пуск в 1932 г. первого в мире завода синтетического каучука. Быстро стала развиваться промышленность органического синтеза, пластических масс, искусственного волокна, сложнейших фармацевтических препаратов. Были построены заводы связанного азота, заново созданы отечественные нефтеперерабатывающие, лесохимические и гидролизные предприятия. В последующие годы сильно развилась биохимическая промышленность.

В области химии и химической технологии всемирное признание получили труды отечественных ученых: М. В. Ломоносова, Г. И. Гесса, В. Ф. Алексеева, Н. Н. Зинина, Н. Н. Бекетова, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, М. Г. Кучерова, Д. П. Коновалова, В. Н. Ипатьева, И. А. Каблукова, А. Е. Фаворского, Н. С. Курнакова, Н. Д. Зелинского, П. П. Федотьева, Л. А. Чугаева, С. В. Лебедева, А. Е. Порай-Кошица, А. Е. Арбузова, А. А. Гринберга, Н. Н. Семенова, И. И. Андреева, Н. М. Эмануэля и др.

Восстановленные после второй мировой войны химические предприятия уже в первом послевоенном пятилетии (1945—1950) достигли уровня предвоенного 1940 г.

Всестороннее развитие химической промышленности продолжается и в настоящее время.

Для решения поставленных задач необходимо всемерно расширять и углублять постановку научно-исследовательских и опытных работ в области химии и химической технологии, аппарато- и приборостроения, совершенствовать химическую технику.

1.3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Совершенствование химической техники направлено на повышение производительности труда, улучшение качества готовой продукции и снижение ее себестоимости. Главные взаимосвязанные направления в развитии химической техники: 1) увеличение мощностей химико-технологических систем (ХТС) и отдельных аппаратов путем повышения их размеров; 2) интенсификация работы аппаратов; 3) механизация трудоемких процессов; 4) комплексная автоматизация химико-технологических систем и отдельных аппаратов с применением управляющих электронно-вычислительных машин (ЭВМ); 5) замена периодических процессов непрерывными; 6) снижение энергозатрат и максимальное использование теплоты химических реакций; 7) уменьшение числа стадий производства и переход к замкнутым (циклическим) системам; 8) создание безотходных производств.

Увеличение мощностей ХТС и отдельных аппаратов приводит к соответствующему повышению их производительности и улучшению условий работы, как правило, без возрастания штата рабочих, обслуживающих данный аппарат. Производительность P измеряется количеством выработанного продукта или переработанного сырья G за единицу времени τ :

$$P = G/\tau. \quad (1.1)$$

Увеличение размеров и производительности аппаратов снижает капиталовложения и облегчает возможность автоматизации производства. Исходя из экономической эффективности непрерывно увеличивают мощность вновь устанавливаемых машин и аппаратов. Например, мощность основных реакторов сернокислотного и аммиачного производства возросла за последние двадцать лет в 30 раз. Однако при чрезмерном возрастании масштабов отдельных установок и целых ХТС резко увеличиваются потери предприятия при аварийных остановках и плановых ремонтах. Поэтому во многих отраслях дальнейшее повышение единичной мощности не рационально.

Интенсификация работы аппаратов — повышение их производительности без увеличения размеров за счет улучшения режима работы. Интенсивностью работы аппарата I называ-

ют его производительность Π , отнесенную к объему аппарата v или к площади его сечения S :

$$I = \Pi/v = G/(\tau v) \quad \text{или} \quad I = G/(\tau S). \quad (1.2)$$

Интенсификация достигается двумя путями: 1) улучшением конструкции аппаратов; 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида. Эти два пути тесно связаны между собой. С улучшением конструкции аппарата интенсивность химического процесса повышается. Увеличению интенсивности способствуют повышение температуры, давления и концентрации реагирующих масс, усиление перемешивания компонентов, увеличение поверхности соприкосновения между взаимодействующими веществами, применение катализаторов, а также механизация и автоматизация процессов.

Механизация — замена физического труда человека машинным. Механизация закономерно повышает производительность труда за счет интенсификации работы аппаратуры и сокращения штата обслуживающего персонала. В большинстве химических производств основные операции уже механизированы. Однако загрузка сырья, выгрузка и транспортировка материалов еще не всегда выполняются машинами; именно механизация этих стадий производства и представляет главную проблему настоящего времени.

Комплексная автоматизация — применение приборов, позволяющих осуществлять производственный процесс без непосредственного участия человека, а лишь под его контролем. Автоматизация — высшая степень механизации, позволяющая резко увеличить производительность труда и улучшить качество продукции.

Для комплексной автоматизации производства можно применять самые разнообразные устройства. В особо сложных производствах используют электронно-вычислительные машины. Они получают информацию о ходе процесса от различных приборов-измерителей, вычисляют оптимальные условия процесса по заданной программе и посылают команду приборам-исполнителям. Наиболее эффективно в химической промышленности применение автоматизированных систем управления технологическим процессом целых производств с применением управляющих ЭВМ.

Однако в некоторых случаях еще трудно или нерационально применять полную автоматизацию. Тогда используют дистанционное управление. *Дистанционное управление* — это неполная автоматизация, при которой регулирование режима процесса осуществляется человеком на расстоянии (например, с пульта управления).

Замена периодических процессов непрерывными — характерное для химической промышленности направление технического прогресса, тесно связанное с интенсификацией

процессов, улучшением качества продукции и условий труда. Переход к непрерывным процессам, так же как применение конвейеров в механической технологии, повышает производительность труда.

Периодическим называется процесс, в котором порция сырья загружается в аппарат, проходит в нем ряд стадий обработки и затем из аппарата выгружаются все образовавшиеся вещества. Таким образом, от загрузки сырья до выгрузки продукта проходит определенное время, в течение которого аппарат работает. В период же загрузки и выгрузки аппарат простаивает. Механизация и особенно автоматизация этих операций затруднена, так как требует периодически действующих механизмов. Еще труднее автоматизировать периодические процессы, так как показатели режима, по которым производится автоматизация (температура, давление, концентрация веществ), меняются в течение всего периода реакции. Периодические процессы сложны в обслуживании. Продолжительность цикла периодического производственного процесса всегда больше, чем непрерывного; энергетические затраты выше. Все эти причины и побуждают заменять периодические процессы непрерывными.

Непрерывными называются процессы, в которых поступление сырья и выпуск продукции происходят непрерывно (или систематическими порциями) в течение длительного времени. При этом нет простоев оборудования, производительность аппаратов выше. Во всех точках аппарата соблюдаются постоянные температуры, концентрация веществ, давление и т. п., поэтому легко вести наблюдение за работой аппарата, механизировать загрузку сырья и выгрузку продукта, автоматизировать процесс. При этом, как правило, улучшается и качество продукции. Большинство химических производств уже работает непрерывно, оставшиеся периодические процессы постепенно заменяются непрерывными.

Однако в настоящее время еще нельзя сразу все производства перевести на непрерывные; в одних случаях это ухудшает качество продукции, в других — еще не найдены средства рациональной автоматизации и механизации процессов, особенно на маломощных и малогабаритных установках.

Снижение энергозатрат и максимальное использование теплоты химических реакций — важное направление химической техники. В настоящее время химические реакторы в большинстве крупнотоннажных производств сочетаются с теплообменными элементами, которые служат для нагрева исходных веществ до температуры реакции с одновременным охлаждением продуктов превращения или же для получения товарного водяного пара в котлах-утилизаторах за счет теплоты сильно экзотермических процессов. При этом теплообменники нередко имеют более сложное устройство, чем собственно химические реакторы, и образуют вместе с реакторами энергохимический агрегат. Соответственно происходит превращение химической технологии в энерготехнологию. Это

тем более важно, что в настоящее время все острее и острее встает проблема обеспечения человечества дешевой, доступной и эффективно используемой энергией, поскольку традиционные ее источники (нефть, природный газ, уголь, древесина, торф и т. п.) расходуются быстрыми темпами и запасы этих источников уменьшаются гораздо быстрее, чем происходит естественное их восполнение. В связи с этим в химической технологии все больше ужесточается связь между энергетическим и технологическим оборудованием. Энерготехнологические схемы сейчас занимают главенствующую роль в производствах аммиака, серной и азотной кислот, метанола, цветных металлов, продуктов тяжелого органического синтеза и др.

Уменьшение числа стадий производства и переход к замкнутым (циклическим) системам приводит к снижению затрат на капитальное строительство и уменьшению себестоимости продукции. Так, прямое окисление метана до формальдегида позволит трехстадийный процесс (получение синтез-газа→синтез метанола→окисление метанола) заменить одностадийным. Переход к циклическим системам, например, в производстве серной кислоты с применением кислорода и повышенного давления позволит в 3 раза снизить число аппаратов в технологической схеме. При этом резко снизится количество диоксида серы в отходящих газах, т. е. одновременно решается и экологическая проблема. Сегодня пока еще не все многостадийные процессы могут быть переведены на одностадийные или циклические. Поиски в этом направлении составляют важное условие развития химической технологии.

Создание безотходных производств решает комплексно экологическую проблему и снижение себестоимости продукции благодаря полному использованию всех компонентов сырья (см. гл. 8). Одним из наиболее рациональных путей организации производств, приближающихся к безотходным, служит циркуляция реакционной смеси и теплоносителей (воздуха, воды) в отдельных процессах и реакторах, а в особенности создание циркуляционных химико-технологических систем (ХТС) целого производства. Этой же цели служит кооперация чисто химических производств с другими (например, металлургическими), позволяющая перерабатывать не используемые ранее компоненты сырья в продукты, ценные для народного хозяйства. К безотходной технологии можно приближаться, вводя в технологические схемы специальные аппараты для очистки отходящих газов и сточных вод. Этот путь пока наиболее распространен, но он, частично решая проблему защиты окружающей среды, в большинстве производств приводит к повышению себестоимости целевого продукта.

Оценивая каждое из указанных направлений в развитии химической техники, необходимо отметить, что во многих случаях

следует комплексно использовать их, дополняя совершенствованием организации и управления производством, расширением и углублением научных исследований в области химической технологии, а также улучшением проектной деятельности соответствующих организаций.

Новым мощным средством повышения эффективности ряда производств следует считать внедрение атомной техники, плазменной и лазерной технологии, использование фотохимических, радиационно-химических и биохимических процессов.

Применение атомной энергии позволит получить недостижимые ранее температуры в сотни тысяч градусов и прежде всего низкотемпературную плазму (1000—10 000 K).

Использование плазмохимических процессов дает возможность осуществить эндотермические превращения, равновесие которых сильно смещено в сторону заданных целевых продуктов лишь при очень высокой температуре (10^3 — 10^4 K). К таким процессам относятся: прямой синтез NO; получение ацетилена из метана и бензина; прямой синтез дициана; получение цианистого водорода из азота и углеводородов; синтезы разнообразных соединений фтора и т. п.

Лазерная техника позволит синтезировать твердые тела с тонко направленной кристаллической структурой и заданными свойствами, в том числе катализаторы, полупроводники, молекулярные сита, адсорбенты и т. п.

Фотохимические реакции, вызываемые или ускоряемые действием световой энергии, происходят как в природе, так и в промышленности. Хлорирование и бромирование углеводородов, синтез полистирола, сульфохлорирование парафинов, а также фотосинтез полистирола, сульфохлорирование парафинов, а также фотосинтез с помощью хлорофилла относятся к разряду таких процессов.

Радиационно-химические реакции, происходящие при воздействии ионизирующих излучений высокой энергии, позволяют интенсифицировать химико-технологический процесс, проводить синтез органических соединений, осуществляемых пока только в природе (различные белковые препараты, ферментативные вещества и др.), или существенно улучшить структуру промышленных материалов (например, шин, пластических масс, биополимерных структур и т. п.).

Биохимическая технология занимает особое место, поскольку живая клетка обладает высокоактивными, тонкоселективными биологическими катализаторами, по своей эффективности при низких (нормальных природных) температурах, несравненно превышающими катализаторы, используемые в химических производствах. Биологическими катализаторами являются синтезируемые в организмах ферменты (или энзимы) и гормоны, а также поступающие в клетки извне витамины.

В настоящее время из биологических процессов промышленность использует в производстве лишь различные формы брожения с получением спиртов, ацетона, органических кислот, биологический синтез белковых кормовых дрожжей, биологическую очистку сточных вод, бактериальное кучное выщелачивание забалансовых руд ряда цветных металлов и т. п. Все эти процессы идут с участием различных микроорганизмов и, как правило, с низкой скоростью и потому не являются в достаточной степени эффективными. Однако умелое производственное применение катализа, осуществляемого в живой природе, позволило бы перестроить по-новому целые отрасли химической промышленности и расширить пищевые ресурсы. В перспективе использования биохимических процессов находятся проблемы фиксации атмосферного азота, синтеза белков и жиров, использование диоксида углерода для органического синтеза. Рациональное осуществление этих процессов позволило бы решить важнейшую проблему жизнеобеспечения человечества путем получения высококалорийных продуктов питания, создания кормовой базы на промышленной основе, получения соответствующих высокоэффективных лекарственных препаратов и средств борьбы с вредителями сельского хозяйства.

1.4. ПРОБЛЕМЫ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Бурное развитие промышленного производства и рост народонаселения в значительной степени меняют характер взаимодействия человека с окружающей средой. В основе жизни лежит круговорот элементов, который для человека выражается в обмене веществ с природой. Земля, вода, воздух загрязняются промышленными и бытовыми отходами, сокращаются леса и запасы пригодных для сельского хозяйства земель, исчезают многие виды животных и растений. Под воздействием человека среда изменяется настолько быстро, что веками складывавшиеся в природе равновесия не успевают восстанавливаться, и она неконтролируемо начинает откликаться на эти воздействия. В результате всего этого серьезно ужесточаются условия жизни людей. Жизнеобеспечение человечества, т. е. удовлетворение запросов населения в пище, пресной воде, достаточно чистом для дыхания воздухе и в различных видах энергии, все в большей степени решается методами химической технологии. Обеспечение населения пищевыми продуктами осуществляется по двум основным направлениям: применением продуктов химической промышленности для увеличения продуктивности сельского хозяйства и производством искусственной и синтетической пищи.

Увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства становится возможным при соответствующем развитии промышленности высокоэффективных мине-

ральных удобрений, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства и создании производства стимуляторов роста растений.

Минеральные удобрения должны быть по возможности безбалластными; иметь широкий спектр действия, т. е. содержать важнейшие питательные вещества, в том числе и микроэлементы; иметь хорошую структуру, что облегчает их хранение и использование; должны легко усваиваться растениями; а также улучшать структуру почв, в которую они вносятся.

Средства защиты растений — пестициды — должны обладать высокой избирательностью действия; достаточно быстро разрушаться; быть неядовитыми для всех животных и птиц. Как правило, все пестициды — органические соединения, и успехи в их синтезе и производстве целиком определяются развитием органической химии и промышленностью органического синтеза.

Регуляторы роста растений — физиологически активные по отношению к растениям вещества, которые способны вызывать те или иные изменения в росте и развитии растений. Некоторые гербициды — средства борьбы с сорняками, будучи взятыми в незначительном количестве, способны ускорять рост растений. Наиболее активные стимуляторы роста растений — гиббереллины — выделяются микробиологическим путем из продуктов жизнедеятельности некоторых грибов и высших растений. Другие регуляторы — десиканты и дефолианты, используемые соответственно для обезвоживания (подсушивания) растений и удаления листьев перед уборкой урожая, — также являются продуктами органического синтеза.

Стимуляторы роста животных — это, как правило, вещества, которые подавляют развитие инфекционных заболеваний у животных. Одновременно улучшается усвоение кормов, что позволяет снизить рацион животных. В настоящее время химическая промышленность приступает к освоению новых биостимуляторов, повышающих плодовитость домашних животных, рыб, насекомых (например, тутового шелкопряда).

Получение искусственной пищи представляет собой важное направление развития химической технологии.

По утверждению демографов, основной прирост населения будет происходить за счет Азии, Африки, Центральной и Южной Америки. Три четверти населения этих континентов уже сегодня получает лишь 60% необходимых белков. Нехватка продовольствия, по-видимому, будет одним из самых серьезных испытаний, которые выпадут на долю человечества на пороге третьего тысячелетия. Наряду с социальным переустройством мира лишь химическая промышленность способна увеличить производство зерна, мяса и других видов белков.

Однако ограниченность площади земель, пригодных для сельского хозяйства, и небеспредельность интенсификации сельскохозяйственного производства придают проблеме получения искусственной пищи все большее значение. В первую очередь это каса-

ется синтез различных белковых материалов. В настоящее время в промышленных масштабах синтез белков осуществляется в основном микробиологическим путем.

Микробиологическим называется синтез, осуществляемый ферментными системами микроорганизмов. Уже сейчас началось промышленное освоение микробиологического синтеза белков из легких масел, нормальных парафинов, метанола, этанола, уксусной кислоты и других органических соединений, получаемых преимущественно из нефти. Используя для микробиологического синтеза всего 5% нынешней мировой добычи нефти, можно обеспечить белковый рацион 5 млрд. человек, т. е. все население земного шара.

С помощью некоторых бактерий, усваивающих водород, удается вовлечь в реакцию кислород и атмосферный диоксид углерода, при этом получаются вода и формальдегид. Помимо того что эти бактерии синтезируют очень нужный химической промышленности формальдегид и очищают воздух от диоксида углерода, они сами наполовину состоят из полноценного белка и могут быть использованы в кормовых целях. Микробиологические процессы широко применяются в гидролизной промышленности при сбраживании сахаристых веществ в получении спиртов, виноделии, изготовлении кормовых дрожжей, в сыроварении, при обработке кож и т. п.

В индустриально развитых странах широкое распространение получила химическая промышленность основного органического синтеза на базе растительного сырья, так называемая сахарохимия. Ее достоинством является гораздо большая доступность и ежегодная возобновляемость сырья. Кроме того, в задачу химической промышленности входит извлечение белков и углеводов из травы, древесных и сельскохозяйственных отходов, изготовление искусственной пищи из водорослей (таких, как хлорелла), синтез пищевых масел, сахаров, жиров. В значительной степени эти процессы уже осуществляются в широком промышленном масштабе. Однако основная задача — это экологически чистый синтез белковых препаратов. Пищевая ценность белков зависит от их аминокислотного состава, поскольку аминокислоты не синтезируются в организме.

В настоящее время с помощью тонкого органического синтеза удается получать целый ряд аминокислот, а также некоторых полипептидов — нонапептида, брадикинина, инсулина. Синтезирован также полипептид, содержащий 124 аминокислотных остатка.

Синтезируемые органические пищевые вещества нуждаются в специальном разделении фракций и очистке. Лучше всего этот процесс осуществляют живые организмы, из которых получают специальные полупроницаемые пленки — мембраны. Процесс разделения на них протекает при низких затратах энергии. Поэтому сейчас разрабатываются синтетические и полусинтетические мембраны, которые будут применять не только для очистки искусствен-

ных пищевых веществ, но и для разделения воздуха, сепарации молока, обессоливания воды и др.

Получение лекарственных препаратов также является важной задачей жизнеобеспечения и в значительной степени определяется успехами органической химии и технологии органического синтеза. Химическая (фармацевтическая) промышленность выпускает огромные количества самых разнообразных лекарственных препаратов — алкалоидов, гликозидов, противоопухолевых средств, витаминов, гормонов, антисептиков, антибиотиков и т. п.

Охрана окружающей среды и здоровья обслуживающего персонала многих химических (и нехимических) производств достигается химическими методами. Газы очищают абсорбцией вредных примесей жидкостями, адсорбцией на твердых сорбентах и каталитическим превращением их в безвредные соединения. Очистка сточных вод от вредных примесей также может осуществляться адсорбционными методами, фильтрованием через специальные фильтры, обработкой сильными окислителями (фтором, хлором, озоном и др.), ультрафиолетовым облучением, применением биологических методов. Особое значение в снижении загрязнения Мирового океана имеет переход на замкнутый водооборот в различных технологических процессах. Защита почвы и земных недр осуществляется утилизацией твердых отходов производства — шлаков, шламов, песков, огарков, пустой породы и т. п., т. е. реализацией комплексного использования сырья.

Охране окружающей среды уделяется во всем мире непрерывно возрастающее внимание ввиду резкого возрастания загрязнения окружающей среды с ростом производства. Установлено, что рост промышленного производства во времени τ происходит пропорционально существующему производству Π , т. е. скорость роста

$$u = \frac{d\Pi}{d\tau} = k\Pi, \quad (1.3)$$

где k — коэффициент роста — также постоянно возрастает.

Следовательно, производство растет по экспоненте

$$\Pi = a_1 e^{k\tau}. \quad (1.4)$$

Если производство будет возрастать при сохранении существующей технологии, то вредные отходы будут возрастать по тому же закону:

$$O = a_2 e^{k\tau}. \quad (1.5)$$

Отсюда необходимость перехода к новым способам производства, дающим меньше вредных отходов, и как временное паллиативное мероприятие — устройство очистных сооружений. При этом следует учитывать, что увеличение промышленного производства, например, в 2 раза неизбежно потребует снижения предельно до-

пустимых концентраций (ПДК) загрязняющих примесей в отходящих газах и водах тоже в 2 раза для сохранения существующего уровня вредности. Известно, что понижение концентрации компонентов (в данном случае вредного) во времени τ или по величине объема очистительного аппарата v (пропорционального времени) происходит по затухающей кривой (рис. 1.1). Следовательно, снижение ПДК в 2 раза может потребовать неоднократного возрастания очистительных объемов при существующих методах очистки. Исходя из этого, необходимо разрабатывать новые, более эффективные способы очистки или же осуществлять переход к новым способам производства.

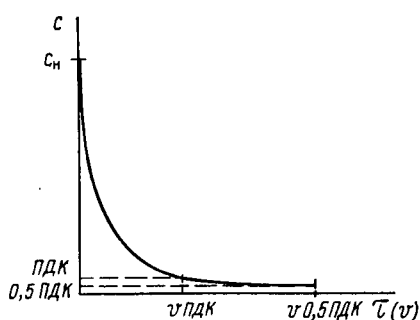


Рис. 1.1. Снижение концентрации поглощаемого компонента в необратимом процессе

Вопросам экологической обстановки на планете уделяется теперь все большее внимание со стороны политических и государственных деятелей. Вся производственная деятельность должна строиться на применении высокоэффективных средств и технологий для обеспечения гармоничного взаимодействия человека и природы.

Вопросам экологической обстановки на планете уделяется теперь все большее внимание со стороны политических и государственных деятелей. Вся производственная деятельность должна строиться на применении высокоэффективных средств и технологий для обеспечения гармоничного взаимодействия человека и природы.

1.5. КАЧЕСТВО И СЕБЕСТОИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Предприятия уделяют большое внимание качеству выпускаемой продукции.

Качество химических продуктов в большинстве случаев определяется концентрацией в них основного вещества. Продукцией высшего и первого сорта считаются материалы, содержащие максимальное количество основных веществ и минимум примесей. Качество каждого химического продукта, т. е. состав и свойства его, должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных или общесоюзных стандартах (ГОСТ, ОСТ). При установлении стандартов учитываются требования потребителя и возможности производства. В зависимости от требований на продукцию какого-либо производства может быть несколько стандартов, но требования их должны быть такими, чтобы их было возможно осуществить в данном производстве. Требования к новым видам продуктов, на которые еще не установлены стандарты, определяются ведомственными техническими условиями (ТУ).

Себестоимость продукции — это денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции.

Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются *себестоимостью*. Эти затраты учитываются двумя способами: по статьям калькуляции и первичным элементам затрат. По статьям калькуляции себестоимость продукции складывается из прямых затрат и накладных расходов, а прямые затраты — из основных статей, учитывающих стоимости: 1) сырья, полуфабрикатов и основных материалов*, непосредственно участвующих в химических реакциях; 2) топлива и энергии на технологические цели; 3) заработной платы основных производственных рабочих; 4) амортизации, т. е. отчисления на возмещение износа основных производственных фондов: зданий, сооружений, оборудования и др.; 5) цеховых расходов, включающих затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе и зарплату вспомогательных и ремонтных рабочих).

Накладные расходы связаны с обслуживанием производства (содержание административно-управленческого персонала, охрана труда и техника безопасности и пр.) и определяются в процентах от прямых затрат.

Для расчета затрат на единицу продукции определяют расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу и энергии в натуральных единицах (например, в тоннах сырья на тонну продукции), а затем, учитывая цены на сырье, материалы и другие статьи расхода, составляют калькуляцию. Соотношение отдельных статей расходов в себестоимости продукции сильно колеблется по различным химическим производствам. Наибольшее значение, как правило, имеет сырье. В среднем по химической промышленности оно составляет 60—70% себестоимости. Топливо и энергия обычно составляют около 15% себестоимости, но в электротермических и электрохимических производствах электроэнергия — основная статья расхода.

Заработная плата основных рабочих составляет в среднем около 4% себестоимости, так как крупномасштабные химические производства осуществляются непрерывным способом с высокой степенью механизации. Однако имеются производства, в которых зарплата основных производственных рабочих превышает 20% себестоимости продукции. Амортизационные отчисления составляют в среднем 3—4% себестоимости. Остальные затраты падают на цеховые расходы, представляющие значительную статью себестоимости.

Эффективность использования выделяемых капитальных вложений на строительство нового химического предприятия или ре-

* При калькулировании себестоимости сырьем называют исходный материал, не прошедший промышленную переработку. Полуфабрикатами и основными материалами называют исходные материалы, предварительно подвергшиеся промышленной переработке. В руководствах по технологии основные материалы и полуфабрикаты обычно называют полупродуктами или же сырьем данного производства.

конструкцию действующего должна оцениваться на стадии проектирования и строительства этого предприятия. Экономическая эффективность выражается в росте производительности труда, снижении издержек производства, повышении коэффициента сменности оборудования, увеличении прибыли, ускорении ввода в действие строящихся предприятий, повышении качества продукции и т. п.

Абсолютная экономическая эффективность новых капитальных вложений $\mathcal{E}$ оценивается как отношение годовой прибыли от капитальных вложений Π к самим капитальным вложениям K , т. е.

$$\mathcal{E} = \Pi / K,$$

а при реконструкции предприятия —

$$\mathcal{E} = \Delta \Pi / K,$$

где $\Delta \Pi = \Pi_2 - \Pi_1$ — соответственно прибыль до и после реконструкции предприятия; K — капитальные вложения на реконструкцию предприятия.

Повседневная деятельность предприятия оценивается по так называемым приведенным затратам Π_3 на выпуск продукции:

$$\Pi_3 = C + EK,$$

где C — себестоимость продукции; K — капитальные вложения; E — нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, т. е. минимальная прибыль, которая должна быть получена на каждый рубль вложений в расширенное производство. В народном хозяйстве СССР норматив абсолютной эффективности $E = 0,12 \div 0,14$.

Ясно, что при проектировании нового предприятия химической промышленности из нескольких рассматриваемых вариантов экономически выгодным будет только тот, при котором $\mathcal{E} \geq E$.

Путей повышения эффективности капитальных вложений в химическое производство много. Одним из наиболее важных является комплексное использование сырья с переработкой всех его компонентов в ценные для народного хозяйства продукты. Важным фактором улучшения экономических показателей производства следует считать интенсификацию работы оборудования, снижение транспортных расходов, совершенствование управления производством, улучшение условий труда рабочих и служащих.

Работники химической промышленности имеют дело с вредными и ядовитыми веществами — газами и жидкостями, пылящими сыпучими материалами, а также с высокими температурами. Специальными законами и правилами по технике безопасности и охране труда предусмотрены безопасные для трудящихся условия работы: герметичная аппаратура, вентиляция, изоляция горячих поверхностей, создание системы ограждений и т. п.

На различных производствах существуют опасности взрывов, механических травм, ожогов, быстрых отравлений, поражений электрическим током. Для предотвращения их предусмотрены соответствующие меры предосторожности, рассматриваемые в курсе техники безопасности.

В последние годы разрабатываются и вводятся в строй мощные технологические системы, отдельные агрегаты и реакторы, производительность которых в десятки раз превышает производительность существовавших ранее. Такой рост мощностей облегчает автоматизацию производства и позволяет комплексно решать вопросы повышения производительности труда, снижения себестоимости продукции и улучшения условий труда.

Глава 2

Основные закономерности химической технологии

В химической технологии собственно химико-технологический процесс состоит из ряда операций: подготовки сырья, его химической или чаще физико-химической переработки, соответствующей обработки готовой химической продукции. От совершенства каждой из этих операций зависят как технологические, так и технико-экономические показатели производства. Не умаляя значения стадий подготовки сырья и обработки готовой продукции, отметим, что с позиций изучения основ химической технологии наибольшее значение имеет процесс собственно физико-химического передела сырьевого материала в продукт производства.

2.1. ПОНЯТИЕ О ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Химико-технологический процесс состоит из совокупности физических и химических явлений. Он складывается, как правило, из следующих взаимосвязанных элементарных стадий: 1) подвода реагирующих компонентов в зону реакции; 2) химических реакций; 3) отвода из зоны реакции полученных продуктов.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается молекулярной диффузией или конвекцией. При сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называют также турбулентной диффузией. В двух- или многофазных системах подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорбцией или десорбцией газов, конденсацией паров,

плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением жидкостей или возгонкой твердых веществ. Межфазный переход — это сложный диффузионный процесс.

Химические реакции — это второй этап химико-технологического процесса. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. В результате кроме основного образуются побочные продукты (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) или же отходы и отбросы производства, т. е. продукты реакций, не имеющие значительной ценности и не находящие достаточного применения в народном хозяйстве. Побочные продукты и отходы производства могут образоваться при основной реакции наряду с целевым продуктом, а также вследствие побочных реакций между основными исходными веществами и примесями. Обычно при анализе производственных процессов учитываются не все реакции, а лишь те из них, которые имеют определяющее влияние на количество и качество получаемых целевых продуктов.

Отвод продуктов из зоны реакции может совершаться так же, как и подвод реагирующих компонентов диффузией, конвекцией и переходом вещества из одной фазы (газовой, жидкой, твердой) в другую.

Суммарная скорость процесса определяется скоростью перечисленных элементарных стадий. Как правило, эти элементарные процессы протекают с различной скоростью и последовательно. Поэтому общая (суммарная) скорость процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Если наиболее медленно происходит сама химическая реакция и она лимитирует суммарную скорость, то процесс протекает в кинетической области. Для ускорения таких процессов технологии изменяют те факторы, которые более всего влияют на скорость химической реакции, увеличивая, например, концентрацию исходных компонентов, температуру, давление, применяя катализаторы. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции, то процесс протекает в диффузионной области. Для ускорения таких процессов стремятся увеличить скорость диффузии усилением перемешивания (турбулизацией реагирующей системы), диспергированием фаз, повышением температуры и концентрации, гомогенизацией системы, т. е. переводом многофазной системы в однофазную и т. п. Если скорости всех стадий технологического процесса соизмеримы — процесс протекает в так называемой переходной области, то для увеличения скорости такого процесса необходимо прежде всего воздействовать на систему теми факторами, которые увеличивают как диффузию, так и скорость химической реакции, напри-

мер повышением концентрации реагирующих веществ и температуры.

Знание основных закономерностей химической технологии дает возможность установить оптимальные условия процесса, проводить его наиболее эффективно с максимальным выходом, обеспечить получение продуктов высокого качества. Технолог пользуется основными закономерностями при анализе существующего производства для его улучшения и в особенности при организации нового процесса.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Все процессы химической технологии делят прежде всего на химические, включающие химическую реакцию, и физические. В данном курсе рассматривается классификация химико-технологических процессов. Химические реакции являются важнейшим этапом химико-технологического процесса.

При классификации химико-технологических процессов учитывают деление химических реакций на простые, сложнопараллельные и сложнопоследовательные. При описании отдельных классов химико-технологических процессов реакции подразделяют по типу взаимодействия реагентов на окислительно-восстановительные (гомолитические) и кислотнo-основные (гетеролитические). Химические реакции и процессы массопередачи могут быть обратимыми или необратимыми, соответственно различают и технологические процессы в целом.

Необходимо разграничивать процессы, протекающие в кинетической и диффузионной области. Этот вид классификации процессов сильно усложняется в гетерогенных системах, в особенности при взаимодействии компонента газовой или жидкой смеси с поверхностью твердого пористого материала. В таких процессах в зависимости от лимитирующего этапа можно наблюдать области: внешнедиффузионную, переходную от внешне- к внутридиффузионной, внутридиффузионную (в порах твердого материала), внутреннюю — переходную и кинетическую. Такие области имеют наибольшее значение для гетерогенно-каталитических процессов.

Если механизм процесса сложный, принадлежность его к тому или иному классу определяется целенаправленностью. В классификации технологических процессов большое значение имеет необходимый для их оптимизации технологический режим.

Технологическим режимом называется совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта.

Для большинства химико-технологических процессов основными параметрами режима являются температура, давление, применение катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов.

Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствуют максимальная производительность аппаратов и производительность труда персонала, обслуживающего процесс. Поэтому характер и значения параметров технологического режима положены в основу классификации химико-технологических процессов. Однако все параметры технологического режима взаимосвязаны и обуславливают друг друга. Изменение одного из параметров влечет за собой резкое изменение оптимальных величин других параметров режима. Поэтому четкая классификация технологических процессов по всем без исключения параметрам режима была бы очень сложна и нецелесообразна в общем курсе химической технологии. Необходимо выбрать параметры, оказывающие решающее влияние.

На конструкцию реакторов и скорость процессов сильно влияют способ и степень перемешивания реагентов. В свою очередь, способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Именно агрегатное состояние перерабатываемых веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. Поэтому при изучении общих закономерностей химической технологии принято делить процессы и соответствующие им реакторы прежде всего по агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ. По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие им технологические процессы делят на однородные, или гомогенные, и неоднородные, или гетерогенные.

Гомогенными называются такие процессы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г) или жидкой (Ж). В гомогенных системах взаимодействующих веществ реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных, механизм всего технологического процесса проще и соответственно управление процессом легче, поэтому технологи на практике часто стремятся к гомогенным процессам, т. е. переводят твердые реагирующие вещества или по крайней мере одно из них в жидкое состояние плавлением или растворением; с той же целью производят абсорбцию газов или конденсацию их.

Гетерогенные системы включают две или большее число фаз. Существуют следующие двухфазные системы: газ—жидкость, газ—твердое тело; жидкость—жидкость (несмешивающиеся); жидкость—твердое тело и твердое тело—твердое тело. В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г—Ж, Г—Т, Ж—Т. Нередко производственные процессы протекают в многофазных гетерогенных системах, например Г—Ж—Т, Г—Т—Т, Ж—Т—Т, Г—Ж—Т—Т и т. п. Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап процесса (массо-

передача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г—Т, Г—Ж, Ж—Т, которые обычно и определяют общую скорость процесса. Гетерогенные реакции происходят, в частности, при горении (окислении) твердых веществ и жидкостей, при растворении металлов и минералов в кислотах и щелочах.

Химические процессы делят на каталитические и некаталитические. По значениям параметров технологического режима процессы можно разделить на низко- и высокотемпературные, происходящие под вакуумом, при нормальном и высоком давлении, с высокой и низкой концентрацией исходных веществ и т. п. Однако такая подробная классификация, применяемая в некоторых руководствах по отдельным химическим производствам, излишне сложна для общего курса химической технологии.

По характеру протекания процесса во времени соответствующие аппараты и осуществляемые в них процессы делят на периодические и непрерывные. Непрерывно действующие реакторы называют проточными, так как через них постоянно протекают потоки реагирующих масс.

По гидродинамическому режиму различают два предельных случая перемешивания реагирующих компонентов с продуктами реакции. Полное смешение представляет собой режим, при котором турбулизация столь сильна, что концентрация реагентов в проточном реакторе одинакова во всем объеме аппарата от ввода исходной смеси до места вывода продукционной смеси.

Идеальное вытеснение наблюдается тогда, когда исходная смесь не перемешивается с продуктами реакции, а проходит ламинарным потоком по всей длине или высоте аппарата. Происходит плавное изменение концентраций в направлении потока реагентов, тогда как в реакционном объеме полного смешения нет градиента концентраций. В промышленных проточных реакторах степень перемешивания всегда меньше, чем в аппаратах полного смешения, и больше, чем в аппаратах идеального вытеснения. В некоторых типах реакторов режим перемешивания близок к одному из предельных случаев.

По температурному режиму проточные реакторы и происходящие в них процессы делят на изотермические, адиабатические и политермические. При изотермических процессах температура постоянна во всем реакционном объеме. Идеально-изотермический режим возможен лишь в реакторах с достаточно сильным перемешиванием, приближающимся к полному смешению. Близки к изотермическим процессы, в которых происходят реакции с малым тепловым эффектом (например, изомеризация) или при малой концентрации реагирующих веществ. Последнее характерно для процессов очистки газов от вредных примесей.

При адиабатических процессах нет отвода или подвода теплоты, вся теплота реакции аккумулируется потоком реагирующих веществ. Идеально-адиабатический режим возможен лишь в реакторах идеального вытеснения при полной изоляции от внешней среды. В таких реакторах температура потока вдоль оси реактора прямо или обратно пропорциональна степени превращения исходного вещества в продукт.

В политермических реакторах теплота реакции лишь частично отводится из зоны реакции или компенсируется подводом для эндотермических процессов. В результате температура по длине (или высоте) реакционного объема изменяется неравномерно и температурный режим выражается различными кривыми.

Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. По тепловому эффекту процессов их делят на экзо- и эндотермические. Такое деление имеет особо важное значение при определении влияния теплового эффекта на равновесие и скорость обратимых реакций. Тепловой эффект реакций в ряде производств определяет технологическую схему производства и конструкцию реактора.

В гетерогенных системах различают проточные, противоточные и перекрестные процессы. Такой вид классификации необходим для определения характера изменения движущей силы процесса по высоте (длине) реактора. Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в общем курсе химической технологии, довольно сложна, поскольку она отражает всесторонний подход к изучению разнообразных химико-технологических процессов, существующих в промышленности.

Основные объекты, изучаемые в химической технологии, — равновесие и скорость химико-технологических процессов.

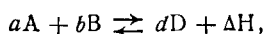
2.3. РАВНОВЕСИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Технологические процессы делят на обратимые и необратимые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении.

Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов уравниваются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующих системах остается неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. При изменении таких технологических параметров, как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, равновесие нарушается и процесс может протекать в том или ином направлении до наступления нового равновесия. Количественно состояние равновесия в химической реакции описывается законом действующих масс (ЗДМ):

при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная.

Эта постоянная величина называется константой равновесия K . При вычислении K можно применять парциальные давления компонентов p_i , концентрации c_i или число молей n_i . Соответственно получают K_p ; K_c ; K_n . Рассмотрим выражения для констант равновесия на примере реакции синтеза:



где a , b , d — стехиометрические коэффициенты; ΔH — тепловой эффект реакции при постоянном давлении ($-\Delta H/d$) = q_p — теплота, отнесенная к одному молю целевого продукта. Подобного рода реакцию можно рассматривать как модельную, поскольку она типична для таких процессов, как окисление SO_2 и CO ; абсорбция многих газов (SO_3 , SO_2 , CO_2) водой; синтез NH_3 и HCl ; получение спиртов, высокомолекулярных соединений и т. п.

Если вещества A , B и D — газы, то

$$K_p = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a} p_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const,} \\ T = \text{const,} \end{array} \right. \quad (2.1)$$

где p_i^* — равновесные парциальные давления i -го компонента.

Если за действующую массу принять равновесные концентрации c_i^* , то

$$K_c = \frac{c_D^{*d}}{c_A^{*a} c_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const,} \\ T = \text{const,} \end{array} \right. \quad (2.1a)$$

а если равновесные числа молей n_i^* , то

$$K_n = \frac{n_D^{*d}}{n_A^{*a} n_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const,} \\ T = \text{const,} \end{array} \right. \quad (2.1b)$$

если же равновесные молярные доли N_i^* , то

$$K_N = \frac{N_D^{*d}}{N_A^{*a} N_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const,} \\ T = \text{const.} \end{array} \right. \quad (2.1b)$$

Константы равновесия K_p , K_c , K_n и K_N связаны между собой простыми соотношениями:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (2.2)$$

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}, \quad (2.2a)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta n}, \quad (2.2b)$$

где T — абсолютная температура; R — молярная газовая постоянная; V — объем газовой смеси; P — общее давление газовой смеси; Δn — изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции.

Так, для реакции (а)

$$\Delta n = d - (a + b). \quad (2.3)$$

Если в реакции применяется большой избыток одного из реагирующих веществ (например, концентрация воды при гидролизе; парциальное давление кислорода при обжиге на воздухе и т. п.), то концентрацию (парциальное давление) этого избыточного компонента можно считать величиной постоянной. Тогда выражение для константы равновесия, например для модельной реакции (а) при избытке компонента В, будет иметь вид

$$K'_p = K_p p_B^{*b} = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a}} = \left| \begin{array}{l} \text{const,} \\ T = \text{const.} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Аналогичные рассуждения справедливы и для гетерогенного равновесия. В гетерогенных системах обратимыми называют

такие процессы, в которых возможен самопроизвольный переход вещества или энергии из одной фазы в другую в обоих направлениях.

Межфазное равновесие определяют на основе закона распределения вещества и правила фаз (см. гл. 4).

Расчет константы равновесия осуществляют либо по экспериментальным данным или же через нормальное химическое сродство

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad (2.5)$$

или

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c, \quad (2.6)$$

где ΔG_T° и ΔF_T° — свободные энергии при постоянных давлении и объеме или изобарно- и изохорно-изотермические потенциалы соответственно.

Так как

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (2.7)$$

где ΔS_T° — изменение энтропии системы в ходе химического превращения, то, решая совместно уравнения (2.5) и (2.7), получим выражение для K_p :

$$\lg K_p = \frac{T\Delta S_T^\circ - \Delta H_T^\circ}{19,1T}, \quad (2.8)$$

где $19,1 = R \cdot 2,3 = 8,31 \cdot 2,3$.

Для большого числа химических превращений константы равновесия при стандартных условиях приведены в справочниках физико-химических величин в виде таблиц или номограмм.

Зависимость константы равновесия K от температуры выражается уравнением изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (2.9)$$

где ΔH — тепловой эффект, отнесенный к 1 моль вещества (продукта или основного исходного).

Это уравнение применяется для приближенного определения неизвестной константы равновесия K_p при температуре T_2 , по известной K_p при T_1 и при известном тепловом эффекте реакции q_p при постоянном давлении

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.10)$$

где $R=8,32$ Дж/(моль·К) — молярная газовая постоянная. Подставляя ее значение в уравнение (2.10), получаем

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{19,1 T_1 T_2}. \quad (2.11)$$

Уравнения (2.10) и (2.11) получены интегрированием (2.9) при постоянном значении ΔH° (при T_1) и поэтому применимы в интервале температур, соответствующих малому изменению ΔH° . Для вычисления K_p при значительном изменении температуры применяют уравнения вида

$$\lg K_p = \frac{a}{T} + bT + cT^2 + \dots + K_1, \quad (2.12)$$

где a, b, c — коэффициенты, приведенные для различных реакций в справочной литературе. Ввиду того что значения коэффициентов b, c очень малы, для технических расчетов часто применяют формулы вида

$$\lg K_p = \frac{a}{T} + K_1, \quad (2.13)$$

где $a=\Delta H^\circ/2,3R$. Конкретные примеры таких уравнений приведены в гл. 10, 11.

Влияние основных параметров технологического режима на равновесие определяется принципом Ле Шателье, выражающим второй закон термодинамики. Согласно принципу Ле Шателье,

в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, самопроизвольно происходят изменения, стремящиеся уменьшить это воздействие и привести систему к новому состоянию равновесия.

Рассмотрим приложения принципа Ле Шателье к равновесию (а). Пусть в этой реакции все компоненты газообразны и $\Delta n < 0$, т. е. она протекает с уменьшением газового объема. К внешним

факторам, которые могут сместить равновесие, относятся: 1) концентрация реагирующих веществ; 2) температура; 3) давление.

Концентрация влияет в соответствии с законом действующих масс, т. е. в соответствии с выражением для константы равновесия (2.1) или (2.2). Для смещения равновесия вправо нужно уменьшать концентрацию продукта реакции D и увеличивать концентрацию исходного вещества, чтобы повысить равновесную степень превращения.

Влияние температуры на состояние равновесия определяется знаком теплового эффекта реакции. Если $\Delta H > 0$ (эндотермическое превращение), повышение температуры вызовет увеличение константы равновесия, т. е. равновесие смещается в прямом направлении. Если $\Delta H < 0$ (экзотермические процессы), то с ростом температуры K_p уменьшается, что объясняется смещением равновесия в сторону исходных веществ.

Давление влияет на равновесие только тогда, когда в реакции участвуют газообразные вещества и если $\Delta n \neq 0$. Если объем и температура в системе неизменны, то

$$V\Delta P = \Delta nRT, \quad (2.14)$$

т. е.

$$\Delta p \sim \Delta n. \quad (2.15)$$

Если $\Delta n > 0$, то повышение давления смещает равновесие в сторону исходных веществ, т. е. равновесная степень превращения основного исходного вещества понижается; если $\Delta n < 0$, то повышение давления ведет к увеличению x_p .

Применяя принцип Ле Шателье к гетерогенному экзотермическому процессу абсорбции какого-либо компонента из газовой смеси жидкостью, можно видеть, что равновесная степень абсорбции газового компонента будет увеличиваться при понижении температуры и повышении общего давления, а также при уменьшении концентрации абсорбируемого вещества в жидкой фазе. Уменьшение концентрации абсорбированного вещества может быть достигнуто выводом продукта из зоны абсорбции осаждением его в виде твердых кристаллов.

Растворимость твердых веществ зависит от теплового эффекта процесса растворения. Если он эндотермический, то с ростом температуры их растворимость увеличивается согласно принципу Ле Шателье.

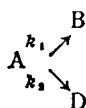
2.4. СКОРОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Скорость технологического процесса по целевому продукту есть результирующая скоростей прямой, обратной и побочных реакций, а также турбулентной и молекулярной диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов из этой зоны. Рассмотренные выше закономерности равновесия позволяют определить лишь

максимально возможную степень превращения. Однако в производственных процессах, ограниченных временем, она обычно не достигается вследствие уменьшения скорости реакции по мере снижения концентрации исходных веществ.

Изменение концентрации основного исходного вещества и продукта реакции в течение процесса характеризуется кривыми, которые различны для простых и сложных реакций, а также для процессов, протекающих по типу идеального вытеснения и полного смешения. Для простых процессов, протекающих по типу идеального вытеснения без изменения объема по схеме $A \rightarrow D$, концентрация основного исходного вещества c_A уменьшается во времени (рис. 2.1) от начальной $c_{Aн}$ до нулевой для необратимых процессов и до равновесной c_A^* для обратимых. Соответственно концентрация продукта c_D увеличивается для обратимых процессов от нуля до концентрации c_D^* , соответствующей равновесной степени превращения, т. е. x_p , а для необратимых до $x=1$.

Большинство химических реакций относится к сложным, т. е. состоит из нескольких элементарных. Характер изменения концентраций реагентов для простейшего случая сложнопараллельной реакции, протекающей в реакторе вытеснения по схеме



показан на рис. 2.2, если константа скорости $k_1 > k_2$. Для простейших сложнопоследовательных реакций типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ в реакто-

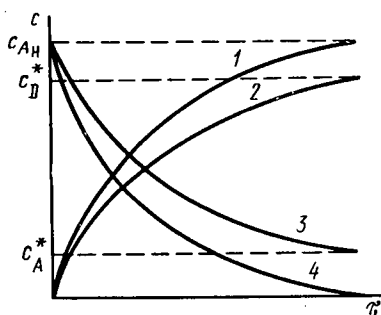


Рис. 2.1. Типичные кривые изменения концентраций реагентов во времени для простых реакций типа $A \rightarrow D$ в реакторах вытеснения:

1, 2 — нарастание концентраций продукта D для необратимого и обратимого процессов; 3, 4 — уменьшение концентрации исходного вещества

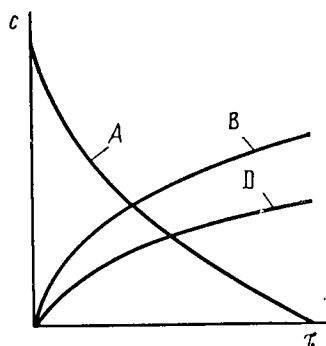
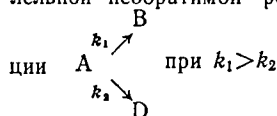


Рис. 2.2. Изменение концентраций в бинарнопараллельной необратимой реак-



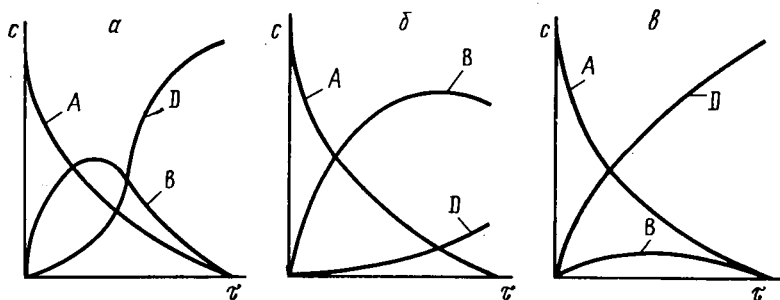


Рис. 2.3. Изменение концентрации в последовательных необратимых реакциях $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$
 $a - k_1 \simeq k_2$; $б - k_1 \gg k_2$; $в - k_1 \ll k_2$

рах вытеснения изменение концентраций характеризуется кривыми рис. 2.3. Во многих производствах технологии органических веществ целевым является промежуточный продукт В. Как видно из рис. 2.3, для оптимального выхода В необходимо не только большое соотношение k_1/k_2 , но и оптимальное время процесса; дальнейшее увеличение времени вызывает превращение целевого продукта В в D. Это относится, в частности, к многочисленным окислительным процессам при производстве спиртов, альдегидов, кислот и других кислородных производных органических соединений, а также к процессам неполного гидрирования (например, $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$).

Поскольку в проточном реакторе время процесса τ равно отношению высоты (длины) реакционного объема H к линейной скорости потока реагентов w , а также τ выражается отношением реакционного объема v к расходу смеси реагентов V_c , т. е.

$$\tau = H/w = v/V_c, \quad (2.16)$$

то при заданных w и V_c кривые рис. 2.1—2.3 выражают также зависимости $c=f(H)$, $c=f(v)$, $u=f(H)$, $u=f(v)$ и т. п. Кинетические кривые, приведенные на рис. 2.1—2.3, характеризуют периодические процессы и процессы идеального вытеснения в проточных реакторах. Принципиально отличаются кинетические кривые для процессов, близких по гидродинамическому режиму к полному смешению. При постоянстве температуры T , давления P и начальной концентрации c_A для процессов, протекающих в режиме, близком к полному смешению, степень превращения основного исходного вещества при некотором заданном времени реакции τ_3 (рис. 2.4) выше, чем для процессов, протекающих без перемешивания реагентов, т. е. в диффузионной области (кривая 3). Это обусловлено снятием внешедиффузионного торможения в реакторах с полным перемешиванием. В то же время степень превращения при полном перемешивании была бы ниже, чем при режи-

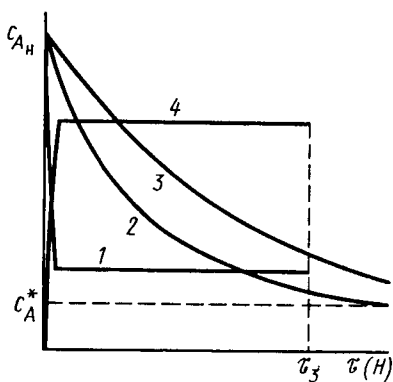


Рис. 2.4. Изменение концентраций по времени процесса для простой обратимой реакции:

1 — концентрация исходного вещества c_A при режиме, близком к полному смещению и времени реакции τ_3 ; 2 — изменение концентрации c_A при режиме вытеснения в кинетической области; 3 — изменение концентрации c_A при режиме вытеснения в диффузионной области; 4 — концентрация продукта c_D при режиме, близком к полному перемешиванию

ме идеального вытеснения в кинетической области (кривая 2), если бы соблюдалось постоянство параметров ($t, P, c = \text{const}$). Однако по самой сущности режима полного

смещения во всем объеме реактора устанавливается постоянная температура, равная конечной температуре выходящей продукционной смеси, а при режиме вытеснения температура меняется от начальной до конечной по адиабатической прямой или политермической кривой. В результате, как будет показано ниже, средняя температура и соответственно константа скорости процесса при режиме вытеснения могут быть ниже, чем при режиме смешения. При всех режимах с увеличением времени концентрация вещества А будет приближаться к равновесной.

Скорость производственного процесса определяет производительность соответствующих аппаратов или размеры и число их.

Скорость процесса рассчитывают по степени превращения исходного вещества x , по выходу продукта x_n за время τ или через так называемую константу скорости процесса, которая будет подробно проанализирована в дальнейшем.

Наиболее простой мерой скорости и глубины протекания процесса служат степень превращения и выход продукта, которые получают определением соотношения количеств исходных веществ и продуктов или же их концентраций в исходной и прореагировавшей газовой (жидкой) смеси.

Степень превращения определяют по основному исходному веществу. Основным исходным называют вещество, по которому ведется расчет, как правило, это наиболее дорогое из веществ, присутствующее в исходной смеси в недостатке против стехиометрии. Для модельной реакции



(например, для окисления диоксида серы по реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ (см. гл. 11) или для гидратации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (см. гл. 14) основными исходными веществами, конечно, будут SO_2 и $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, а дешевые — кислород воздуха и вода обычно присутствуют в большом избытке).

Общую степень превращения x определяют как отношение массы превратившегося вещества $A(G_{A_{\text{пр}}})$ к общей массе его в исходной смеси $G_{A_{\text{н}}}$.

$G_{A_{\text{пр}}}$ включает массу вещества A превратившегося как в целевой продукт D , так и в побочные (если они получаются):

$$x = G_{A_{\text{пр}}}/G_{A_{\text{н}}}. \quad (2.17)$$

Для газофазных процессов общую (действительную) степень превращения (конверсии) обычно определяют по замеренным в опыте объемным концентрациям исходного вещества на входе в реактор $c_{A_{\text{н}}}$ и на выходе из него $c_{A_{\text{к}}}$ с поправкой β на изменение объема смеси вследствие реакции

$$x = \frac{c_{A_{\text{н}}} - c_{A_{\text{к}}}}{c_{A_{\text{н}}}}. \quad (2.18)$$

Многие процессы органического синтеза, например производство бутадиена, синтез метанола (см. гл. 14), а также окисление аммиака в производстве азотной кислоты (см. гл. 10) и другие процессы, являются многомаршрутными, т. е. протекают одновременно по нескольким параллельным или последовательным реакциям с получением побочных продуктов. Для таких процессов большое значение имеет избирательность процесса.

Избирательностью (селективностью) процесса называют отношение количества основного исходного вещества, превратившегося в целевой продукт, к общему количеству превратившегося вещества.

Выражая химические процессы, в которых кроме целевого продукта D получается один или несколько побочных продуктов N , балансовым уравнением *



получаем выражение избирательности (селективности)

$$S = \frac{G_{A \rightarrow D}}{G_{A \rightarrow D} + G_{A \rightarrow N}}, \quad (2.19)$$

где $G_{A \rightarrow D}$ — количество основного исходного вещества A , превратившегося в целевой продукт D ; $G_{A \rightarrow N}$ — количество A , превратившегося в побочные продукты (или отходы производства).

Избирательность можно определить также через степень превращения вещества A :

$$S = x_{A \rightarrow D}/x_A, \quad (2.20)$$

где $x_{A \rightarrow D}$ — степень превращения вещества A в целевой продукт D ; x_A — общая степень превращения вещества A

* Балансовым называют уравнение суммы реакций, используемое для составления материального баланса.

$$x_A = \frac{G_{A \rightarrow D} + G_{A \rightarrow N}}{G_{A_n}}. \quad (2.21)$$

Избирательность в различных многомаршрутных процессах колеблется весьма сильно. Так, в старом способе производства бутадиена из этилового спирта она составляла лишь 0,25—0,3 и получалось до 30 других веществ, как полезных, так и отходов производства. Селективность окисления аммиака до оксида азота NO колеблется на разных катализаторах от 0,85 до 0,97, т. е. от 3 до 15% NH_3 превращается в N_2 и N_2O .

На избирательность могут влиять многие параметры технологического режима: время пребывания в реакторе, температура, давление, концентрация реагентов, степень перемешивания реакционной смеси и особенно избирательные катализаторы, ускоряющие только реакцию получения целевого продукта в ущерб побочным (см. гл. 5).

Выходом продукта называют отношение количества полученного продукта к тому, которое получилось бы при полном протекании реакции. Применяют в расчетах три вида выхода продукта: общий x_n , равновесный x_p и выход от теоретического x_T .

Общий выход продукта x_n вычисляют как отношение количества полученного целевого продукта G_D к максимально возможному G_m при полном превращении исходного A в D по реакции (а) или (б)

$$x_n = G_D/G_m. \quad (2.22)$$

Для процессов типа (а) выход продукта численно равен степени превращения и может быть рассчитан по формулам (2.17) или (2.18).

Применительно к гетерогенным процессам выходом продукта называют степень извлечения компонента из одной фазы в другую, например степень абсорбции компонента из газовой фазы, степень десорбции из жидкой или твердой фазы в газовую.

Равновесный выход продукта для обратимой реакции определяется по формуле

$$x_p = G_D^*/G_m, \quad (2.23)$$

где G_D^* — количество продукта, полученное в состоянии равновесия. Для необратимых процессов $x_p = 1$; для обратимых $x_n \leq x_p \leq 1$.

В опытах равновесный выход продукта определить точно довольно трудно, так как равновесие практически достигается обычно лишь по истечении большого времени реакции τ_p , теоретически же $\tau_p = \infty$.

Обычно равновесный выход определяют по известной константе равновесия, с которой он связан в каждом конкретном случае определенным соотношением. Так, например, для газовой реакции типа $A + B \rightleftharpoons D$ (например, $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$)

$$K_p = p_D^*/(p_A^* p_B^*). \quad (2.24)$$

Если общее давление смеси P , то доля каждого компонента в смеси p_A/P , p_B/P и p_D/P . Равновесный выход продукта $x_p = = p_D^*/P$, а доля исходных веществ для смеси стехиометрического состава $p_A^*/P = p_B^*/P = 1/2(1 - x_p)$. Подставив значения парциальных давлений в (2.24), получим

$$K_p = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P}, \quad (2.25)$$

т. е. с ростом давления равновесная степень превращения увеличивается так, что константа равновесия остается величиной постоянной.

Аналогичным образом можно показать, что для реакции типа $A + B \rightleftharpoons 2D$ (например, $Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$)

$$K_p = \frac{4x_p^2}{(1 - x_p)^2}. \quad (2.26)$$

Выход продукта можно изменить, сместив равновесие реакции в обратимых процессах, воздействием таких факторов, как температура, давление, концентрация.

Из уравнений (2.25) и (2.26) видно, что в первом случае реакция идет с уменьшением объема и в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная степень превращения увеличивается с повышением давления, а во втором случае объем реакционной смеси не меняется и выход продукта не зависит от давления.

Влияние температуры на равновесный выход, так же как и на константу равновесия, определяется знаком теплового эффекта реакции.

Для более полной оценки обратимых процессов используют так называемый выход от теоретического (выход от равновесного) x_T , равный отношению действительно полученного продукта c_D к количеству, которое получилось бы в состоянии равновесия G_D^* :

$$x_T = G_D/G_D^* = G_D/G_M x_p. \quad (2.27)$$

Степень превращения и выход продукта зависят от многих параметров, т. е. являются нелинейной функцией ряда определяющих переменных $x = f(T, P, \tau, c_A, c_B, c_D, \dots)$. Поэтому их применяют обычно лишь для сравнительной оценки нескольких аналогичных производств, осуществляемых, например, по разным технологическим схемам или с применением катализаторов различной активности. Влияние одной переменной, например T , экспериментально определяют при постоянстве других действующих параметров.

Для количественной оценки интенсивности работы различных аппаратов и для технологического расчета производственных процессов лучше пользоваться константой скорости процесса k , которая в гетерогенных процессах называется также коэффициентом массопередачи. Константа скорости процесса в отли-

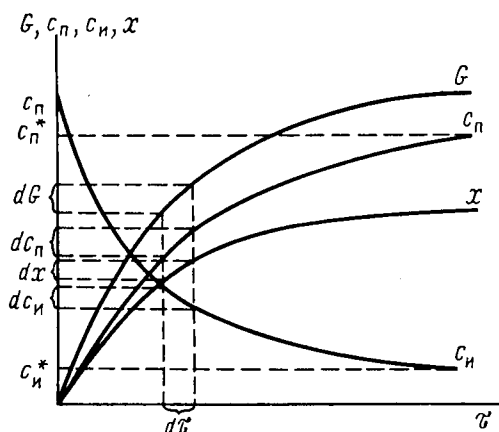


Рис. 2.5. Изменение кинетических характеристик процесса во времени для простой обратимой реакции в режиме, близком к идеальному вытеснению

чие от x не зависит от времени τ и концентрации реагирующих веществ c , а ее зависимость от температуры во многих случаях легко определяется по уравнению Аррениуса. Константа скорости процесса — один из определяющих множителей в уравнении скорости процесса.

Основные формулы скорости процесса. Скорость химико-технологического процесса u можно выражать производными различных величин по времени. Для простых обратимых процессов, протекающих при режиме, близком к идеальному вытеснению, т. е. при незначительном осевом (продольном) перемешивании, изменение во времени количества продукта G , концентрации продукта в реагирующей смеси c_n , концентрации любого исходного вещества c_n и степени превращения x выражается кривыми, приведенными на рис. 2.5*. За малый период времени $d\tau$ все величины, характеризующие скорость процесса, изменяются соответственно на dG , dc_n , $-dc_n$, dx , т. е. скорость процесса u можно выразить как

$$u = \frac{dG}{d\tau} = \frac{dc_n}{d\tau} = -\frac{dc_n}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}. \quad (2.28)$$

Такие же выражения скорости процесса применяются при моделировании и проектировании периодически работающих реакторов независимо от степени перемешивания реагентов; в данном случае τ — время от начала процесса. В проточных реакторах время процесса при определенном расходе реакционной смеси V_c ($\text{м}^3/\text{ч}$) пропорционально объему реактора v :

$$\tau = v/V_c. \quad (2.29)$$

Поэтому выражения (2.28) можно переписать так:

$$u = V_c \frac{dG}{dv}, \quad V_c \frac{dc_n}{dv}; \quad -V_c \frac{dc_n}{dv}; \quad V_c \frac{dx}{dv}. \quad (2.30)$$

При установившемся потоке реагентов в выражениях (2.30) нередко опускают V_c . При этом соответственно меняется значение

* Реакторы идеального вытеснения и полного смешения рассматриваются в гл. 3.

константы скорости процесса, но характер кривых, характеризующих скорость процесса (рис. 2.5), остается неизменным. При постоянстве сечения реактора (обычно вертикальный цилиндр) время процесса пропорционально высоте реакционного объема H , если линейная скорость потока реагентов w постоянна, т. е.

$$\tau = H/w. \quad (2.31)$$

Следовательно, скорость процесса можно выразить как

$$u = w \frac{dG}{dv} = w \frac{dc_n}{dH} \text{ и т. д.} \quad (2.32)$$

При установившемся потоке (температурном режиме) опускают w в выражениях (2.32). В кинетических уравнениях применяют те или иные выражения скорости процесса (2.30)—(2.32) в зависимости от того, какой из параметров (G , c , x , τ , v , H) удобнее измерять или вычислять.

Определяемой величиной при проектировании производства или отдельного реактора обычно является реакционный объем v или время τ . При этом следует учитывать, что в применяемых расчетных формулах, полученных на основе экспериментальных данных, может быть поставлен истинный объем реакционного пространства v_n при рабочей температуре и давлении реакционной смеси $V_{c(t,P)}$. Тогда получают истинное время процесса

$$\tau_n = v_n/V_{c(t,P)}. \quad (2.33)$$

В справочниках и монографиях приводят объем реакционной смеси к нормальным условиям. Тогда условное истинное время, приведенное к нормальным условиям, будет

$$\tau_{n(n,y)} = v_n/V_{c(n,y)}. \quad (2.34)$$

Нередко в расчетных формулах используют не истинный, а общий или фиктивный реакционный объем $v_{об}$, включающий объем внутренних деталей аппарата, например объем насадки в башнях с насадкой, объем твердого катализатора в каталитических реакторах, свободный объем над жидкостью в жидкостных реакторах и т. п. Тогда получают фиктивное время процесса при рабочих

$$\tau_{\phi} = v_{об}/V_{c(t,P)} \quad (2.35)$$

или при н. у.

$$\tau_{\phi(n,y)} = v_{об}/V_{c(n,y)}. \quad (2.36)$$

При проектировании, как правило, принимают запас времени на трудно рассчитываемые факторы, т. е. в выражение (2.36) вводят коэффициент запаса ζ . Тогда

$$\tau = \zeta (v/V_c). \quad (2.37)$$

Определяющими величинами в уравнении скорости процесса могут быть константа скорости процесса k , движущая сила про-

цесса Δc , а также величина реакционного объема v . Так, скорость процесса, выраженную нарастанием количества продукта во времени, определяют по уравнению

$$u = dG/d\tau = kv\Delta c. \quad (2.38)$$

При постоянстве реакционного объема

$$u = \frac{1}{v} \frac{dG}{d\tau} = k\Delta c. \quad (2.39)$$

Значение скорости процесса, выраженной уравнением

$$u = dc_n/d\tau = k\Delta c, \quad (2.40)$$

равно скорости u в (2.39). При переходе к уравнению

$$u = dx/d\tau = k\Delta c \quad (2.41)$$

обычно применяют другие размерности (Δc — безразмерная величина) и потому значения u изменяются. Искомые величины в уравнениях (2.39) — (2.41) τ или k ; τ выражают в с или ч, при этом рекомендуется выражать k в с^{-1} или ч^{-1} . Такая размерность k по уравнениям (2.39) — (2.41) получается, например, если выразить G в кг, v — в м^3 , Δc и c_n — в $\text{кг}/\text{м}^3$. Значение скорости процесса не изменяется, если в левой (определяемой) части будут подставлены с соответствующими размерностями другие выражения скорости процесса (2.30) — (2.32). Для гетерогенных процессов массопередачи, т. е. при фазовом переходе вещества, уравнение скорости процесса записывается аналогично уравнению Ньютона для теплопередачи:

$$u = dG/d\tau = kF\Delta c, \quad (2.42)$$

где k — коэффициент массопередачи; F — поверхность соприкосновения фаз.

Для процессов с режимом, близким к полному смещению исходных реагентов с продуктами реакции, концентрации всех реагентов и степень превращения постоянны во всем реакционном объеме, т. е. неизменны по v , τ , H (см. рис. 2.5). Поэтому при постоянстве константы скорости k скорость процесса выражается алгебраическими отношениями:

$$u = G/\tau; \quad c_n/\tau; \quad -(c_n/\tau); \quad x/\tau; \quad V_c(G/v); \quad V_c(c_n/v) \text{ и т. п.} \quad (2.43)$$

Для многостадийных и циклических процессов при полном смешении

$$u = \frac{G_{п.к} - G_{п.н}}{\tau}, \quad \text{или} \quad u = \frac{c_{п.к} - c_{п.н}\beta}{\tau}, \quad \text{или} \quad u = \frac{x_k - x_n}{\tau}, \quad (2.44)$$

где β — коэффициент пересчета начальной концентрации $c_{п.н}$ к объему конечной смеси. Возможны также варианты, вытекающие из выражений (2.30) и (2.32), например:

$$u = (V_c/v)(c_{п.к} - c_{п.н}\beta) \quad (2.45)$$

или

$$u = \frac{c_{н.н} - c_{н.к\beta}}{\tau} = \frac{V_c}{v} (c_{н.н} - c_{н.к\beta}). \quad (2.46)$$

Как видно из рис. 2.5, средние концентрации реагентов при режиме смешения равны конечным: $c_{ср} = c_k$, следовательно, и средняя движущая сила $\Delta c_{ср} = \Delta c_k$, т. е. конечной. Таким образом, полные уравнения скорости процесса для режима смешения принимают вид

$$G/\tau = kv\Delta c_k; \quad (2.47)$$

$$x/\tau = k\Delta c_k \text{ и т. д.} \quad (2.48)$$

Скорость процесса u при полном смешении можно вычислять по формулам (2.44) — (2.46). Уравнения типа (2.47) — (2.48) применяют главным образом для вычисления константы скорости k . Рассмотрим сущность независимых переменных k , Δc , v , F , определяющих скорость процесса.

Константа или коэффициент скорости процесса k — сложная величина, зависящая не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических свойств, скоростей потоков реагирующих масс или степени перемешивания компонентов в гомогенной среде. Для гидродинамически подобных систем k в общем виде является равнодействующей констант скоростей прямой k_1 , обратной k_2 и побочных реакций $k_{п'}$, $k_{п''}$, а также коэффициентов переноса (диффузии) исходных веществ в зону реакции D_1 , D_2 и продуктов реакции D_1' , D_2' :

$$k = f(k_1, k_2, k_{п'}, k_{п''}, \dots, D_1, D_2, \dots, D_1', D_2', \dots). \quad (2.49)$$

Технологи-исследователи обычно устанавливают, какие из влияющих величин оказывают основное, т. е. определяющее, влияние на k и какими можно пренебречь при технических расчетах k . При этом определяющими являются величины, имеющие наименьшее значение и поэтому тормозящие скорость процесса. Для гомогенных процессов при хорошем перемешивании обычно диффузия реагирующих компонентов друг к другу происходит быстро и поэтому не играет роли:

$$k = f(k_1, k_2, k_{п'}, k_{п''}, \dots), \quad (2.50)$$

т. е. процесс протекает в кинетической области.

Следует отметить, что в кинетической области численное значение константы k наибольшее. Общая скорость химико-технологического процесса не может быть выше скорости химической реакции и лишь в пределе может стремиться к ней.

Для гетерогенных процессов именно диффузия, как правило, лимитирует скорость процесса и определяет коэффициент массопередачи:

$$k = f(D_1, D_2, \dots, D_1', D_2', \dots), \quad (2.51)$$

т. е. процесс протекает в диффузионной области. Наконец, возможны случаи, когда коэффициент массопередачи достаточно полно для приближенных технологических расчетов определяется лишь одним коэффициентом диффузии, например D_1 , т. е.

$$k = D_1/\delta, \quad (2.52)$$

где δ — толщина диффузионного слоя. Однако δ — функция многих параметров и поэтому трудна для определения. Для необратимых процессов, протекающих в кинетической области, может быть

$$k = k_1. \quad (2.53)$$

Выражения для вычисления k разнообразны; для ряда процессов они имеются в специальных руководствах, в большинстве же случаев применяют экспериментально найденное значение k .

Поверхность соприкосновения взаимодействующих веществ в гетерогенной системе определяется гидродинамическими условиями процесса. При сильном перемешивании поверхность соприкосновения в системах Г—Т и Ж—Т в пределе равна поверхности всех твердых частиц, омываемых газом или жидкостью. Для пористых частиц (адсорбентов, катализаторов) учитывается и внутренняя поверхность пор. Для насадок, зерен катализатора или адсорбента поверхность контакта фаз выражается $F = S_{уд}v$, где $S_{уд}$ — удельная поверхность насадки (зерен), $\text{м}^2/\text{м}^3$; v — объем насадки. В системах Г—Ж и Ж—Ж (несмешивающиеся) при сильной турбулизации определение их истинной поверхности соприкосновения невозможно вследствие взаимного проникновения фаз в виде вихревых струй, пузырьков, капель и пленок. Если действительную поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз трудно определить, то при расчетах подставляют в формулу (2.42) условную величину, равную, например, площади сечения аппарата, площади всех его полок, поверхности насадки, омываемой жидкостью, и т. п. Влияние перемешивания на поверхность соприкосновения переносится на константу скорости процесса, которая становится также условной величиной. При этом следует учитывать, что перемешивание фаз для увеличения поверхности соприкосновения может привести одновременно и к возрастанию константы скорости процесса благодаря замене медленной молекулярной диффузии турбулентной диффузией (конвекцией).

Если трудно определить поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз, проводят расчет на единицу реакционного объема v , т. е. применяют для расчета гетерогенных процессов формулу (2.38). Таким образом, величины, определяющие скорость процесса k , v , F , не зависят от концентраций взаимодействующих веществ и потому, при прочих постоянных условиях, могут оставаться неизменными в течение всего процесса. Уменьшение скорости процесса во времени соответствует снижению движущей силы его.

Движущая сила процесса Δc для гомогенных реакций определяется по закону действующих масс как произведение концентраций реагирующих веществ в данный момент (текущих концентраций). Для простейшей необратимой реакции $aA \rightarrow dD$ $\Delta c = c_A^a$ и при идеальном вытеснении

$$u = \frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^a. \quad (2.54)$$

Уравнение (2.54) пригодно для ориентировочных расчетов таких процессов, кинетика которых в основном определяется изменением концентрации основного вещества А вследствие большого избытка остальных реагентов, т. е. для ряда реакций окисления кислородом воздуха, гидратации, гидролиза, при очистке отходящих газов и т. п.

Для модельной реакции



движущая сила может выражаться различно в зависимости от соотношения констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций, т. е. от степени приближения к состоянию равновесия. Если реакция (в) необратима или протекает слева направо и находится в состоянии, далеко от равновесия, то скорость реакции u для некаталитических процессов, протекающих при режиме, близком к идеальному вытеснению, будет

$$u = \frac{dc_D}{d\tau} = k\Delta c = \underbrace{kc_A^a c_B^b}_{\Delta c}. \quad (2.55)$$

Если реакция обратима и константа равновесия K [см. (2.1)] имеет значительную величину, то скорость суммарной реакции с учетом равновесных концентраций исходных веществ будет

$$u = \frac{dc_D}{d\tau} = k\Delta c = \underbrace{k(c_A - c_A^*)^a (c_B - c_B^*)^b}_{\Delta c}. \quad (2.56)$$

Для тех же условий общую скорость реакции можно выразить разностью скоростей прямой и обратной реакций

$$u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2 = \frac{dc_D}{d\tau} = k_1 \underbrace{c_A^a c_B^b}_{\Delta c_1} - k_2 \underbrace{c_D^d}_{\Delta c_2}, \quad (2.57)$$

где c_A , c_B , c_D — текущие действительные концентрации; c_A^* , c_B^* — равновесные концентрации веществ А, В.

При равновесии

$$u = u_1 - u_2 = 0 \quad \text{и} \quad k_1/k_2 = K. \quad (2.58)$$

Если скорость каталитической реакции тормозится продуктами, то соответственно уравнения (2.54)—(2.57) усложняются (см. гл.

5). Общий порядок необратимой (прямой) реакции (2.55) и суммарной (2.57) одинаков и равен $(a+b)$. В формуле (2.56) движущая сила по компоненту А равна $(c_A - c_A^*)^a$ и $(c_B - c_B^*)^b$ по В.

В уравнениях (2.55) — (2.58) введены текущие концентрации, которые непрерывно и нелинейно меняются в ходе реакции. Такие формулы удобны для анализа механизма процесса. Для вычисления скорости реакции движущая сила процесса выражается через начальные концентрации реагирующих веществ и степени превращения их. Для массопередачи движущая сила в данный момент описывается выражением

$$\Delta c = c_d - c^*, \quad (2.59)$$

где c_d — текущая действительная концентрация компонента в передающей фазе, например в газовой фазе при абсорбции; c^* — равновесная концентрация в передающей фазе, например при абсорбции — парциальное давление поглощаемого компонента над раствором.

Для гетерогенных процессов массопередачи изменение концентрации компонентов различно в прямоточных, противоточных и перекрестных процессах; соответственно различны и формулы для

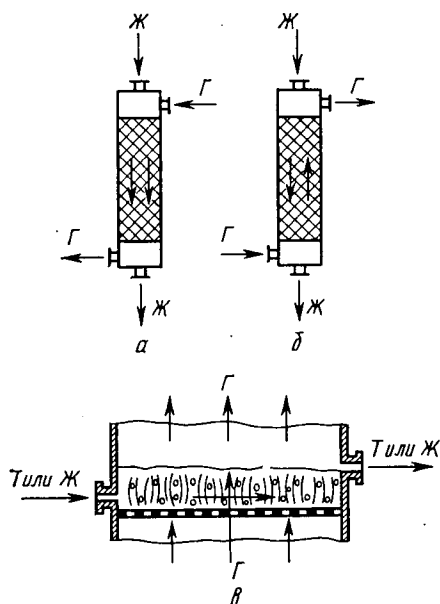


Рис. 2.6. Направление движения потоков в двухфазной системе Г—Ж:

а — прямоток в башне с насадкой; б — противоток в башне с насадкой; в — перекрестный ток на полке аппарата со взвешенным слоем жидкости или твердого зернистого материала в потоке газа



Рис. 2.7. Изменение концентраций при абсорбции компонента газовой смеси жидкостью в башне с насадкой:

а — прямоток; б — противоток

вычисления средней движущей силы. Рассмотрим эти типы процессов. Применительно к газожидкостной гетерогенной системе направление движения реагирующих фаз в аппарате показано на рис. 2.6.

Характер изменения движущей силы для процессов, близких к режиму идеального вытеснения при прямо- и противотоке, изображен на рис. 2.7. Здесь c_n и c_k — начальная и конечная концентрации абсорбируемого компонента в газе; c_n^* и c_k^* — начальное и конечное равновесное парциальное давление абсорбируемого компонента над его раствором в жидкости. Эти концентрации и парциальные давления могут выражаться в различных единицах измерения: г/м³, моль/м³, Па и т. п.

Движущая сила процесса Δc при прямотоке изменяется неравномерно во времени, которое определяется длиной пути совместного движения реагентов в аппарате. Для данного случая время пребывания определяется высотой насадки башни H ; Δc велика на входе в аппарат и стремится к нулю на выходе. Таким образом, и скорость процесса при прямотоке различна в различных точках аппарата. Этим объясняется большая неравномерность процессов при проточном движении компонентов по сравнению с противоточным. При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше. Если для прямотока при одном и том же значении Δc в конце процесса $c_k^* < c_k$ (см. рис. 2.7), то при противотоке $c_k^* > c_k$, а это значит, что при противотоке выход продукта значительно больше.

Как видно из рис. 2.7, концентрация реагирующих веществ при прямо- и противотоке изменяется в течение процесса по логарифмическим кривым. Соответственно средняя движущая сила процесса $\Delta c_{ср}$ вычисляется как средняя логарифмическая из начальной Δc_n и конечной Δc_k движущей силы по уравнению

$$\Delta c_{ср} = \frac{\Delta c_n - \Delta c_k}{2,3 \lg \frac{\Delta c_n}{\Delta c_k}}. \quad (2.60)$$

Для процесса абсорбции формула (2.60) принимает вид: при прямотоке

$$\downarrow \downarrow \Delta c_{ср} = \frac{(c_n - c_n^*) - (c_k - c_k^*)}{2,3 \lg \frac{c_n - c_n^*}{c_k - c_k^*}}, \quad (2.61)$$

при противотоке

$$\downarrow \uparrow \Delta c_{ср} = \frac{(c_n - c_k^*) - (c_k - c_n^*)}{2,3 \lg \frac{c_n - c_k^*}{c_k - c_n^*}}. \quad (2.62)$$

При перекрестном токе концентрация в абсорбирующей фазе изменяется по логарифмическому закону, а концентрация в газе изменяется и по высоте, и по сечению аппарата. Поэтому закономерность изменения движущей силы при перекрестном токе очень сложная и может быть определена по приближенным формулам. Например, для абсорбции

$$\Delta c_{\text{ср}} = \frac{(c_{\text{н}} - c_{\text{н}}^*) - (c_{\text{к}} - c_{\text{к}}^*)}{2,3 \lg \frac{c_{\text{н}} - c_{\text{н}}^*}{c_{\text{к}} - c_{\text{к}}^*}} - \frac{c_{\text{н}} - c_{\text{к}}}{2}. \quad (2.63)$$

Однако в инженерной практике обычно вычисляют условную движущую силу процесса в перекрестном токе по формуле (2.62). При этом $\Delta c_{\text{ср}}$, вычисленная по (2.62), меньше, чем по (2.63), но условный коэффициент массопередачи k , определяемый из опытных данных по формуле (2.41), будет во столько же раз больше.

Таким образом, при проектировании и вычислении скорости процесса или количества продукта по уравнению (2.40) будут получаться одинаково точные результаты при определении $\Delta c_{\text{ср}}$ по формулам (2.62) и (2.63). Необходимо применять одну и ту же формулу (2.62) или (2.63) как при определении $\Delta c_{\text{ср}}$ по экспериментальным данным, так и при проектировании. Равенство (2.60) справедливо и для десорбции. Для десорбции обязательно $c^* > c$, поэтому в формулах, подобных (2.61)—(2.63), будут соответствующие разности $c^* - c$. При массопередаче в системах Г—Т, Г—Ж и Ж—Ж формулы для расчета движущей силы аналогичны (2.60)—(2.63). Аппараты с перекрестным током обычно обеспечивают наивысшую интенсивность процесса вследствие одновременного повышения Δc , F и k по сравнению с противотоком. Для режимов, близких к полному смешению (см. рис.2.5), концентрации реагентов в проточных аппаратах постоянны во времени и пространстве. Следовательно, для необратимой модельной реакции (в)

$$\Delta c_{\text{ср}} = \Delta c_{\text{к}} = c_{\text{А к}}^a c_{\text{В к}}^b \quad (2.64)$$

и для обратимой

$$\Delta c_{\text{ср}} = \Delta c_{\text{к}} = (c_{\text{А к}} - c_{\text{А}}^*)^a (c_{\text{В к}} - c_{\text{В}}^*)^b. \quad (2.65)$$

Во многих руководствах скорость процесса и движущую силу выражают через степень превращения основного исходного вещества А. Для реакции нулевого порядка ($n=0$) скорость u не зависит от движущей силы

$$u = \frac{dx_{\text{А}}}{d\tau} = k. \quad (2.66)$$

Для $n=1$

$$u = \frac{dx_A}{d\tau} = k(1 - x_A). \quad (2.67)$$

Для $n=2$

$$u = \frac{dx_A}{d\tau} = k(1 - x_A)^2. \quad (2.68)$$

2.5. СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА

Одной из основных задач технологии является использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса и соответствующего повышения производительности аппаратуры. Анализ направлений интенсификации химико-технологических процессов производится при помощи основных формул скорости процесса, согласно которым для повышения скорости процесса следует найти способы увеличения определяющих величин Δc , k и $F(v)$.

Увеличение движущей силы процесса Δc может быть достигнуто: а) возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье); б) повышением давления; в) регулированием температуры процесса; г) отводом продуктов реакции из реакционного объема с целью сдвига равновесия в сторону продукта. Движущая сила химических реакций, процессов абсорбции, адсорбции и конденсации выражается через разности действительных c и равновесных c^* концентраций реагирующих веществ ($c - c^*$). Поэтому увеличение движущей силы процесса может осуществляться или увеличением c , или уменьшением c^* , или одновременным соответствующим изменением обеих величин.

1. Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье повышает c и пропорционально увеличивает скорость процесса. Способ увеличения концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. Увеличение содержания полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком и газообразном — концентрированием. *Увеличение концентрации взаимодействующих веществ — это один из самых распространенных приемов для интенсификации процессов.*

2. Повышение давления влияет на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов) и состояние равновесия. Давление сильно влияет на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твердыми телами. В гомогенных процессах, протекающих в газовой фазе или в гетерогенных с участием газообразных компонентов, повышение давления уменьшает объем газовой фазы и соответственно увеличивает концентрации взаимодействующих веществ. Таким образом, *повышение давления равносиль-*

но росту концентрации реагентов. Влияние давления определяется кинетическими уравнениями. По аналогии с уравнением (2.40) можно выразить скорость гомогенного процесса в газовой фазе формулой

$$u = \frac{dp_{\pi}}{d\tau} = k\Delta p, \quad (2.69)$$

где p_{π} — парциальное давление продукта в газовой смеси; Δp — движущая сила процесса. Для модельной реакции



если реакция (r) необратима или протекает вдали от состояния равновесия,

$$\Delta p = p_A^{a_1} p_B^{b_1}. \quad (2.70)$$

Парциальное давление каждого компонента пропорционально общему давлению P и молярной доле этого компонента N_i в смеси: $p_A = N_A P$ и $p_B = N_B P$. Следовательно,

$$u = \frac{dp_{\pi}}{d\tau} = \beta P^n, \quad (2.71)$$

где β — коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и движущей силы процесса; P — безразмерное давление, т. е. отношение фактического давления к нормальному; $n = a_1 + b_1$ — общий порядок реакции.

Таким образом, скорость реакции взаимодействия газовых компонентов пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции. Давление наиболее сильно интенсифицирует реакции высокого порядка, что показано на рис. 2.8. Однако рост давления может привести к изменению порядка реакции n и уменьшению k . Для адсорбции, абсорбции, конденсации и других процессов

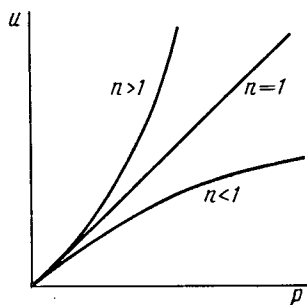


Рис. 2.8. Влияние давления на скорость газовых реакций различного порядка

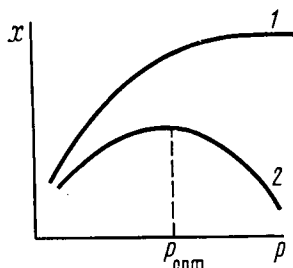


Рис. 2.9. Зависимость выхода продукта от давления для обратимой газовой реакции ($\tau, t, c_A, c_B = \text{const}$):
1 — $\Delta n < 0$; 2 — $\Delta n > 0$

перехода газового компонента в твердую или жидкую фазу по аналогии с (2.42)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta p. \quad (2.72)$$

В промышленности широко применяют повышенное давление для ускорения абсорбции. Для процессов десорбции газов и испарения жидкостей ускорение процесса и повышение выхода достигается снижением давления, т. е. применением вакуума. Для обратимых процессов в газовой фазе, протекающих вблизи от состояния равновесия, движущая сила в уравнении (2.70) применительно к модельной реакции (г) выражается формулой

$$\Delta p = (p_A - p_A^*)^{a_1} (p_B - p_B^*)^{b_1}. \quad (2.73)$$

Значения равновесных парциальных давлений (концентраций) компонентов p_A^* и p_B^* рассчитываются для заданного состава газовой смеси по известным константам равновесия. Зависимость от давления константы равновесия, выраженной в молярных долях, определяют по уравнению (2.26)

$$K_N = K_p P^{-\Delta n},$$

где Δn — изменение числа молей газовых компонентов реакции.

Для обратимых газовых реакций, протекающих с уменьшением объема, скорость реакции и выход продукта будут возрастать с повышением давления за счет увеличения действительных концентраций (парциальных давлений) компонентов p_A и p_B и понижения равновесных парциальных давлений p_A^* и p_B^* , т. е. сдвига равновесия в сторону продукта. Выход продукта по такой реакции непрерывно увеличивается при повышении давления (рис. 2.9). Однако градиент увеличения выхода с повышением давления непрерывно снижается, поэтому слишком высокие давления применять невыгодно, особенно в тех случаях, когда газовая смесь содержит значительные количества инертных примесей.

Рациональное давление колеблется для различных процессов от одной десятой до нескольких десятков мегапаскалей (от одной до нескольких сотен атмосфер). Многие важные производственные процессы, такие, как синтез аммиака, метанола, производство бензина гидрированием тяжелого топлива и ряд других реакций газовых компонентов, которые проходят с уменьшением объема, осуществлены в промышленности только благодаря применению высоких давлений (свыше 10 МПа).

Для обратимых газовых реакций, идущих с увеличением объема, давление сказывается положительно вдали от состояния равновесия за счет роста действительных парциальных давлений исходных компонентов p_A и p_B . Однако при приближении к равновесию выход продукта проходит через максимум и затем снижается (рис. 2.9). Это вызвано уменьшением K_N [см. (2.26)] и со-

ответственным увеличением равновесных парциальных давлений исходных компонентов (p_A^* и p_B^*) в формуле (2.73). Значение оптимального давления $p_{\text{опт}}$ колеблется от сотых до десятых долей мегапаскалей (от долей атмосферы до нескольких атмосфер) в зависимости от характера реакции, ее порядка n и от заданной степени превращения x .

В промышленности применение повышенного давления при проведении газовых реакций, идущих с увеличением объема, как правило, связано с теми выгодами, которые получают от использования давления в предыдущих или последующих операциях производства. Например, конверсию метана с водяным паром или окисление аммиака экономично проводить под давлением, так как оно благоприятно влияет на последующие процессы технологической системы.

Для процессов с участием газовой фазы применяются давления порядка одной и нескольких десятков мегапаскалей (десятков и сотен атмосфер). Для процессов полимеризации и других синтезов в жидкой фазе эффективны давления в сотни МПа.

В твердофазных процессах ввиду незначительной сжимаемости твердых тел эффективными являются лишь сверхвысокие давления, вызывающие перестройку электронных оболочек, деформацию кристаллов и сдвиг фазового равновесия. Так, из углерода, растворенного в металлических расплавах при сверхвысоких давлениях до 10 тыс. МПа и температурах до 2400°C, производят искусственные алмазы.

3. Регулирование температуры процесса как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах*. Движущая сила процессов абсорбции, адсорбции, конденсации выражается как $\Delta c = c - c^*$. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, т. е. c^* , и соответственно увеличивают движущую силу Δc и общую скорость процесса u .

Движущая сила процессов десорбции и испарения выражается как $\Delta c = c^* - c$. Сдвиг равновесия и увеличение скорости этих процессов достигается повышением температуры жидкости перед подачей ее в аппарат (в теплообменниках, трубчатых печах и других типах нагревателей) или непосредственно в аппаратах горячими газами, острым или глухим паром. Одновременная регулировка температуры и давления позволяет увеличить движущую силу процесса за счет обеих составляющих.

4. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны увеличивает суммарную скорость обратимой реакции $u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$ за счет уменьшения $\vec{u}_2$ или увеличивает движущую силу гетерогенного процес-

* В химических реакциях повышение температуры увеличивает скорость благодаря росту константы скорости k .

са $\Delta c = c - c^*$ за счет снижения или полного устранения величины c^* .

Из газовой смеси продукт реакции может отводиться конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией. Во многих производствах для этого газовую смесь выводят из реакционного аппарата, а затем после отделения продукта (конденсации, абсорбции) вновь вводят в аппарат — получаются замкнутые (циклические, круговые) процессы, например синтез аммиака, синтез спиртов и т. п. В этих случаях реакция в газовой фазе происходит стадиями. В каждой стадии концентрация продукта c^* возрастает до максимально допустимой величины, а затем снижается до величины, близкой к нулю при абсорбции (в меньшей мере при конденсации), затем цикл может повторяться многократно. Из жидкой смеси продукт реакции отводится в зависимости от его свойств осаждением в виде кристаллов, десорбцией (испарением) в виде паров или адсорбцией на твердом поглотителе. Осаждение кристаллов с последующим возвратом маточного раствора в процесс часто применяется в технологии минеральных солей, например в производстве хлорида калия, сульфата аммония и в других производствах. Десорбция паров растворенного вещества используется для повышения емкости (Δc) растворителя при очистке газов.

Увеличение константы скорости процесса может достигаться повышением температуры взаимодействующей системы; применением катализаторов; усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы).

1. Повышение температуры приводит к сильному увеличению констант скоростей реакций и в меньшей степени к увеличению коэффициентов диффузии. В результате суммарная скорость процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большое значение приобретают скорости обратной или побочных реакций, точнее увеличиваются константы скорости k_2 , k_p' , k_p'' [см. (2.49)]. Влияние температуры реагирующих масс на константу скорости реакции для большинства процессов, идущих в кинетической области, определяется формулой Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.74)$$

которая для применения в расчетах логарифмируется и обычно преобразуется к виду

$$2,31 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.75)$$

где k_0 , k_1 , k_2 — предэкспоненциальный множитель и константы скорости реакции при соответствующих абсолютных температурах T_1 и T_2 ; e — основание натуральных логарифмов; E — энергия акти-

вании реагирующих веществ, Дж/моль; R — молярная газовая постоянная, равная 8,3 Дж/(моль·К).

Используя уравнение (2.75) при известных значениях E , k_1 и T_1 , можно определить k_2 при любой температуре T_2 и затем рассчитать температурный коэффициент скорости реакции γ :

$$\gamma = k_{T+10}/k_T. \quad (2.76)$$

Согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент обычно равен 2—4, т. е. при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Однако это правило приближенно применимо лишь в области средних температур (10—200°C) при энергиях активации порядка 60 000—120 000 Дж/моль. Температурный коэффициент γ уменьшается с понижением E и повышением t , приближаясь к единице в области высоких температур (рис. 2.10).

При известном температурном коэффициенте реакции уравнение (2.75) используется для вычисления энергии активации.

Уравнение Аррениуса можно представить в виде

$$\lg k = B - \frac{A}{T} \quad (2.77)$$

с постоянными коэффициентами A и B , которые справедливы только для данной реакции в пределах практического постоянства температурного коэффициента. Коэффициент $B = \lg k_0$ определяется экспериментально, а $A = E/2,3R$ или вычисляется, или определяет-

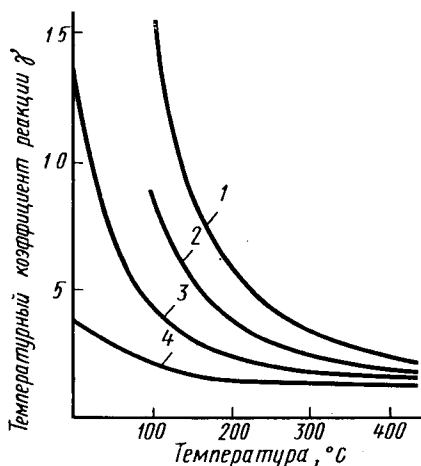


Рис. 2.10. Зависимость температурного коэффициента скорости реакции γ от температуры t и энергии активации E :

1 — 334 кДж/моль; 2 — 250 кДж/моль; 3 — 167 кДж/моль; 4 — 83,5 кДж/моль

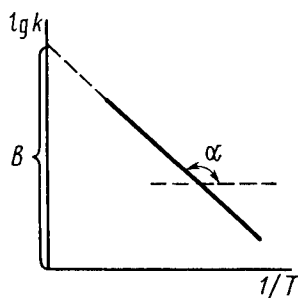


Рис. 2.11. Зависимость константы скорости реакции от температуры

ся экспериментально. Для определения энергии активации обычно строят по экспериментальным данным график $\lg k = f(1/T)$ (рис. 2.11), при этом $\lg \alpha = -E/2,3R$.

Влияние температуры на скорость процессов в диффузионной области меньше, чем в кинетической. Температурную зависимость коэффициента диффузии для газов можно выразить упрощенной формулой

$$D_r = B \frac{T^\alpha}{P}, \quad (2.78)$$

где B — коэффициент, зависящий от молекулярной массы диффундирующих веществ; P — общее давление газа; α изменяется в пределах 1,5—2,0. Коэффициент диффузии D для газов составляет 0,1—1 см²/с.

Диффузия в жидкостях протекает еще медленнее, чем в газах, вследствие высокой вязкости жидкостей. Значения коэффициента диффузии в растворах в 10⁴—10⁵ раз меньше, чем в газах, и составляют 10⁻⁴—10⁻⁵ см²/с. Для растворов

$$D_{\text{ж}} = B' \frac{T}{\mu}, \quad (2.79)$$

где B' — коэффициент; μ — динамический коэффициент вязкости растворителя.

Наиболее медленна диффузия в твердой среде. При обычной температуре коэффициент диффузии для твердых веществ имеет порядок см²/год — см²/век. Повышение температуры, увеличивая скорость и амплитуду колебания атомов в кристаллах, резко повышает скорость диффузии. Так, при 900—1000°C диффузия углерода в железо при термической обработке металлов происходит за несколько часов.

Вследствие большего температурного коэффициента скорости реакции, чем диффузии, некоторые химико-технологические процессы (например, газификация топлива, обжиг сульфидных руд) при повышении температуры переходят из кинетической области в диффузионную. Однако диффузия не влияет на равновесие химических процессов.

Как видно из уравнений (2.74)—(2.79), скорость прямой реакции должна все время увеличиваться при повышении температуры. Однако в производственной практике имеется много причин, ограничивающих возможность интенсификации процесса повышением температуры. Для всех обратимых экзотермических процессов, протекающих с выделением теплоты (т. е. $\Delta H < 0$), с повышением температуры уменьшается константа равновесия согласно формулам (2.10)—(2.12), соответственно снижается равновесный выход продукта и при некотором повышении температуры кинетика процесса вступает в противоречие с термодинамикой его; несмотря на повышение скорости прямого процесса, выход ограни-

чивается равновесием (рис. 2.12). При низких температурах действительный выход x определяется скоростью прямого процесса $\vec{u}(k_1)$ и потому растет с повышением t ; при высоких температурах скорость обратного процесса $\overleftarrow{u}_2(k_2)$ увеличивается сильнее, чем $\vec{u}_1$; выход x_0 , ограниченный равновесием, снижается с ростом t . Для данных условий процесса, т. е. при $\tau, P, c_A, c_{B_0} = \text{const}$ (c_A, c_{B_0} — начальные концентрации исходных веществ) имеется оптимальная технологическая температура $t_{\text{опт}}$, которой соответствуют наибольшая скорость $u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ и максимальный выход продукта x .

Для эндотермических процессов высокие температуры более благоприятны, чем для экзотермических, так как с повышением температуры повышается и константа скорости [см. уравнение (2.74)], и константа равновесия [см. уравнения (2.10) — (2.12)]. Однако и в этом случае выход повышается по затухающей кривой (рис. 2.13). Следовательно, беспредельное повышение температуры нецелесообразно.

В ряде процессов, особенно в технологии органических веществ, повышение температуры ограничивается возникновением побочных реакций с большим температурным коэффициентом, чем в основной реакции. При этом выход продукта может сильно снижаться по типичной кривой x_n (см. рис. 2.13) еще до приближения к состоянию равновесия. Такой характер имеют кривые синтеза метанола, высших спиртов и многих других продуктов органического синтеза.

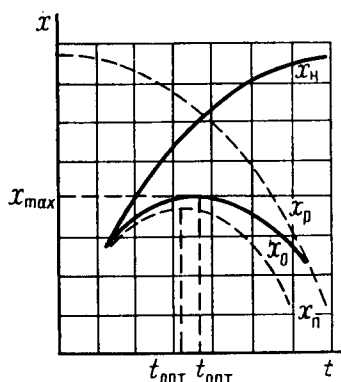


Рис. 2.12. Зависимость выхода продукта от температуры для экзотермических процессов ($\tau, P, c_A, c_B = \text{const}$):

x_p — равновесный выход продукта; x_0 — выход продукта при отсутствии побочных реакций; x_n — выход продукта при наличии побочных реакций; $x_{\text{н}}$ — выход продукта для необратимых реакций

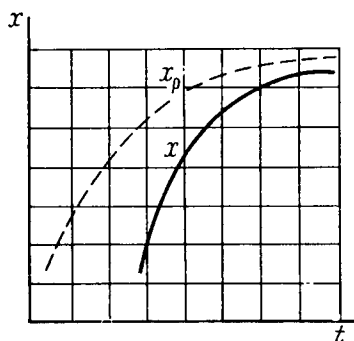


Рис. 2.13. Зависимость выхода продукта от температуры для эндотермических обратимых реакций ($t, P, c_A, c_B = \text{const}$)

Сильное повышение температуры во многих производственных процессах оказывается вредным, так как приводит к удалению реагирующих веществ из зоны реакции, например за счет десорбции компонентов из жидкой реакционной среды, или к уменьшению поверхности соприкосновения газов с твердыми веществами вследствие спекания в агломераты твердых зернистых материалов. Повышение температуры часто ограничивается термостойкостью конструктивных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты, а также затратами энергии на повышение температуры, особенно в эндотермических процессах. Таким образом, регулирование температуры необходимо для увеличения константы скорости k и повышения движущей силы процесса Δs [см. уравнения (2.38)—(2.42)]. Оптимальные температуры процессов зависят от природы реагентов и концентрации их, степени превращения исходных веществ в продукты реакции, давления, поверхности соприкосновения реагирующих фаз и интенсивности их перемешивания, наконец, для многих процессов от активности применяемых катализаторов.

2. Применение катализаторов сильно повышает константу скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса Δs .

Катализаторы ускоряют химические реакции вследствие замены одностадийного процесса, требующего большой энергии активации E , двух- или более стадийным процессом, в каждой последовательной стадии которого требуется энергия активации e_1, e_2 , значительно меньшая, чем E (см. гл. 5).

Энергию активации каталитических реакций E_k можно вычислить из уравнения Аррениуса (2.75). Однако для твердых катализаторов получается не истинная, а кажущаяся энергия активации, которая больше истинной на величину теплоты адсорбции реагирующих веществ (вещества А) на катализаторе. Катализаторы не ускоряют диффузионные процессы, поэтому их применение целесообразно только для процессов, идущих в кинетической области. Применение катализаторов во многих производствах ограничивается их нестойкостью в условиях необходимого технологического режима, т. е. потерей активности при повышенных или пониженных температурах, а также вследствие действия примесей, содержащихся в исходных материалах.

3. Перемешивание увеличивает коэффициент массопередачи или константу скорости процесса вследствие замены молекулярной диффузии конвективной, т. е. снижения диффузионных сопротивлений, препятствующих взаимодействию компонентов. Следовательно, усиление перемешивания взаимодействующих веществ целесообразно применять для процессов, идущих в диффузионной области до тех пор, пока общая константа скорости процесса k [см. формулы (2.49)—(2.51)] не перестанет зависеть от коэффициентов переноса D , т. е. вплоть до перехода процесса из диффу-

зионной области в кинетическую, где k выражается формулой (2.50). Дальнейшее усиление перемешивания в проточных аппаратах снижает движущую силу процесса и скорость реакции.

Из трех рассмотренных направлений увеличения константы скорости процесса используют прежде всего то, которое ускоряет наиболее медленную стадию процесса.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах производится различно в зависимости от вида системы: Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж (несмешивающиеся) и Т—Т, а также от необходимого режима процесса, т. е. применяемых давлений, температур, концентраций реагентов, катализаторов и т. п. Способ создания поверхности соприкосновения определяет конструкцию аппарата для данной агрегатной системы.

Во всех случаях стремятся увеличить поверхность более тяжелой (плотной) фазы — твердой в системах Г—Т, Ж—Т и жидкой в системе Г—Ж; более же легкая фаза во всех типах аппаратов омывает поверхность тяжелой фазы.

Способы создания поверхности соприкосновения и быстрого обновления ее для различных гетерогенных систем и соответствующие типы реакторов рассмотрены в гл. 4.

2.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Регулируя параметры технологического режима, инженер-технолог управляет действующим производством, добываясь наиболее рационального использования сырья, максимального выхода готового продукта и наибольшей производительности реакционной аппаратуры.

В еще большей степени эти знания необходимы при организации новых химических производств, которые разрабатываются или с использованием опыта действующих производств, или же в результате научных исследований. При организации нового производства необходимо произвести расчеты, которые в основном можно подразделить на технологические, выполняемые инженерами-технологами, конструктивные, которые выполняют инженеры-конструкторы, и технико-экономические, разрабатываемые инженерами-экономистами. Но так как любой химико-технологический процесс связан с потреблением электрической энергии, воды, пара, воздуха на сантехнические нужды (например, общеобменная вентиляция) и, кроме того, любое производство размещается в соответствующих зданиях и сооружениях, то наряду с перечисленными специальностями в проектировании производств участвуют инженеры-электрики, сантехники, строители и др. Все эти расчеты с соответствующими чертежами и схемами составляют проект нового технологического производства.

Проектирование любого производства, как правило, осуществляется в две стадии. На первой стадии выполняется технико-

экономический расчет — ТЭР или, в более сложных проектах, технико-экономическое обоснование — ТЭО. При этом выбираются и обосновываются место строительства и метод производства, источники и расходы сырья и энергоресурсов, разрабатывается принципиальная технологическая схема, производится расчет основных процессов и аппаратов, определяются производственные штаты, строительные объемы и себестоимость готовой продукции. На этой стадии проектирования основу составляют технологические и технико-экономические расчеты. Завершающим этапом первой стадии проектирования является расчет экономики процесса. Если в результате расчета выяснится, что процесс оказался неэкономичным, проектирование начинают сначала отыскивая способы улучшения экономических показателей.

После всестороннего рассмотрения и утверждения в соответствующих инстанциях приступают ко второй, завершающей стадии проектирования. Вторая стадия — рабочие чертежи — выполняется детально по всем разделам, и проектная документация поступает непосредственно на строительную площадку, где осуществляется строительство зданий и сооружений, а также монтаж технологического оборудования, коммуникационных линий и средств автоматизации.

Технологические расчеты, как правило, начинаются с выбора метода производства, поскольку в задании на проектирование обычно указывается общая мощность будущего завода или цеха. При выборе метода производства проводится сравнительная оценка существующих методов с точки зрения качества получаемой продукции, расхода сырья и энергии, уровня механизации и автоматизации процесса, санитарно-технических условий труда, наличия побочных продуктов и отходов производства. Решающую роль в окончательном выборе того или иного метода играет экономика процесса. Если технологический процесс организован по непрерывной схеме так, что сырье расходуется достаточно полно, нет отходов производства, готовый продукт получается с большим выходом, все операции механизированы, а заданный режим поддерживается автоматически, то и экономические показатели этого процесса оказываются высокими. Поэтому технологи всегда стремятся к выбору именно такого совершенного метода производства. При этом широко используются новейшие достижения науки и техники. Выбор метода производства предполагает также и выбор основных параметров технологического режима.

После выбора метода производства технолог приступает к составлению технологической схемы, которая включает в себя все основные аппараты и коммуникации между ними, а также транспортные линии подачи сырья и готовой продукции. Технологическая схема составляется с учетом опыта работы аналогичных аппаратов на других производствах и последних достижений в области машино- и приборостроения. В основу нового производства

всегда закладываются самые прогрессивные, интенсивные, высокопроизводительные аппараты, имеющие к тому же большой срок службы, простые в обслуживании и выполненные по возможности из легкодоступных, дешевых конструкционных материалов.

Составив технологическую схему производства и определив основные направления потоков сырья, полупродуктов или полуфабрикатов, а также готовой продукции, приступают к составлению материального и энергетического балансов.

Материальный и энергетический балансы. Составление материального и энергетического балансов производят при проектировании новых производств, а также для анализа работы существующих.

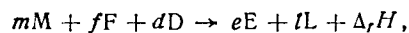
Материальный баланс — отражает закон сохранения массы вещества:

во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.

Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию — приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, — расходу.

Материальный баланс — зеркало технологического процесса. Чем подробнее изучен процесс, тем более полно можно составить материальный баланс. Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного химического и механического состава, для составления материального баланса приходится учитывать массу всех компонентов. Для этого пользуются данными анализов.

Предположим, что технологический процесс основан на химической реакции, которая протекает по схеме (балансовому уравнению)



где M, F, D — исходное сырье; E и L — основной и побочный продукты соответственно; m, d, f, e, l — стехиометрические коэффициенты; $\Delta_r H$ — тепловой эффект химической реакции.

Материальный баланс чаще всего составляют на единицу массы готового (основного) продукта. Это значит, что для получения G_E кг основного продукта необходимо израсходовать G_M, G_F и G_D кг сырья. При этом неизбежно получается G_L кг побочного продукта. Тогда уравнение материального баланса будет

$$G_M + G_F + G_D = G_E + G_L + G_n, \quad (2.80)$$

где G_n — непроизводительные затраты сырья и готового продукта, которые обусловлены неполнотой химических превращений, а

также механическими потерями при транспортировке и хранении сырья и готового продукта.

Для расчета G_E и G_L применяют кинетические уравнения типа (2.38)—(2.48). Как правило, все материальные расчеты сводятся в общую таблицу.

Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии:

в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.

Обычно в химико-технологических процессах составляется тепловой баланс. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом:

приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле.

При этом должна быть учтена вся теплота, подводимая в аппарат и выделяющаяся (поглощающаяся) в результате химической реакции или физического превращения; теплота, вносимая каждым компонентом, как входящим в процесс или аппарат, так и выходящим из него, а также теплообмен с окружающей средой.

Тепловой баланс, как и материальный, выражают в виде формул, таблиц и диаграмм. В уравнение теплового баланса входят следующие величины:

1) Q_Φ — физическая теплота материалов, поступающих в процесс или аппарат; 2) Q_p — теплота, выделяющаяся в результате химической реакции; 3) $Q_{\Phi,п}$ — теплота, выделяющаяся в результате физических превращений вещества (физической абсорбции, адсорбции, кристаллизации и т. п.); 4) Q_o — теплота, подводимая в аппарат (или процесс) извне, например обогрев. Перечисленные величины составляют статьи прихода.

Расход теплоты составляют следующие величины:

1) Q_Φ' — физическая теплота продуктов, выходящих из аппарата или процесса; 2) Q_p' — теплота, которая затрачивается на эндотермическую реакцию; 3) $Q'_{\Phi,п}$ — теплота, поглощающаяся в результате физических превращений (плавление, испарение, десорбция и т. п.); 4) Q_n — потери теплоты в окружающее пространство.

Таким образом, полное уравнение теплового баланса, составленное для одновременного протекания процессов с выделением (Q_p , $Q_{\Phi,п}$) и поглощением (Q_p' , $Q'_{\Phi,п}$) теплоты, принимает вид

$$Q_\Phi + Q_p + Q_{\Phi,п} + Q_o = Q_\Phi' + Q_p' + Q'_{\Phi,п} + Q_n. \quad (2.81)$$

Определение каждой из величин уравнения (2.81) является одной из главных задач при расчете технологического процесса и проектировании химической аппаратуры.

Теплоту, вносимую с материалом, обычно подсчитывают по уравнению

$$Q_\Phi = GcT, \quad (2.82)$$

где G — масса материала, $\bar{c}$ — средняя удельная теплоемкость материала; T — температура.

Теплоемкости отдельных газообразных компонентов, участвующих в процессе для данной температуры $t^\circ\text{C}$ (или T К), можно вычислить по формуле

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (2.83)$$

где a , b , c — коэффициенты, которые приводятся в соответствующей справочной литературе.

На практике приходится иметь дело со смесями газов, а также твердых и жидких веществ. Теплоемкость смеси может быть подсчитана по закону аддитивности. Для простых твердых веществ в большинстве случаев справедливы правила, по которым атомные теплоемкости элементов одинаковы и при стандартных условиях близки к $27 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})^*$, а молярные теплоемкости равны сумме атомных теплоемкостей, входящих в молекулу элементов.

Тепловой эффект приведенной ранее реакции в стандартных условиях можно определить по закону Гесса как разность между энтальпиями образования ($\Delta_f H_i^\circ$) всех продуктов реакции и энтальпиями образования всех исходных (начальных) веществ:

$$\begin{aligned} (\Delta_r H^\circ)_{298} &= \sum_{i=1}^k (n_i \Delta_f H^\circ)_k - \sum_{i=1}^m (n_i \Delta_f H^\circ)_n = \\ &= e \Delta_f H_E^\circ + l \Delta_f H_L^\circ - (m \Delta_f H_M^\circ + f \Delta_f H_F^\circ + d \Delta_f H_D^\circ). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Изобарные энтальпии образования различных веществ из элементов при стандартных условиях приводятся в специальных таблицах или диаграммах, в которых они отнесены к одному молю вещества. В качестве стандартных условий приняты температура 25°C , давление $0,1 \text{ МПа}$ (1 атм) и для растворенных веществ концентрация $1 \text{ моль на } 1 \text{ кг}$ растворителя. Газы и растворы при этом предполагаются идеальными.

При отсутствии табличных данных или расчетных формул необходимые константы рассчитывают или определяют опытным путем.

Для определения теплового эффекта реакции при заданной температуре обычно пользуются уравнением Кирхгофа, которое в интегрированной форме имеет вид

$$(\Delta_r H^\circ)_T = (\Delta_r H^\circ)_{298} + \int_{298}^T \Delta_r c_p(T) dT, \quad (2.85)$$

где

$$\Delta_r c_p(T) = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^2 + \dots \quad (2.86)$$

изменение теплоемкости системы в ходе химической реакции. Совместным решением уравнений (2.84) и (2.85) рассчитывают тепловой эффект реакции при заданной температуре:

* Исключение составляют элементы Н, В, С, О, F, Si, P, S, для которых атомные теплоемкости соответственно равны $14,4$; $13,9$; $7,5$; $14,6$; $20,9$; $20,2$; $22,6$; $16,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

$$(\Delta_r H^\circ)_T = (\Delta_r H^\circ)_{298} + \Delta_r a (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta_r b (T^2 - 298^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta_r c' (T^3 - 298^3) + \dots \quad (2.87)$$

Если энергетический баланс для процесса, протекающего по приведенной ранее реакции, составлен на 1 т основного продукта реакции Е, то

$$Q_p = \frac{(\Delta_r H^\circ)_T}{e} \frac{10^3}{M_E}, \quad (2.88)$$

где M_E — молярная масса вещества Е, кг.

Подвод теплоты в аппарат (обогрев) Q_o можно учитывать по потере теплоты теплоносителем, например для греющей воды

$$Q_o = Gc (T_n - T_k), \quad (2.89)$$

для пара

$$Q_o = Gr, \quad (2.90)$$

или по формуле теплопередачи через греющую поверхность

$$Q_o = k_r F (T_r - T_x) \tau, \quad (2.91)$$

где T_n и T_k — начальная и конечная температуры воды соответственно; r — удельная теплота парообразования; k_r — общий коэффициент теплопередачи; F — поверхность, через которую осуществляется теплопередача; T_r — температура греющего вещества; T_x — температура нагреваемого (холодного) материала; τ — время теплопередачи.

Потери теплоты в окружающее пространство рассчитывают по уравнению (2.91).

По данным материального и теплового балансов определяют также часовые потоки сырья, готовой продукции, побочных материалов и отходов производства; часовые расходы воды, теплоносителей, электроэнергии. Затем приступают к расчету аппаратуры; выбирают также транспортные линии и определяют в основном габариты производственных зданий, складов сырья и готовой продукции.

Глава 3

Химические реакторы

Любые химические продукты получают в последовательно соединенных между собой транспортными приспособлениями аппаратах различной конструкции и разного назначения. Среди аппаратов технологической схемы можно всегда выделить аппараты, в кото-

рых происходит собственно химическое превращение, т. е. основная технологическая операция для данного цеха или его отделения. Такие аппараты называют реакторами. Таким образом, химическим реактором называется аппарат, в котором осуществляются химико-технологические процессы, сочетающие химические реакции с массопереносом (диффузией).

Например, в печном отделении сернокислотного цеха реактором является печь обжига серы или колчедана; в контактном отделении — контактный аппарат и т. д.

Вспомогательные аппараты, в которых осуществляются подготовительные операции — измельчение, растворение, осушка или увлажнение, нагрев или охлаждение, промывка и т. п., обычно расположены в технологической схеме как до реактора, так и после него. Основное назначение аппаратов, предшествующих реактору, заключается в подготовке сырья к реакции, а аппаратов, расположенных за реактором, — разделении продуктов реакции, концентрировании их или очистки от вредных примесей.

Иногда и вспомогательные операции (подогрев, измельчение, растворение, испарение, конденсация и т. п.), и собственно химическое превращение могут происходить в одном и том же аппарате.

Правильность выбора конструкции реактора, материала, из которого он изготовлен, совершенство средств автоматизации, удобство и надежность в эксплуатации в значительной степени определяют эффективность всего технологического процесса.

3.1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРАМ

Многообразие химических и физических явлений, лежащих в основе разнохарактерных технологических процессов, выдвигает самые различные требования к химическим реакторам. Однако все без исключения реакторы должны удовлетворять следующим основным требованиям: 1) обеспечивать наибольшую производительность и интенсивность; 2) давать возможно более высокую степень превращения при максимальной селективности процесса; 3) иметь малые энергетические затраты на транспортировку и перемешивание реагентов; 4) быть достаточно простыми в устройстве и дешевыми, для чего при изготовлении реакторов необходимо использовать черные металлы, недорогие изделия силикатной промышленности, недефицитные пластмассы и т. п.; 5) наиболее полно использовать теплоту экзотермических реакций и теплоту, подводимую извне, для осуществления эндотермических процессов; 6) быть надежными в работе, по возможности наиболее полно механизированными и обеспечивать автоматическое регулирование процесса.

Однако перечисленные требования носят часто противоречивый характер. Например, увеличение степени превращения приводит

к снижению производительности аппарата, а высокие механизация и автоматизация — к его удорожанию. Поэтому необходимо обеспечить такую совокупность выполнения требований, которая бы привела к наивысшей экономической эффективности работы реактора. Для этого учитывается вклад каждого из показателей в общий экономический эффект работы аппарата. Так, производительность химического реактора Π рассчитывают по уравнению

$$\Pi = vV_{\kappa}c_{\Pi\rho_{\Pi}} = G/\tau, \quad (3.1)$$

или

$$\Pi = vV_{\kappa}c_{\Pi}x\rho_{\Pi}\beta, \quad (3.2)$$

где v — реакционный объем аппарата, м^3 ; V_{κ} , V_{Π} — объемная скорость, рассчитанная на конечный (κ) или начальный (Π) объем реакционной (газовой или жидкой) смеси, ч^{-1} ; c_{Π} , c_{Π} — объемная безразмерная концентрация продукта (Π) или основного исходного (Π) вещества, т. е. вещества, по которому проводятся кинетические расчеты; ρ_{Π} — плотность продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$; x — степень превращения основного исходного вещества в продукт; G — масса продукта реакции, кг ; τ — время работы реактора, ч ; β — коэффициент пересчета объема исходного вещества на объем продукта с учетом стехиометрии.

Интенсивность работы реактора в соответствии с уравнениями (1.2) и (3.2) можно представить как

$$I = V_{\kappa}c_{\Pi}x\rho_{\Pi}\beta. \quad (3.3)$$

В аппарате идеального вытеснения степень превращения возрастает по логарифмическому закону. При этом уменьшается концентрация исходных веществ в реакционном пространстве, что по законам кинетики снижает скорость реакции, а следовательно, производительность реактора Π и его интенсивность I (рис. 3.1).

Таким образом, стремление к достижению степени превращения, близкой к равновесной, приводит к существенному уменьшению производительности аппарата.

Требование о малых энергетических затратах находится в противоречии с увеличением производительности и выхода продукта, так как при интенсификации работы реактора энергетические затраты всегда возрастают быстрее, чем выход продукта, и, как правило, быстрее интенсивности работы реактора. Рассмотрим, например, характер изменения гидравлического сопротивления аппарата с насадкой или слоем твердого зернистого (кускового) материала (башня с насадкой, контактный аппарат, шах-

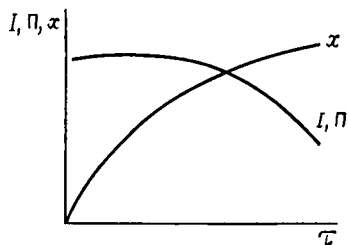


Рис. 3.1. Изменение производительности Π , интенсивности I и степени превращения x во времени для реактора идеального вытеснения

тная печь и т. п.) с ростом производительности реактора. Общее сопротивление реактора ΔP складывается из сопротивления слоя твердых частиц или насадки потоку жидкости или газа ΔP_c , сопротивления распределительной (или поддерживающей) решетки ΔP_p , местных сопротивлений ΔP_m — теплообменных устройств, входа газа (жидкости) в реактор, выхода из него и т. п.:

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_p + \Delta P_m + \dots \quad (3.4)$$

Обычно наибольшие затраты энергии приходятся на сопротивление неподвижного (фильтрующего) слоя твердого материала и решетки, которые в общем виде можно выразить соотношением

$$\Delta P_c = \zeta w^2 \rho H, \quad (3.5)$$

где ζ — коэффициент гидравлического сопротивления, зависящий от размера и формы насадки или вида распределительной решетки и режима движения легкой фазы, т. е. $\zeta = \text{const}/\text{Re}^m$; w — скорость газа или жидкости в слое или решетке; ρ — плотность газа или жидкости; H — высота слоя твердого материала (насадки).

Производительность аппарата при постоянстве всех остальных параметров, в том числе и степени превращения, линейно увеличивается с ростом скорости движения материала, т. е.

$$\Pi = \text{const } w. \quad (3.6)$$

Сопротивление же движению реагентов в соответствии с (3.5) и с учетом того, что $\zeta = \text{const}/\text{Re}^m$, растет по закону, близкому к квадратичному, т. е.

$$\Delta P = \text{const } w^{2-m}. \quad (3.7)$$

Поэтому линейную скорость движения реагентов целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела (рис. 3.2), определяемого экономическими соображениями (сопоставлением преимущества от увеличения производительности аппарата с затратами энергии на

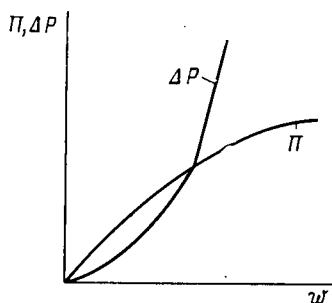


Рис. 3.2. Зависимость сопротивления аппарата ΔP и его производительности Π от линейной скорости жидкости (газа)

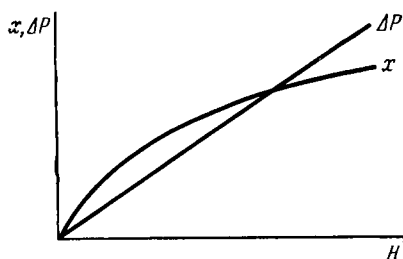


Рис. 3.3. Зависимость степени превращения x и сопротивления аппарата ΔP от его высоты H

преодоление сопротивления). В отдельных случаях степень превращения может остаться постоянной при увеличении скорости газа, например, для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области. Для кинетической области увеличение производительности реактора Π (рис. 3.2) с ростом ω в еще большей степени экономически ограничивается. С ростом высоты H сопротивление движению реагентов возрастает линейно, т. е.

$$\Delta P = \text{const } H, \quad (3.8)$$

а степень превращения x — по степенному закону, т. е.

$$x = \text{const } H^n \quad (\text{где } n < 1). \quad (3.9)$$

Поэтому всегда нужно выбирать некоторую оптимальную высоту слоя (рис. 3.3), устанавливаемую также из экономических соображений.

Противоречиво связаны между собой и другие требования к реакторам. Например, улучшение использования теплоты требует усложнения теплообменных устройств, что повышает стоимость реактора. По этим соображениям окончательный выбор типа реактора с учетом приведенных требований осуществляется лишь после тщательных комплексных экономических расчетов.

Для осуществления этих расчетов инженер-технолог должен располагать определенными сведениями о кинетике процесса, а также данными об условиях ввода реагентов и вывода продуктов реакции, о характере перемешивания взаимодействующих компонентов, об условиях теплообменных процессов и т. п. Другими словами, необходимо выбрать соответствующий класс реактора, поскольку методы технологического расчета и подбора параметров значительно отличаются для различных классов реакторов.

3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Для реакторов характерны не только разнообразные конструктивные решения, но и различные способы их действия. Однако, несмотря на большие различия в конструкции, имеются общие практически для всех реакторов характеристики их функционирования. К ним относятся способ подвода реагентов и продуктов реакции; режим движения и перемешивания реагентов в реакционном пространстве реактора; условия теплообмена и температурный режим в аппарате; фазовый состав реагентов и продуктов реакции. Поэтому рассмотренная в гл. 2 классификация химических процессов по ряду признаков в известной степени относится и к реакторам, поскольку эти признаки существенно влияют на тип и конструкцию аппарата. Так, тепловой эффект реакции требует различных теплообменных устройств для отвода или подвода теплоты в реакционный объем. Поэтому деление процессов на экзо- и эндотермические требует выбора и соответствующего химического реактора.

По тем же причинам реакторы, так же как и химические процессы, делят по наивысшей температуре процесса на низко- и высокотемпературные; по применяемому давлению — на аппараты, работающие на высоком, повышенном, нормальном и низком (под вакуумом) давлениях. Реакторы также классифицируют по фазовому состоянию реагентов на аппараты для осуществления гомогенных и различных гетерогенных процессов.

Но наиболее важными характеристиками работы любого химического реактора являются: 1) способ подвода и отвода реагентов; 2) режим движения и перемешивания реагентов; 3) температурный режим в реакционном объеме аппарата. Рассмотрим классификацию реакторов по этим признакам.

3.2.1. СПОСОБ ПОДВОДА И ОТВОДА РЕАГЕНТОВ

Он может осуществляться периодически, непрерывно и полупериодически (полунепрерывно). По аналогии с технологическими процессами различают и реакторы периодического, непрерывного и полунепрерывного действия.

Реакторы периодического действия. В такие реакторы реагенты загружают в начале операции. После определенного времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, аппарат разгружают. Основные параметры процесса (концентрация реагентов и продуктов реакции, температура, давление и т. п.) изменяются во времени. Среднюю скорость процесса можно измерить производительностью реактора [см. уравнение (3.1)]. Истинная же скорость сильно и нелинейно меняется в течение периода работы реактора, во-первых, вследствие понижения концентрации исходных реагентов (по логарифмическому закону); во-вторых, вследствие неизотермичности процесса (обычно повышение температуры в начале периода и понижение в конце его). На скорость превращения часто сказывается также появление новых фаз в процессе работы такого реактора. Реакторы периодического действия работают, как правило, при сильном перемешивании реагентов, близком к полному смешению, и соответственно при одинаковой температуре во всем реакционном объеме в любой момент времени работы.

Реакторы непрерывного действия (проточные). Эти реакторы от пуска до остановки непрерывно (или систематическими порциями) питают исходными веществами и выводят из них продукты реакции. Величина, обратная времени пребывания (времени контакта), называется объемной скоростью V , которую можно определить как отношение расхода материала (т. е. объем поступающего вещества V_p за время τ) к полезному реакционному объему v :

$$V = V_p / v. \quad (3.10)$$

Таким образом, объемная скорость может характеризовать производительность непрерывно действующего аппарата.

С ростом объемной скорости для процессов с одномаршрутными реакциями производительность (интенсивность) реактора увеличивается, однако при этом падает степень превращения (выход продукта) и растет сопротивление движению реагентов через аппарат [(см. уравнение (3.7)], что хорошо видно из рис. 3.4. Поэтому объемную скорость целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела, определяемого также экономическими соображениями.

Реакторы полунепрерывного действия. Реакторы этого типа характеризуются тем, что сырье поступает в аппарат непрерывно или определенными порциями через равные промежутки времени, а продукты реакции выгружаются периодически. Возможна и непрерывная выгрузка продукта при периодической подаче сырья. Такие реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.

3.2.2. РЕЖИМ ДВИЖЕНИЯ И ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РЕАГЕНТОВ

Различают два вида перемешивания реагентов в потоке, проходящем через реактор — продольное (осевое) и радиальное. Продольное перемешивание обуславливает смешение компонентов потока только что вошедших в реактор с ранее находящимися в нем, т. е. перемешивание вдоль длины (высоты) реактора. Радиальное перемешивание обуславливает смешение компонентов внутри слоя движущегося потока по его радиусу. Продольное перемешивание выравнивает концентрационные и температурные поля по длине реактора, а радиальное — по его радиусу. Именно продольное перемешивание определяет тип реактора, поскольку оно характеризует структуру потока, неоднородности поля скоростей, концентраций и температур, время пребывания компонентов в реакционной зоне, интенсивность смешения продуктов реакции и исходных веществ, т. е. все, что так или иначе наиболее существенно влияет на протекание ХТП. Поэтому по режиму движения и перемешивания реагентов различают два предельных типа реакторов непрерывного действия: идеального вытеснения и полного (идеального) смешения (перемешивания).

Реактор идеального вытеснения. Эти реакторы характеризуются тем, что реагенты последовательно «слой» за «слоем» без переме-

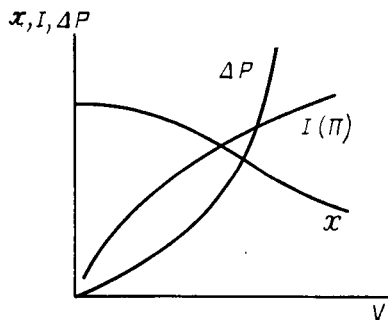


Рис. 3.4. Зависимость выхода продукта x , сопротивления аппарата ΔP и его интенсивности I от объемной скорости V

шивания ламинарным потоком проходят весь реакционный путь, определяемый, как правило, длиной (высотой) аппарата. Время пребывания τ' любого элемента объема равно среднерасходному времени $\tau_{ср}$, определяемому по уравнению

$$\tau' = \tau_{ср} = v/V_p = H/w, \quad (3.11)$$

где v — реакционный объем аппарата; V_p — объемный расход реагентов; H — высота (длина) реакционного пространства; w — фиктивная, рассчитанная на полное сечение скорость потока.

Интенсивность перемешивания реагентов обычно характеризуют диффузионным критерием Пекле (продольным — за линейный размер принимается длина реактора l или его высота H ; радиальным — за линейный размер принимают радиус аппарата R):

$$Pe_d = wH/D_z, \quad (3.12)$$

где D_z — эффективный коэффициент диффузии, зависящий от коэффициентов диффузии молекулярной — D_m и турбулентной (конвек-

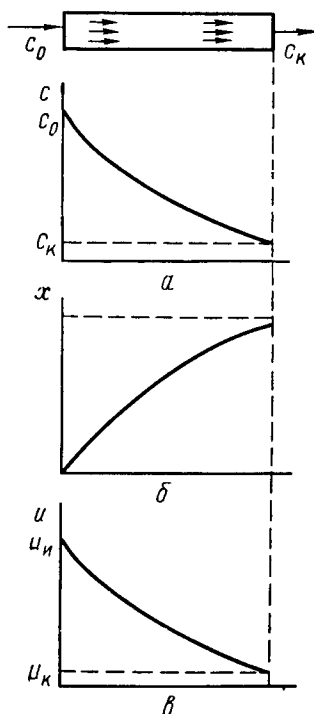


Рис. 3.5. Изменение концентрации реагентов (а), степени превращения (б) и скорости реакции (в) в реакторе идеального вытеснения

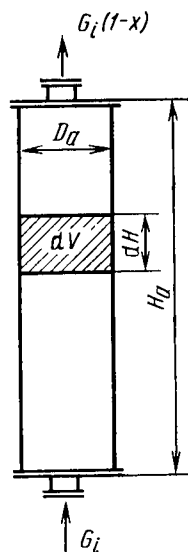


Рис. 3.6. Модель аппарата идеального вытеснения

гивной) — D_T . В реакторе идеального вытеснения перемешивание отсутствует, т. е. $D_3 \rightarrow 0$ и диффузионный критерий Пекле $Pe \rightarrow \infty$.

По длине (высоте) изотермического реактора монотонно уменьшаются концентрация реагентов и скорость реакции, так как исходные реагенты расходуются, а выход продукта увеличивается (рис. 3.5).

Общая кинетическая модель реактора идеального вытеснения (рис. 3.6) для необратимой реакции



когда общая скорость лимитируется скоростью превращения основного исходного вещества А, взятого в недостатке против стехиометрии

$$u = \frac{dc_{II}}{d\tau} = \frac{a}{d} \frac{d(c_A^0 x_A)}{d\tau}, \quad (3.13a)$$

а при заданном c_A^0 и равенстве $a=d=n$

$$u = c_B^0 \frac{dx_A}{d\tau} = k_B c_A^n = k_B [c_A^0 (1 - x_A)]^n, \quad (3.136)$$

где c_{II} — концентрация продукта реакции; c_A^0 — исходная концентрация А; c_A — текущая концентрация А; x_A — степень превращения А; k_B — константа скорости реакции, осуществляемой в режиме вытеснения; n — порядок реакции, как правило, не совпадающий с ее молекулярностью.

Интегрированием уравнения (3.136) получают соотношение

$$\tau = \frac{v}{V_P} = c_A^0 \int_0^x \frac{dx_A}{k_B c_A^n} = \frac{1}{k_B (c_A^0)^{n-1}} \int_0^x \frac{dx_A}{(1 - x_A)^n}, \quad (3.14a)$$

представляющее собой характеристическое уравнение реактора идеального вытеснения, в котором $v = \tau V_P$ — реакционный объем реактора.

Уравнение (3.14a) описывает работу реактора вытеснения для процессов, в которых химическое превращение протекает без изменения объема. Учет изменения объема системы можно сделать, введя коэффициент относительного изменения объема β :

$$\tau = \frac{1}{k_B (c_A^0)^{n-1}} \int_0^x \frac{(1 + \beta x_A)^n dx}{(1 - x_A)^n}, \quad (3.146)$$

где $\beta = \frac{V_1 - V_2}{V_1}$; V_1 и V_2 — объемы реакционной смеси при $x_A = 0$ и $x_A = 1$ соответственно.

Если в реакторе идеального вытеснения протекает обратимая реакция, то в общем виде в знаменателе подынтегральное выраже-

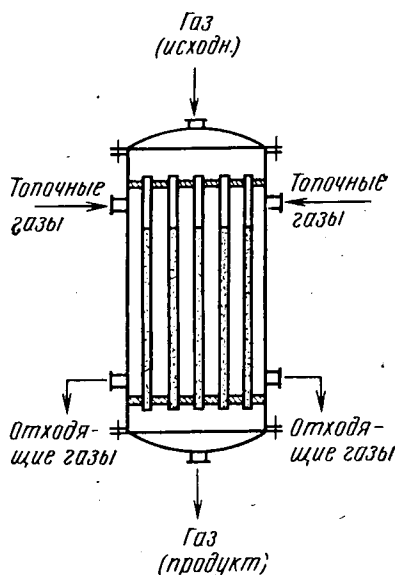
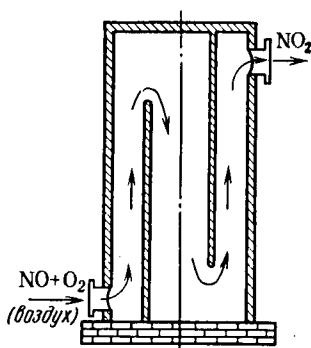


Рис. 3.7. Реактор идеального вытеснения — контактный аппарат для эндотермических реакций с катализатором в трубах

Рис. 3.8. Реактор идеального вытеснения — полая окислительная башня с перегородками



ние будет содержать разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$\tau = c_{\text{н}} \int_0^x \frac{dx}{\vec{k}_{\text{Р}} c_{\text{н}}^{\vec{n}} - \bar{k}_{\text{В}} c_{\text{п}}^{\bar{n}}}, \quad (3.15)$$

где $\vec{k}_{\text{В}}$ и $\bar{k}_{\text{В}}$ — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; $c_{\text{н}}^{\circ}$ — начальная концентрация исходного вещества; $c_{\text{н}}$ — его текущая концентрация; $c_{\text{п}}$ — текущая концентрация продукта реакции; $\vec{n}$ и $\bar{n}$ — порядок прямой и обратной реакций соответственно.

По модели вытеснения можно рассчитывать многие технологические реакторы, например контактные аппараты с катализатором внутри труб (рис. 3.7), шахтные печи, пленочные абсорберы и десорберы, полые реакторы для гомогенных процессов в газовой фазе, в частности башня для окисления NO в NO₂ (рис. 3.8), а также башни с насадками и орошением жидкостью, в тех случаях, когда высота башни большая (10—20 м), скорость газа незначительна, а плотность орошения (расход жидкости на единицу площади поперечного сечения башни) не слишком велика.

Реакторы полного смешения. Они характеризуются тем, что частицы реагента (ион, молекула или зерно твердого материала), попавшие в данный момент времени в аппарат, благодаря интенсивному перемешиванию имеют равную со всеми частицами вероятность

первыми покинуть его. В реакторах полного смешения любой элемент объема мгновенно смешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений по высоте и сечению аппарата во много раз больше, чем скорость линейного перемещения по оси реактора. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае $D \rightarrow \infty$ и в соответствии с уравнением (3.12) критерий $Pe \rightarrow 0$. Физической моделью реактора полного смешения может служить смеситель с пропеллерной или какой-либо иной интенсивной мешалкой (рис. 3.9).

Изменения концентрации реагентов, степени превращения и скорости превращения по объему реактора полного перемешивания описываются линиями, изображенными на рис. 3.10, характер которых полностью соответствует физической модели реактора. Истинное время пребывания отдельной частицы в реакторе полного перемешивания может колебаться от 0 до ∞ , а среднее время пребывания $\tau_{\text{ср}}$ находится как среднерасходное по уравнению (3.11).

В связи с мгновенным выравниванием концентрационных и температурных полей (вследствие идеального перемешивания) для математического описания реактора отпадает надобность в дифференциальных уравнениях и модель реактора полного смешения при начальной концентрации целевого продукта $c_{\text{п}} = 0$ может быть записана в виде соотношения

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{v}{V_p} = \frac{c_n^0 x_n}{k_c c_n^n} = \frac{c_n^0 x_n}{k_c [c_n^0 (1 - x_n)]^n} = \frac{1}{k_c (c_n^0)^{n-1}} = \frac{x_n}{(1 - x_n)^n} \quad (3.16a)$$

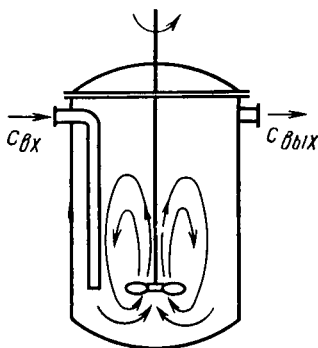


Рис. 3.9. Реактор полного смешения — смеситель с пропеллерной мешалкой

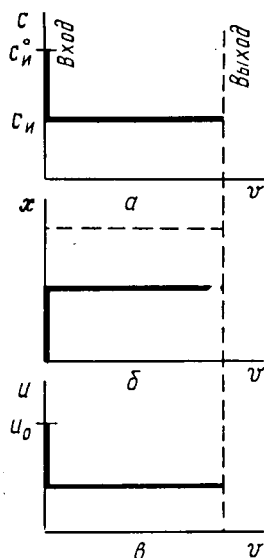


Рис. 3.10. Изменение концентрации (а), степени превращения (б) и скорости превращения (в) в реакторе полного перемешивания

представляющего собой характеристическое уравнение проточного реактора полного смешения (перемешивания). С учетом изменения объема системы характеристическое уравнение (3.16а) примет вид

$$\tau = \frac{1}{k_c (c_n^0)^{n-1}} \frac{x_n (1 + \beta x_n)^n}{(1 - x_n)^n}, \quad (3.166)$$

где β имеет тот же смысл, что и в уравнении (3.14б).

Если в проточном реакторе полного перемешивания протекает обратимая реакция, то

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{c_n^0 x}{\vec{k}_c c_n^n - \overleftarrow{k}_c c_n^n}. \quad (3.17)$$

Скорость процесса, осуществляемого при полном перемешивании веществ, в соответствии с уравнениями (2.43)—(2.47) можно представить как

$$u = G/\tau = k_c v \Delta c_k, \quad (3.18)$$

где v — реакционный объем; Δc_k — конечная движущая сила.

По типу реакторов полного смешения в системах Г—Ж, Ж—Т, Г—Ж—Т работают смесители с механическими (см. рис. 3.9), пневматическими и струйными смесительными устройствами, пенные аппараты (см. рис. 2.7) и реакторы с разбрызгиванием жидкости

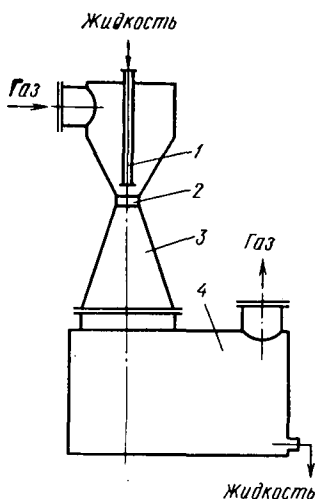


Рис. 3.11. Реактор полного смешения — абсорбер Вентури:

1 — сопло; 2 — горловина; 3 — камера смешения; 4 — разделительная камера

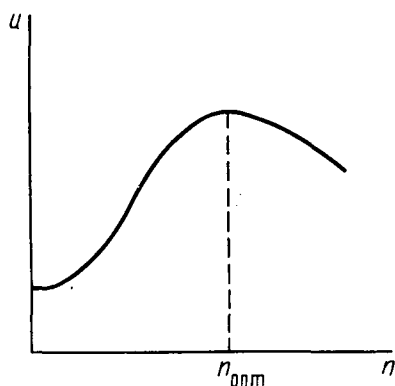


Рис. 3.12. Зависимость скорости процесса u от числа оборота мешалки в реакторе полного смешения

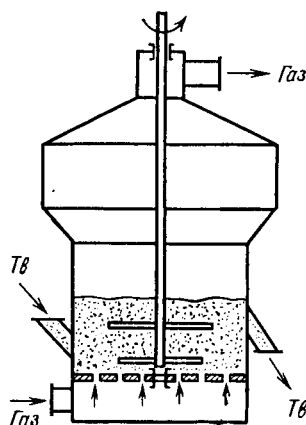


Рис. 3.13. Реактор полного смешения — аппарат КС с мешалкой

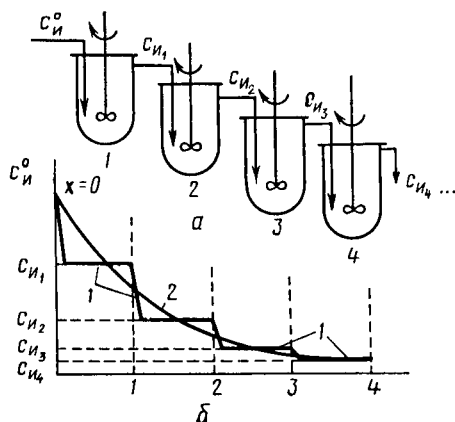


Рис. 3.14. Каскад реакторов смешения:

а — принципиальная схема; б — изменение концентрации основного исходного вещества по ступеням каскада (1) и среднее (2)

за счет кинетической энергии потока газа (в частности, абсорберы Вентури, рис. 3.11).

Увеличение числа оборотов n смесительного устройства (или скорости потоков газа и жидкости) обеспечивает, с одной стороны, наибольшее приближение аппарата к реактору полного смешения, а с другой — к росту скорости процесса до некоторого предела (рис. 3.12), при достижении которого скорость превращения u может убывать. Оптимальное значение n соответствует такой степени превращения, при которой диффузионные сопротивления уже незначительны, но движущая сила процесса снижается вследствие усиления перемешивания. Поэтому чрезмерное увеличение скорости вращения мешалки может оказаться экономически нецелесообразным.

В системе Г—Т к типу смешения приближается режим работы аппаратов со взвешенным (кипящим) слоем (КС) зернистого материала, причем наиболее близки к режиму полного смешения аппараты КС с мешалками (рис. 3.13). Близки к режиму полного перемешивания аппараты циклонного типа, применяемые для сжигания серы и обжига сульфидных руд.

Каскад реакторов полного перемешивания. Их применяют для обеспечения достаточного общего выхода продукта, поскольку в единичном реакторе смешения при больших степенях превращения движущая сила процесса стремится к нулю и его скорость оказывается очень низкой. В каскаде реакторов полного перемешивания со сравнительно небольшой степенью превращения в каждой ступени (рис. 3.14) состав реакционной смеси изменяется при переходе

из одного аппарата в другой, а в каждом реакторе концентрационные и температурные поля безградиентны. Расчет каскада реакторов осуществляется путем суммирования всех изменений, происходящих в каждой ступени каскада. Поэтому концентрация основного вещества, выходящего из N -го реактора каскада, для необратимой реакции первого порядка определится как

$$c_{iN} = \frac{c_i^0}{(1 + k_c \tau)^N}. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) позволяет определить число реакторов в каскаде, необходимое для достижения заданной степени превращения:

$$N = \frac{\lg(c_i^0/c_{iN})}{\lg(1 + k_c \tau)} = \frac{\lg x}{\lg(1 + k_c \tau)}. \quad (3.20)$$

При $N > 4$ изменение движущей силы процесса в каскаде реакторов смешения приближается к режиму идеального вытеснения.

Уравнение скорости процесса для каскада из N реакторов (при $N > 4$) запишется как

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_c \left(\sum_{i=1}^m v_i \right) N \Delta c_{cp}, \quad (3.21)$$

где $\sum_{i=1}^m v_i$ — сумма реакционных объемов; Δc_{cp} — средняя движущая сила по всему каскаду, которая вычисляется как средняя логарифмическая.

С ростом числа реакторов в каскаде реакционный объем для достижения одной и той же степени превращения должен уменьшиться (рис. 3.15). В каждом из рассмотренных типов реакторов реализуются различные температурные режимы работы.

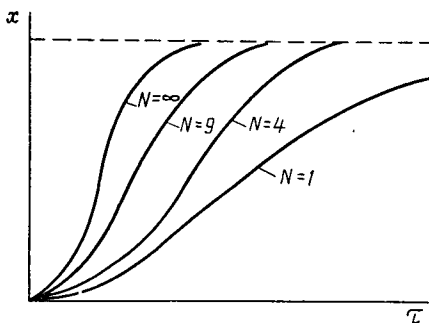


Рис. 3.15. Влияние на степень превращения числа реакторов N в каскаде

3.2.3. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ

По температурному режиму реакторы подразделяют на адиабатические, изотермические и поли-термические.

Адиабатические реакторы. Такие аппараты при спокойном (без перемешивания) течении потока реагентов не имеют теплообмена с окружающей средой, т. е. снабжены хорошей тепловой изоляцией. Вся теплота реакции аккумулируется потоком

реагирующих веществ. Температурный режим процесса в любой точке по высоте реактора описывается уравнением

$$t_k = t_n \pm \frac{\sum q_p}{G\bar{c}} x = t_n \pm \frac{c_n^0 q_p}{\bar{c}} x, \quad (3.22)$$

где t_k , t_n — конечная и начальная температуры системы соответственно; q_p — тепловой эффект реакции (процесса) при полном превращении исходного вещества или же при полном переходе основного компонента из одной фазы в другую в гетерогенных процессах; G — общая масса реакционной смеси; $\bar{c}$ — средняя удельная теплоемкость смеси в интервале температур t_n — t_k ; x — степень превращения; c_n^0 — начальная концентрация исходного вещества.

Соотношение (3.22) является уравнением прямой, которое можно представить как

$$t_k = t_n \pm \lambda x, \quad (3.23)$$

где $\lambda = \frac{\sum q_p}{G\bar{c}} = \frac{c_n^0 q_p}{\bar{c}}$ — адиабатический коэффициент процесса.

Знак «+» соответствует протеканию экзо-, знак «—» — эндотермического процессов. Величину λ можно определить как тангенс угла наклона прямой (рис. 3.16).

Степень превращения, скорость реакции и температура по высоте адиабатического реактора вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция, изменяются по кривой, представленной на рис. 3.17. Скорость реакции на входе в аппарат (малые степени превращения) мала из-за низкой температуры системы, а на участках, близких к выводу, она также мала, так как степень превращения стремится к x_p (или к единице).

По типу, близкому к адиабатическому реактору вытеснения, работают контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, камерные реакторы для осуществления гомогенных превращений, прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой и др.

Изотермические реакторы. Они имеют постоянную температуру во всех точках реакционного объема, т. е. $t_k = t_{cr}$ во времени и пространстве.

Способы достижения изотермичности различны. Можно приблизиться к изотермическим условиям процесса при помощи теплообменных устройств, помещенных в реакционный объем (для отвода теплоты в экзотермических и подвода в эндотермических реакциях). При этом в каждом элементарном объеме аппарата отвод или подвод теплоты Q_n должен быть равен теплоте реакции Q_p , т. е.

$$Q_p = q_p c_n^0 x G = k_r F \Delta t_{cr} \tau = Q_n, \quad (3.24)$$

где k_r — коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность F при средней движущей силе Δt_{cr} за время τ .

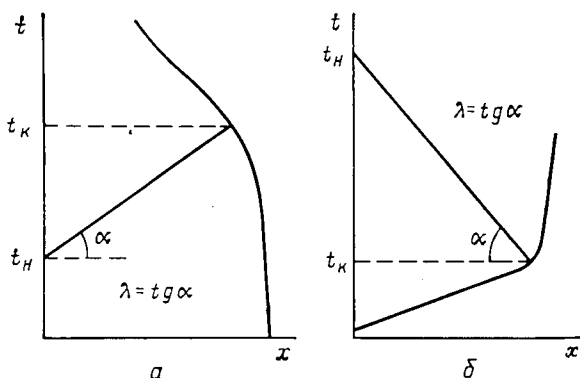


Рис. 3.16. Зависимость конечной температуры процесса t_k от степени превращения x для экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций в адиабатическом реакторе идеального вытеснения

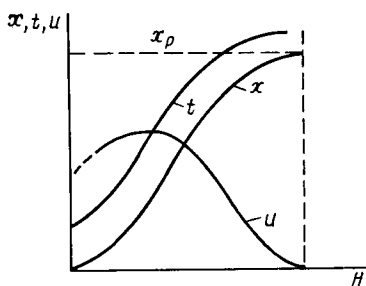


Рис. 3.17. Изменение температуры t , скорости реакции u и степени превращения x по высоте адиабатического реактора идеального вытеснения

Изотермический режим достигается при интенсивном перемешивании реагентов в аппарате с мешалкой и в реакторах со взвешенным (кипящим, пенным) слоем, т. е. в аппаратах, в которых гидродинамический режим обеспечивает приближение к полному перемешиванию реагентов с продуктами реакции и инертными компонентами. Такие реакторы могут работать изотермически при регулировании температуры путем установки теплообменников (но без равенства $Q_{\text{п}}$ и $Q_{\text{р}}$) или же изотермически и адиабатически одновременно, когда во всем объеме температура равна конечной.

Изотермический режим приближенно соблюдается при малом значении λ , т. е. в реакторах с малой концентрацией исходных веществ и в реакциях с малым тепловым эффектом. В отдельных случаях изотермичность в реакторе достигается за счет теплового равновесия экзо- и эндотермического превращений, например компенсацией теплоты экзотермической реакции испарением растворителя (воды).

Политермические реакторы. Политермическими называются реакторы, в которых теплота реакции лишь частично компенсируется за счет отвода (подвода) теплоты или процессов с тепловым эффектом, противоположным по знаку основному.

К политермическим аппаратам относят реакторы с малой степенью смешения реагирующих веществ и теплообменниками, помещенными внутри реакционного объема, например трубчатые контактные аппараты. Температура по высоте H таких аппаратов при осуществлении экзотермических процессов изменяется по характерной кривой (рис. 3.18).

Изменение температуры для каждого элементарного объема по высоте политермического реактора вытеснения рассчитывается по уравнению

$$t_K - t_H = \Delta t = \pm \frac{q_p c_n^* x}{\bar{c}} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{\bar{G} \bar{c}}, \quad (3.25)$$

а степень превращения

$$x = \pm \frac{\bar{c} \Delta t}{q_p c_n^*} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G q_p c_n^*}, \quad (3.26)$$

где F — поверхность теплопередачи; $q_p = -\Delta H_p / n$ (n — число молей продукта).

На рис. 3.19 показан характер изменения температуры в зависимости от достигнутой степени превращения. Если температура потока на входе в реакционную зону существенно ниже максимальной, то на первом участке реакционной зоны целесообразно проводить процесс в адиабатическом температурном режиме, а после достижения максимальной скорости процесса необходимо так обеспечить отвод теплоты, чтобы температура потока менялась вдоль линии оптимальных температур. Как правило, на практике такой тепловой режим обеспечивать не удастся и реальная температура отличается от теоретической. Если температура потока на входе в реакционную зону близка к максимальной, то преимущества политермического температурного режима (рис. 3.19) становятся еще более

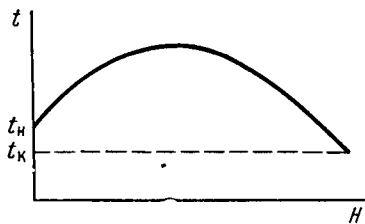


Рис. 3.18. Изменение температуры по высоте политермического реактора

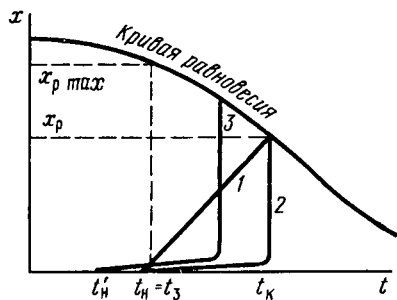


Рис. 3.19. Сравнение режимов адиабатических реакторов вытеснения и изотермических реакторов смешения:

1 — адиабата; 2, 3 — изотермы

очевидными, поскольку в этом случае удается проводить процесс при оптимальном температурном режиме.

По типу политермического режима работают многие шахтные печи — доменные, известково-обжигательные и др., большинство насадочных башен для осуществления абсорбционных или десорбционных процессов.

3.3. СРАВНЕНИЕ РЕАКТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМИ И ТЕМПЕРАТУРНЫМИ РЕЖИМАМИ

Сравнение протекания ХТП в различных потоках можно проводить по достигаемой степени превращения при одинаковых объемах реакционных зон; по необходимым объемам реакционных зон при заданной степени превращения; по избирательности процесса и другим характеристикам. Сравнение необходимо производить при одинаковых начальных условиях протекания ХТП (температуры, давления, концентрации, размеры частиц и т. п.). Поскольку каждому виду потока присущи свои оптимальные значения входных параметров, проводимые сравнения, как правило, в определенной мере являются условными.

Сравнение реакторов производят путем анализа уравнения общей скорости процесса (2.38) или (2.47). Таким способом можно выбрать необходимый тип реактора для конкретного процесса. При выборе следует учитывать, что реакторы смешения работают в изотермических условиях, а в реакторах вытеснения, как правило, адиабатический или политермический режим. При этом повышение температуры в реакторе $\Delta t = t_k - t_n$ определяется уравнением адиабаты (3.22) или (3.23). Для любого процесса и заданной степени превращения при постоянстве адиабатического коэффициента λ [см. уравнение (3.23)] и равенстве начальных температур t_n будут равны и конечные температуры в реакторах вытеснения t_k и в реакторах смешения $t_{cp} = t_k$. Средняя же температура по высоте реактора вытеснения находится как средняя логарифмическая, т. е.

$$t_{cp} = \frac{t_k - t_n}{2,3 \lg \frac{t_k}{t_n}}. \quad (3.27)$$

Сравнение температурных режимов для экзотермических процессов приведено на рис. 3.20. При равенстве начальных температур преимущество реакторов смешения состоит прежде всего в том, что средневременная температура по изотерме 2 больше, чем по адиабате 1, в m раз:

$$m = \frac{t_k 2,3 \lg \frac{t_k}{t_n}}{t_k - t_n}. \quad (3.28)$$

Следовательно, константа скорости реакции, возрастающая с повышением температуры по экспоненте уравнения Аррениуса (2.74) или (2.75), в реакторах смешения при значительном тепловом эффекте может быть во много раз (5—10) больше, чем в реакторах вытеснения. Дополнительно константа скорости в промышленных реакторах, близких по режиму к полному смешению реагентов, повышается вследствие исключения локальных очагов охлаждения, которые обычно имеются в реакторах вытеснения (особенно у стенок). Кроме того, значительное повышение константы скорости может происходить за счет снятия диффузионных сопротивлений при перемешивании.

При изотермическом температурном режиме, который возможен при идеальном вытеснении в аппаратах с малым λ , например при очистке газов от вредных примесей малых концентраций, а также в лабораторных реакторах малого диаметра с регулируемой температурой, константы скорости реакций, проводимых в потоке идеального вытеснения и полного смешения, равны, и поэтому основное различие в протекании процесса обусловлено характером изменения движущей силы процесса Δc . Для реакции $A \rightarrow D$, протекающей в потоке идеального вытеснения, концентрация компонента A плавно меняется по длине (высоте) реактора от начальной $c_{Aн}$ до конечной c^*_{A} ; среднее значение движущей силы в реакторе вытеснения Δc_v находится между $c_{Aн}$ и c^*_{A} (см. рис. 2.4).

В потоке полного смешения Δc_c постоянна по длине (высоте) реакционной зоны и среднее ее значение $\Delta \bar{c}_c$ равно конечному изменению концентрации компонента A . Очевидно, что Δc_v всегда выше Δc_c , поэтому ускорение процесса вследствие повышения константы скорости может нивелироваться понижением движущей силы процесса Δc .

Недостатком метода смешения (по сравнению с режимом вытеснения) являются дополнительные энергетические затраты на перемешивание реагентов.

Таким образом, для экзотермических процессов при равенстве температур исходных веществ, поступающих в реактор, реакторы смешения эффективны в том случае, если интенсификация процесса экономически компенсирует затраты энергии на перемешивание

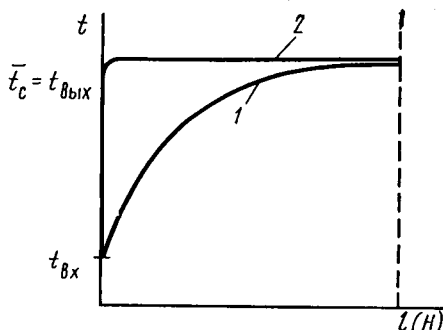


Рис. 3.20. Характер изменения температуры по длине (высоте) реактора идеального вытеснения (1) и полного перемешивания (2) при осуществлении экзотермических процессов без теплообмена

реагентов, т. е. когда возрастание константы скорости реакции будет превышать снижение движущей силы процесса. Для этого в реакторах смешения чаще проводят процесс по изотерме 3 (см. рис. 3.19), поскольку при хорошем перемешивании температура поступающих реагентов t_n может быть ниже температуры начала реакций (например, температуры зажигания катализаторов t_a), а в реакторах вытеснения должно быть $t_n \geq t_a$.

При работе по изотерме 3 (см. рис. 3.19) движущая сила процесса в реакторе смешения может приближаться к Δc вытеснения, но при этом в меньшей степени повышается константа скорости. Координаты изотермы 3 можно изменять от t_n (изотерма 2) до t_a , рассчитывая t_n по уравнению адиабаты при заданном x . Преимуществом изотермы 3 в ряде процессов является также меньшая затрата энергии на нагревание исходных веществ перед реактором. Для эндотермических процессов реакторы смешения без подвода теплоты внутрь аппарата менее предпочтительны, чем для экзотермических, так как в этих процессах понижается и движущая сила, и константа скорости в кинетической области. Однако и в таких реакторах перемешивание может быть полезно тем, что снижает диффузионное торможение процесса.

Количественно интенсивность работы выражают сопоставлением времени пребывания реагентов в реакторах смешения и вытеснения. Проведем это сопоставление для реакции первого порядка. Общее уравнение скорости процесса, выраженное через степень превращения основного исходного вещества x , т. е. через выход продукта по основному веществу,

$$u = k\Delta c = k(1 - x). \quad (3.29)$$

При заданной степени превращения x (3.29) имеет вид:

а) для реактора вытеснения

$$u = \frac{dx}{d\tau_B} = k_B(1 - x), \quad (3.30)$$

б) для реактора смешения

$$u = \frac{x}{\tau_c} = k_c(1 - x). \quad (3.31)$$

Время, необходимое для достижения заданного выхода x , согласно (3.30)

$$\tau_B = \frac{1}{k_B} \ln \frac{1}{1 - x}, \quad (3.32)$$

а согласно (3.31)

$$\tau_c = \frac{1}{k_c} \frac{x}{1 - x}. \quad (3.33)$$

Соотношение длительности пребывания реагентов в реакторе для достижения заданного x определяют как

$$\eta = \frac{\tau_c}{\tau_b} = -\frac{k_b}{k_c} \frac{x}{(1-x) \ln(1-x)}, \quad (3.34)$$

где k_b/k_c выражает уменьшение времени пребывания в реакторах смешения вследствие роста константы скорости; как правило,

$$\frac{k_b}{k_c} \ll 1; \quad \frac{x}{(1-x) \ln(1-x)} > 1$$

и характеризует уменьшение движущей силы процесса.

Соотношение τ_c/τ_b обуславливает оптимальное значение изотермы в реакторах смешения.

3.4. ПРОВЕДЕНИЕ ХТП В РЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРАХ

Большинство производственных реакторов работает в режиме частичного или локального перемешивания реагентов с продуктами реакции, т. е. реальный реактор занимает некоторое промежуточное положение между реакторами полного смешения и идеального вытеснения. Такие реакторы достаточно точно описываются так называемой диффузионной моделью.

Диффузионная модель. Эта модель математически выражается уравнениями, в которых учтено изменение концентрации не только вследствие химического превращения (как при идеальном вытеснении), но и в результате некоторого перемешивания реагентов и продуктов реакции за счет молекулярной или турбулентной диффузии. Диффузионная модель может быть описана моделью идеального вытеснения с введением членов, учитывающих соответствующее перемешивание фаз в реальном аппарате.

Радиальное перемешивание сглаживает температурные и концентрационные поля в горизонтальном (элементарном) слое и выравнивает время пребывания отдельных частиц. Таким образом, радиальное перемешивание всегда полезно и оно мало влияет на модель реактора. Поэтому уравнение диффузионной модели обычно записывают в однопараметрическом виде, учитывая только продольный перенос. Для необратимой химической реакции n -го порядка при установившемся (стационарном) режиме оно имеет вид

$$\vec{u} = k_b c_n^n = w \frac{\partial c_{nn}}{\partial H} - D_H \frac{\partial^2 c_{nn}}{\partial H^2}, \quad (3.35)$$

где D_H — коэффициент продольного перемешивания, равный эффективному коэффициенту диффузии.

В безразмерном виде уравнение (3.35) запишется как

$$\frac{1}{\text{Pe}_H} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - \varphi(x, T, \dots) = 0, \quad (3.36)$$

где $\varphi(x, T, \dots)$ — кинетический член, учитывающий изменение концентрации вследствие химической реакции; $z = h/H$ — безразмерная высота; $Pe = \omega H/D_H$ — критерий Пекле.

Уравнение (3.36) решается с определенными граничными условиями и, как правило, с использованием ЭВМ. Оно охватывает весь диапазон реальных реакторов, работающих без застойных зон и байпасирования реагентов. Если $Pe = 0$ ($D = \infty$), уравнение (3.36) преобразуется в модель полного смешения; при $Pe = \infty$ ($D = 0$) — в модель идеального вытеснения. Характер изменения степени превращения по высоте реактора при различных числах Пекле (рис. 3.21) подтверждает это положение.

Для сравнения работы реального реактора с реактором вытеснения можно сопоставить время процесса, рассчитанное по уравнениям (3.13) и (3.36) подобно тому, как это сделано при сравнении реакторов смешения и вытеснения.

Так, для реакций первого порядка отношение объемов реактора, работающего по диффузионной модели v_d к объему реактора идеального вытеснения v_v при одинаковых степенях превращения, можно определить как

$$\frac{v_d}{v_v} = 1 + k\tau \frac{D_s}{\omega H} = 1 + \frac{k\tau}{Pe}, \quad (3.37)$$

где $k\tau/Pe$ — корректирующий фактор, учитывающий кинетику процесса через константу скорости реакции k , время ее протекания τ , а также влияние гидродинамической обстановки (через линейную скорость потока ω и эффективный коэффициент перемешивания D_s) и геометрических характеристик аппарата (через его высоту H). Следует лишь отметить, что уравнение (3.37) справедливо при небольших отклонениях от модели идеального вытеснения.

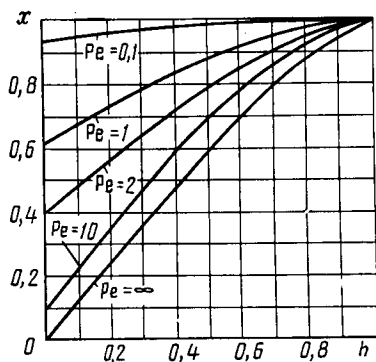


Рис. 3.21. Зависимость изменения степени превращения вещества x по высоте изотермического реактора при различных значениях критерия Pe

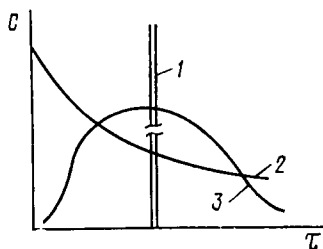


Рис. 3.22. Кривые отклика на импульсное возмущение в реакторах различного типа:

1 — идеального вытеснения; 2 — полного смешения; 3 — произвольного режима

Ячеистая модель. Она описывает реактор в виде ряда последовательно соединенных по ходу потока ячеек, в каждой из которых поток идеально перемешан. Наиболее близко такой модели отвечает каскад реакторов с мешалками. С увеличением числа ячеек m структура потока в реакторе все больше отклоняется от полного перемешивания и при $m \rightarrow \infty$ переходит в поток идеального вытеснения. Таким образом, реактор, работающий в режиме вытеснения, может быть рассмотрен как бесконечная последовательность ячеек идеального смешения. Задаваясь числом ячеек, определяют число частиц переноса, приходящихся на одну ячейку, а отсюда определяют размеры аппарата. Если в реакторе число ячеек $m \geq 5$, то такой реактор с достаточной для промышленной практики точностью может быть рассчитан по модели вытеснения. Чаще всего такой расчет осуществляют с использованием ЭВМ.

Для установления модели реактора анализируют так называемые кривые отклика — реакцию аппарата на внешнее возмущение. Чаще всего для этой цели применяют импульсный метод — мгновенное наложение возмущения в виде импульса (введение трассера — легко анализируемого компонента — краски, меченых частиц, радиоактивных изотопов, флуоресцирующих веществ и т. п.) с последующим снятием кривой отклика, показывающей фактически время пребывания трассера в аппарате. Характерные кривые отклика на импульсное возмущение для реактора идеального вытеснения, полного смешения и неполного перемешивания показаны на рис. 3.22.

При мгновенном введении индикатора в реактор идеального вытеснения через некоторое время, отвечающее $\tau = \tau_0$, он целиком появится на выходе из аппарата в той же концентрации — все частицы движутся с одинаковой скоростью, перемешивание отсутствует (рис. 3.22, кривая 1). Если индикатор импульсно ввести в реактор полного смешения (см. рис. 3.9), то он сразу же равномерно распределится по всему объему аппарата (мгновенно смешается). Далее благодаря линейному потоку концентрация индикатора и в объеме, и на выходе будет постепенно уменьшаться во времени.

Реальный реактор может иметь различные кривые отклика. Приведенная кривая 3 на рис. 3.22 скорее всего отвечает одному из элементарных объемов реакционного пространства диффузионной модели реактора. Анализ выходных кривых (кривых отклика) широко используется для моделирования химических реакторов.

Однако не все реальные реакторы удастся описать при помощи уже рассмотренных моделей. К таким реакторам, в частности, можно отнести аппараты, включающие байпасные и циркуляционные потоки, а также аппараты с застойными зонами реагентов или продуктов реакции. В таких процессах используются комбинированные модели, в которых аппарат рассматривается состоящим из отдельных зон, соединенных параллельно или последовательно, для

описания которых может быть применена одна из приведенных выше моделей.

В общем выбор типа реактора для осуществления того или иного технологического процесса определяется не только влиянием перемешивания, но в первую очередь характером превращения, фазовым составом реагентов, обратимостью реакции, тепловым эффектом ее, необходимым режимом температур и давлений и т. п.

3.5. УСТОЙЧИВОСТЬ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ

Как уже отмечалось, химические реакторы должны быть устойчивыми. Устойчивыми называются такие системы, которые возвращаются в первоначальное состояние после прекращения действия внешнего возмущения. При стационарном (установившемся) режиме работы аппарата все параметры остаются неизменными во времени и в пространстве аппарата. Однако в любом реальном аппарате, работающем в стационарном режиме, возможны местные нарушения процесса из-за изменения состава системы, ее температуры, активности катализаторов, интенсивности перемешивания фаз и т. п., т. е. возможно появление небольших возмущений. Для оценки работоспособности реактора необходимо уметь определять его отклик (чувствительность, устойчивость) на эти возмущения. Поэтому устойчивость работы реактора может быть охарактеризована его чувствительностью к изменению того или иного параметра режима.

Параметрическая чувствительность P представляет собой производную от входного возмущения y по выходному параметру x :

$$P = dy/dx. \quad (3.38)$$

Возмущением на входе может быть изменение температуры, концентрации реагентов, скорости потока и т. п. Параметрическая чувствительность показывает влияние входных параметров процесса на выходные. Чем выше P , тем меньше устойчивость работы реактора. Например, параметрической чувствительностью по температуре для реактора идеального вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция первого порядка, будет соотношение между скоростями тепловыделения и теплоотвода. При этом характер изменения температуры и степени превращения по высоте реактора будет зависеть от температурного режима работы реактора (рис. 3.23). При адиабатическом режиме (кривые 2) степень превращения приближается к равновесной при малой высоте слоя, а температура достигает конечного значения (на выходе из аппарата).

При слабом теплоотводе, например, через равномерно расположенные по высоте реактора теплообменные поверхности (трубчатый реактор) степень превращения из-за уменьшения скорости реакции (превращения) снижается и достигает x_p лишь при боль-

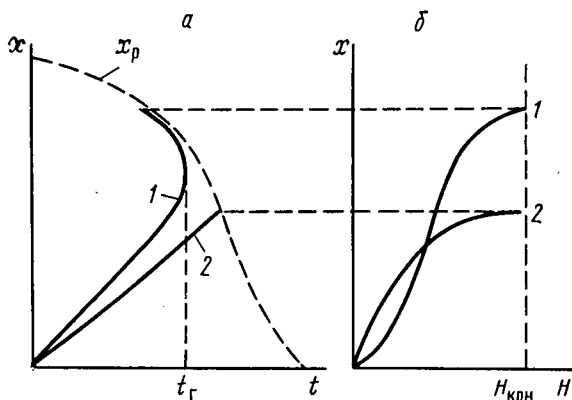


Рис. 3.23. Параметрическая чувствительность реактора вытеснения. Влияние на степень превращения температуры процесса (а); изменение x по высоте реактора (б):

1 — частичный теплоотвод; 2 — адиабатический режим

шей высоте реакционного пространства (кривая 1), но равновесная степень превращения при этом повышается. В результате снижения скорости процесса при увеличении степени превращения скорость теплоотвода начинает превышать тепловыделение и температура по высоте реактора понижается. Таким образом, в реакторе появляется так называемая горячая точка t_r , отвечающая максимальной температуре реактора. Эта «горячая точка» во многих случаях оказывается весьма опасной, так как может привести к термической порче контактной массы, спеканию твердой фазы (настылеобразованию), термическому разрушению продуктов реакции или исходных веществ, вызвать прогар стенки аппарата и т. п. Все это, конечно, приводит к нарушению стационарности режима работы аппаратов.

Возрастание температуры приводит к экспоненциальному увеличению константы скорости и общей скорости реакции (при прочих равных условиях). Тепловыделение при экзотермическом процессе пропорционально скорости реакции ($Q=f(u)$). Условием устойчивости температурного режима реактора при экзотермическом процессе должно быть превышение скорости теплоотвода по сравнению с ростом скорости тепловыделения при повышении температуры. Исходя из этого правила, следовало бы неравномерно размещать теплообменные элементы по высоте реактора и регулировать температуру поступающего в них хладагента.

3.6. ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХТП И РЕАКТОРОВ

Производительность аппарата зависит от происходящих в нем физико-химических превращений и его конструкции, т. е. типа реакторов. Однако анализ законов формальной кинетики химического

превращения дает лишь общие представления о скорости и не указывает пути реализации процесса в промышленных условиях, т. е. не характеризует тип реактора. Для выбора типа реактора и определения его производительности часто приходится прибегать к экспериментальным исследованиям и переносу результатов эксперимента на промышленные условия. Такой переход от лабораторных или опытно-промышленных условий реализации процесса к заводским осуществляется при помощи моделирования.

Моделирование. Моделирование — процесс сопоставления информации, полученной каким-либо образом, с информацией, которую получают на модели того или иного явления или процесса.

Моделями обычно называют системы, которые отражают отдельные, ограниченные в нужном направлении стороны явлений рассматриваемого процесса.

Моделирование процесса и соответствующего ему реактора, как правило, начинается с изучения физической сущности явления, установления переменных величин, влияющих на изучаемое явление, для чего составляют так называемую общую функциональную зависимость. Например, скорость технологического процесса зависит от целого ряда факторов: концентрации реагирующих веществ $c_{\text{и}}$ и продуктов реакции $c_{\text{п}}$, коэффициентов эффективной диффузии реагентов $D_{\text{и}}$ и $D_{\text{п}}$; температуры T ; давления P ; скорости потоков реагентов $w_{\text{и}}$ и $w_{\text{п}}$; их плотности $\rho_{\text{и}}$ и $\rho_{\text{п}}$; вязкости $\mu_{\text{и}}$ и $\mu_{\text{п}}$; поверхностного натяжения или адгезии σ ; коэффициентов теплопроводности λ ; активности применяемых катализаторов $A_{\text{к}}$; геометрических характеристик аппарата Γ (например, высота H , диаметр D или какой-либо линейный размер l) и др. Поэтому общая функциональная зависимость скорости процесса от перечисленных параметров записывается в виде

$$u = f(c_{\text{и}}, c_{\text{п}}, D_{\text{и}}, D_{\text{п}}, T, P, w_{\text{и}}, w_{\text{п}}, \rho_{\text{и}}, \rho_{\text{п}}, \mu_{\text{и}}, \mu_{\text{п}}, \sigma, \lambda, A_{\text{к}}, \Gamma, l; \dots). \quad (3.39)$$

Зависимость (3.39) далее может быть представлена в виде системы уравнений, связывающих входящие в нее основные параметры. Для описания того или иного технологического процесса, а следовательно, и аппарата, в котором этот процесс будет осуществляться, обычно используют следующие основные уравнения: 1) стехиометрические уравнения химической реакции; 2) уравнение скорости химической реакции; 3) уравнение сохранения массы вещества (материальный баланс); 4) уравнение сохранения энергии (тепловой баланс); 5) уравнение гидродинамики.

Как правило, система этих уравнений в аналитическом виде может быть решена лишь в очень редких случаях. Обычно же приходится вводить целый ряд упрощающих допущений, начальных и граничных условий, после чего решение уравнений носит частный характер.

Различают три вида моделирования: по равенству основных частных соотношений, физическое и математическое.

Равенство основных частных соотношений. Данным видом моделирования иногда пользуются проектировщики, перенося не слишком ответственные операции, уже осуществленные в промышленности, с одних масштабов на другие.

Моделирование по равенству основных частных соотношений не требует составления сложных уравнений и поисков путей решения их, поскольку основывается целиком и полностью на аналогии явлений и процессов, многократно апробированных в заводских масштабах.

Пример. На одном из действующих передовых сернокислотных производств через абсорбционную башню, в которой поглощается SO_3 , проходит $28,5 \text{ м}^3/\text{с}$ газа известного состава. Башня диаметром $D_1=6$ и высотой $H_1=10$ м орошается кислотой в количестве $G_1=282 \text{ м}^3/\text{ч}$. Для вновь проектируемого цеха расход газа составляет $50 \text{ м}^3/\text{с}$. Необходимо определить габариты башни и количество орошающей кислоты.

Решение. Основными частными соотношениями будут: 1) фиктивная скорость газа w в башне; 2) плотность орошения θ (отношение объема поданной за час жидкости к площади сечения башни); 3) отношение высоты башни к ее диаметру H_1/D_1 .

Площадь сечения действующей башни

$$S_1 = 0,785 \cdot 6^2 = 28,2 \text{ м}^2.$$

Скорость газа в действующей башне

$$w_1 = 28,5/28,2 = 1 \text{ м/с},$$

а плотность орошения

$$\theta_1 = \frac{282}{28,2} = 10 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2/\text{ч}};$$

отношение высоты к диаметру

$$H_1/D_1 = 10/6 = 1,67.$$

Из данного расхода определяется необходимое сечение проектируемой башни:

$$S_2 = 50/1 = 50 \text{ м}^2,$$

что отвечает диаметру ее:

$$D_2 = \sqrt{50/0,785} = 8 \text{ м}.$$

Зная H/D , определим высоту проектируемой башни:

$$H_2 = 1,67 \cdot 8 = 14 \text{ м}.$$

Расход кислоты на орошение

$$G_2 = 82 \cdot 0,785 \cdot 10 = 500 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Физическое моделирование. При физическом моделировании изучение данного явления происходит при его физическом воспроизведении в разных масштабах. При этом исследуется влияние на явление различных факторов (чаще всего физических: скорости потоков, интенсивности перемешивания, температуры, давления, геометрических размеров и т. п.). Если изучается скорость какого-

либо химико-технологического процесса, то предполагается, что кинетика собственно химического превращения известна, т. е. описана соответствующим кинетическим уравнением.

Эксперименты проводятся непосредственно на самой изучаемой модели, а результаты исследования обобщаются в виде безразмерных критериальных уравнений. Безразмерная форма позволяет распространить полученные зависимости на группу подобных между собой явлений. Как правило, критериальное уравнение включает в себя целый ряд критериев и симплексов подобия. Обычно различают кинетические, диффузионные, тепловые и гидродинамические критерии подобия.

Кинетические критерии включают в основном три критерия:

критерий Дамкелера, характеризующий отношение скорости химической реакции к изменению концентрации основного исходного вещества по высоте (длине) реактора:

$$Da = u\tau/c = u/(Vc); \quad (3.40)$$

критерий Маргулиса, характеризует отношение скорости процесса к скорости реакционного потока:

$$Ma = k/w, \quad (3.41)$$

где k — константа скорости реакции; является кинетическим критерием, учитывающим влияние соотношения энергии активации и температуры на скорость химической реакции;

критерий Аррениуса

$$Ar_a = E/RT. \quad (3.42)$$

Диффузионные критерии описывают явления массопереноса в системе.

Диффузионный критерий Пекле, характеризующий отношение скорости потока к приведенной скорости молекулярной диффузии, обычно записывается в виде

$$Pe_d = w l / D, \quad (3.43)$$

где l — характерный линейный размер (например, высота или радиус реактора);

диффузионный критерий Прандтля

$$Pr_d = \mu / (\rho D_s) = \nu / D_s, \quad (3.44)$$

характеризует отношение вязкостных свойств и диффузионной способности системы;

критерий Нуссельта, характеризующий меру отношения скорости процесса к приведенной скорости молекулярной диффузии, записывают в виде

$$Nu_d = k l / D. \quad (3.45)$$

Гидродинамические критерии подобия: Рейнольдса

$$Re = \frac{wl}{\nu}; \quad (3.46)$$

Архимеда

$$Ar = \frac{gl^3}{\nu^2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}; \quad (3.47)$$

Фруда

$$Fr = \frac{w^2}{gl}; \quad (3.48)$$

Эйлера

$$Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2}. \quad (3.49)$$

Тепловыми критериями подобия являются Нуссельта

$$Nu_r = \frac{\alpha l}{\lambda}; \quad (3.50)$$

Прандтля

$$Pr_r = \frac{\nu}{a}. \quad (3.51)$$

Эти и другие критерии подробно рассматриваются в курсе процессов и аппаратов химических производств и потому здесь не анализируются.

При решении критериального уравнения обычно в качестве определяемого выбирается один из кинетических критериев подобия. Теория подобия позволяет уравнение (3.39) представить в виде зависимости определяемого (кинетического) критерия (допустим, Маргулиса) от определяющих критериев и симплексов подобия, например, в виде

$$Ma = A \cdot Re^n \cdot Ar^m \cdot Pr_d^p \cdot S^r \cdot \Gamma^q \dots, \quad (3.52)$$

где A — постоянная, характеризующая природу процесса.

Уравнение (3.52) устанавливает влияние гидродинамической обстановки процесса (Re); температуры и активности катализатора (Ar); диффузионных этапов (Pr_d) на скорость изучаемого (моделируемого) процесса; Γ — некоторый геометрический симплекс, например отношение высоты аппарата H к его диаметру D , который характеризует влияние этих параметров на скорость превращения; S — некоторый концентрационный симплекс, равный, например, отношению действительной и равновесной концентраций реагирующих веществ.

Эксперимент проводится для определения показателей степеней и коэффициента A в уравнении (3.52), для чего последовательно решают частные уравнения типа $Ma=f_1(Re)$; $Ma=f_2(Gr)$ и т. д. Далее устанавливается точность, с которой можно пользоваться полученным уравнением, а также пределы его применимости по отдельным параметрам, входящим в уравнение (3.52).

Метод физического моделирования используют в инженерной практике для перехода от исследовательских разработок к промышленному внедрению, особенно применительно к относительно несложным системам (например, гидравлическим или тепловым с однофазным потоком), поскольку приходится оперировать ограниченным числом критериев.

При анализе сложных, многофазных систем, с которыми чаще всего и приходится иметь дело в химико-технологических процессах, теория подобия наталкивается на принципиальные трудности, обусловленные сложностью масштабных переходов, большим набором определяющих критериев и симплексов подобия, многосторонностью связей в системе, неизбежностью введения упрощающих допущений и т. п.

Математическое моделирование. Математическое моделирование является методом, при котором изучение явления осуществляется на так называемой математической модели. Математической моделью принято называть систему уравнений (конечных или дифференциальных), которая описывает всю совокупность явлений, составляющих данный процесс. При этом предполагается, что физическая сущность явления известна и для его описания найдена модель, адекватная (соответствующая) изучаемому физическому образцу. В модели должны быть учтены все основные факторы, влияющие на процесс. Для этого пользуются теоретическими предпосылками, характеризующими данное или сходное по природе явление, а также результатами практической деятельности аналогичных или родственных производств и сведениями экспериментального характера.

Основная отличительная особенность математического моделирования заключается в том, что все изменения условий (так называемая деформация модели) производятся на самой модели (система уравнений) путем параметрического изменения уравнений, добавления новых и перестройки уже внедренных связей. Поскольку все эти манипуляции выполняются кибернетически при помощи электронно-вычислительных машин (ЭВМ), надобность в эксперименте или отпадает совсем, или резко сокращается число переменных, подлежащих исследованию на физической модели.

Однако математическое моделирование процессов и реакторов не противопоставляется физическому моделированию. Наоборот, математическое моделирование может сочетаться с физическим. Для нахождения вида зависимости между определяющими и определяемыми параметрами в явном виде из уравнений математическо-

го описания процесса (реактора) составляется алгоритм, т. е. программа решения, при помощи которой процесс анализируется на ЭВМ. При этом устанавливается адекватность (соответствие) предложенной модели моделируемому процессу, для чего сравнивают результаты, полученные на модели, с результатами, полученными на реально осуществленном аналогичном или родственном процессе. Обычно адекватность модели определяется при помощи некоторой функции Φ , служащей количественным выражением адекватности:

$$\Phi = \sum_{i=1}^m a_i (\zeta_i - \bar{\zeta}_i)^2,$$

где ζ_i — любое значение переменной величины в изучаемой модели (например, концентрации); $\bar{\zeta}_i$ — значение этой же переменной величины, но полученной при непосредственном измерении на самом объекте; a_i — коэффициент, учитывающий значение данной переменной в их полном наборе; m — число параметров в модели, подлежащих изучению. После того как адекватность модели установлена, определяют при помощи ЭВМ основные параметры модели.

При математическом моделировании можно решить и задачу оптимизации, т. е. установить такие параметры процесса, которые обеспечат максимальную производительность аппарата при заданном качестве готовой продукции. Именно благодаря широким возможностям метода математического моделирования, а также бурному развитию вычислительной техники этот метод находит все большее распространение не только при создании новых производств, но и при совершенствовании действующих в виде создания автоматизированных систем управления технологическим процессом (АСУТП) и целой химико-технологической системой (ХТС).

Глава 4

Некаталитические процессы и реакторы

По агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ химико-технологические процессы и соответствующие им реакторы делят на гомогенные и гетерогенные. В этой главе рассмотрены некаталитические процессы, т. е. процессы, осуществляемые без катализаторов.

Гомогенными называют химические процессы, протекающие в однородной среде, т. е. в жидких или газообразных смесях, не имеющих поверхностей раздела, отделяющих части систем друг от друга. Гетерогенными называют химико-технологические процессы, в которых реагенты находятся в разных фазах. Поскольку чисто гомогенную среду, не содержащую примесей и включений

другой фазы, получить трудно, то лишь условно относят к гомогенным те промышленные химические процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. По размеру частиц, составляющих систему, границей между гомогенными и гетерогенными системами считают коллоиды и тонкие аэрозоли с величиной частиц более 0,1 мкм, называемые микрогетерогенными системами.

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным, но гетерогенные процессы часто включают в качестве одной из стадий гомогенный химический процесс в газовой или жидкой фазе. В гомогенных средах, особенно в жидкой фазе, химические реакции происходят быстрее, чем в гетерогенных, аппаратурное оформление гомогенных процессов проще и управление ими легче. Поэтому в промышленности широко используют прием гомогенизации системы для проведения химического процесса в однородной среде; чаще всего применяют поглощение газов жидкостью или конденсацию паров, растворение или плавление твердых веществ для получения жидкой реакционной среды.

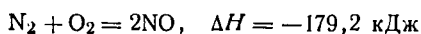
4.1. ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

Гомогенные процессы в газовой фазе особенно характерны для органической технологии и в ряде случаев реализуются испарением органических веществ с последующей обработкой паров газообразными реагентами — хлором, кислородом, диоксидом серы, оксидами азота; соответственно происходят химические реакции хлорирования, окисления, сульфирования, нитрования и т. д. Часто применяют парофазный пиролиз, т. е. нагревание паров органических веществ без доступа воздуха с целью получения новых продуктов; при пиролизе происходит расщепление сложных молекул с образованием свободных радикалов, предельных и непредельных углеводородов, которые вступают в реакции полимеризации, конденсации, изомеризации и др. Пиролиз жидких и газообразных веществ называется также крекингом. Примером промышленных газофазных процессов может служить термическое и фотохимическое хлорирование углеводородов для получения органических растворителей, ядохимикатов и других продуктов органического синтеза.

Парофазный пиролиз углеводородов — метана (природного газа), нефтепродуктов, каменноугольной смолы — происходит по радикально-цепному механизму. Сперва молекулы расщепляются, образуя свободные радикалы, которые затем продолжают цепь, заимствуя атомы водорода и образуя новые радикалы. Заданный состав продуктов реакции можно получить, изменяя температуру и время пребывания продуктов расщепления в реакционной зоне.

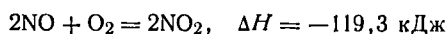
В технологии неорганических веществ газофазные гомогенные процессы осуществляются, например, в производстве серной, азотной и соляной кислот. Так, в парах сжигают серу в печах камер-

ного типа для получения диоксида серы; получают оксид азота из воздуха в условиях низкотемпературной плазмы (10^3 — 10^5 K) по реакции

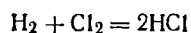


В низкотемпературной плазме осуществляется также электрокрекинг углеводородов, например метана с целью получения ацетилена, синтез озона из кислорода и др.

В производстве азотной кислоты в газовой фазе идет окисление оксида азота в диоксид по суммарному уравнению



В газовой фазе идет синтез хлороводорода из водорода и хлора в производстве соляной кислоты по экзотермической реакции



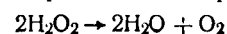
Гомогенные процессы в жидкой фазе применяют в промышленности чаще, чем газофазные. Скорость химических реакций в жидкой фазе, как правило, в тысячи раз выше, чем в газах (при той же температуре), но скорость диффузии в жидкостях значительно меньше, чем в газах, вследствие высокой вязкости жидкости. Коэффициент диффузии в газах составляет $0,1$ — $1 \text{ см}^2/\text{с}$, а в жидкостях 10^{-4} — $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

К гомогенным процессам в жидкой фазе относятся, например, реакции нейтрализации и обменного разложения в технологии минеральных солей. В жидкой фазе осуществляют ряд процессов в технологии органических веществ: получение простых и сложных эфиров, полимеризация в растворах и расплавах, щелочное плавление бензолсульфокислот в производстве фенола, отдельные стадии сернокислотной гидратации этилена в производстве этилового спирта и др.

В гомогенных средах — газовой и жидкой — многие процессы идут по цепному механизму: окисление, полимеризация и пиролиз углеводородов, галогенирование углеводородов, синтез хлороводорода из элементов и др.

На скорость гомогенных процессов в газовой и жидкой фазах влияют концентрации реагирующих компонентов, давление, температура и перемешивание.

подавляющее большинство реакций протекает в несколько стадий. Скорость всей реакции обычно лимитируется скоростью самой медленной стадии, которая и определяет порядок реакции. Поэтому, как правило, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью, т. е. суммой числа молекул, вступающих во взаимодействие по стехиометрии суммарного уравнения реакции. Например, распад пероксида водорода по схеме

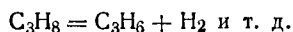
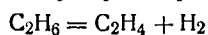


должен был бы протекать как реакция второго порядка, в действительности же порядок этой реакции зависит от условий ее проведения. Поэтому принято разграничивать порядок реакции и ее молекулярность.

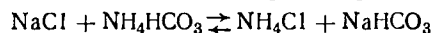
Под порядком реакции понимают сумму показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении.

По молекулярности реакции делят на моно-, би- и тримолекулярные (одновременное столкновение более трех молекул вероятностно невозможно), по порядку — нулевого, первого, второго, третьего и дробного порядка.

К мономолекулярным относятся реакции внутримолекулярных перегруппировок $A \rightarrow D$ (изомеризация, инверсия) и реакции разложения $A \rightarrow D + R$. Например, при пиролизе углеводородов мономолекулярные реакции образования непредельных соединений

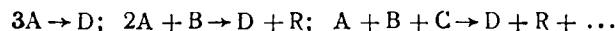


Бимолекулярные реакции делят на реакции присоединения $A + A \rightarrow AA$ или $A + B \rightarrow AB$, разложения $2A \rightarrow D + R$ и замещения (обмена) $A + BC \rightarrow AB + C$ или $AB + CD \rightarrow AC + BD$. К обменным относятся множество реакций в газах и растворах, например реакция двойного обмена в растворе



на которой основано производство соды *.

Тримолекулярные реакции, при которых сталкиваются и взаимодействуют три молекулы, встречаются сравнительно редко; обычно они идут постадийно. Тримолекулярными могут быть реакции присоединения, обмена, рекомбинации, т. е. соответственно



Влияние концентрации реагирующих веществ. На скорость химических реакций в общем случае влияние концентрации описывается уравнением

$$u = k\Delta c, \quad (4.1)$$

причем u может быть выражено через изменение массы продукта D в единице реакционного объема концентрации c или степени превращения x во времени, т. е.

$$u_1 = \frac{dG}{d\tau} = k_1\Delta c, \quad (4.2)$$

$$u_2 = \frac{dc}{d\tau} = k_2\Delta c \quad (4.3)$$

* Эту реакцию можно отнести к гомогенным лишь условно, так как она сопровождается выделением твердой фазы — осадка $NaHCO_3$.

или

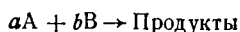
$$u_3 = \frac{dx}{d\tau} = k_3 \Delta c, \quad (4.4)$$

где Δc определяется различно, в зависимости от порядка реакции и обратимости ее, а также от степени перемешивания.

С точки зрения химической кинетики реакции делят на простые и сложные.

Простые реакции обычно протекают в одну стадию. Порядок таких реакций совпадает со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции.

В общем виде кинетическое уравнение простой необратимой реакции



согласно закону действующих масс имеет вид

$$u = \frac{dc}{d\tau} = kc_A^a c_B^b. \quad (4.5)$$

Если выразить концентрации реагентов через степень превращения x за промежуток времени τ , то скорость необратимой реакции первого порядка определяется уравнением

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1-x), \quad (4.6)$$

если процесс осуществляется в реакторах вытеснения или любых аппаратах периодического действия.

После интегрирования уравнения (4.6) получаем

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right), \quad (4.7)$$

где k — константа скорости реакции, которая зависит от температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ; размерность k обратна размерности времени.

Из выражения (4.7) получаем

$$1-x = e^{-k\tau} \quad (4.8)$$

и

$$x = 1 - e^{-k\tau}. \quad (4.9)$$

Для реакции первого порядка в реакторах смешения

$$u = x/\tau = k(1-x), \quad (4.10)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1-x}. \quad (4.11)$$

Зависимость степени превращения x и доли $(1-x)$ оставшегося исходного вещества от времени согласно уравнению (2.67) приве-

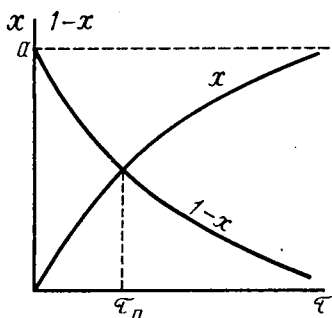


Рис. 4.1. Зависимость выхода продукта x и количества оставшегося вещества $(1-x)$ от времени для необратимой реакции первого порядка

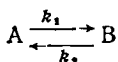
дена на рис. 4.1. В точке пересечения кривых корни уравнений (4.8) и (4.10) равны $x=1/2$. Поэтому для реакции разложения время τ_n называют периодом полураспада.

Уравнения (4.6)–(4.11) применимы для расчетов первой фазы крекинга углеводородов ($A \rightarrow B + D$), изме-

ризации ($A \rightarrow B$) и других реакций первого порядка в соответствующих реакторах (смещения или вытеснения); они нередко применяются в технологии для приближенного расчета константы скорости или времени пребывания реагентов в аппарате при обратимых процессах, если они в данном аппарате еще далеки от состояния равновесия.

Сложные реакции протекают обычно в несколько стадий, среди которых могут быть и обратимые.

Кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка выглядит сложнее, так как учитывает скорость прямой и обратной реакций. Например, реакцию взаимного превращения тиоцианата и тиомочевины $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{SC}$ в общем виде можно представить как



Так как реакция одновременно протекает в прямом и обратном направлениях, то ее скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной. Для реактора идеального вытеснения уравнение скорости имеет вид

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x) - k_2x. \quad (4.12)$$

В момент равновесия $\frac{dx}{d\tau} = 0$ т. е. скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому

$$k_1(1-x_p) - k_2x_p = 0, \quad (4.13)$$

откуда константа равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_p}{1-x_p}. \quad (4.14)$$

Пользуясь уравнением (4.14), рассчитывают константы скорости прямой и обратной реакций при известной K .

Скорость необратимой реакции второго порядка $A+B \rightarrow C+D$ также пропорциональна концентрации реагирующих веществ А и В. Для реактора вытеснения

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1-x)(1-x) = k(1-x)^2. \quad (4.15)$$

По второму порядку могут идти некаталитические реакции гидрирования, синтезов фосгена и хлористого сульфурита и др.

Скорость реакции третьего порядка пропорциональна концентрации трех реагирующих веществ, А, В, D. Допустим, что реагенты взяты в эквивалентном соотношении, тогда

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1-x)^3. \quad (4.16)$$

Реакции третьего порядка вследствие небольшой скорости имеют малое практическое применение.

Чтобы вычислить константу скорости при заданных начальных концентрациях реагирующих веществ, необходимо определить степень превращения вещества x через определенный промежуток времени τ . И, наоборот, зная k , можно установить долю прореагировавшего вещества за любой промежуток времени. Анализируя уравнения (4.6) — (4.16), можно видеть, что чем выше порядок реакции, тем больше она ускоряется с повышением концентрации реагирующих веществ.

На практике большинство химических реакций — это сложные реакции, протекающие через ряд промежуточных стадий — обратимые, параллельные и последовательные реакции. Стехиометрическое уравнение сложной реакции отражает начальное и конечное состояния системы и не дает представления о механизме реакции. Для описания скорости сложных реакций можно рассматривать их как простые, предположив, что они протекают в одну стадию (этот прием применим, если промежуточные продукты не обнаруживаются аналитически).

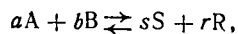
Для условно простой необратимой реакции
 $aA + bB + dD \rightarrow \text{Продукты}$

кинетическое уравнение можно записать так:

$$u = kc_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta, \quad (4.17)$$

где α , β и δ — частные порядки реакций, определенные экспериментально. Молекулярность и порядок сложных реакций обычно не совпадают, т. е. $\alpha \neq a$; $\beta \neq b$ и $\delta \neq d$. Общий порядок сложной реакции, как правило, является дробным.

Для обратимой реакции



$$u = k_1 c_A^\alpha c_B^\beta - k_2 c_S^\delta c_R^\lambda, \quad (4.18)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций; α , β , δ и λ — частные порядки реакций.

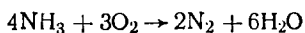
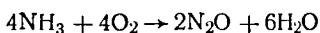
Для параллельной реакции



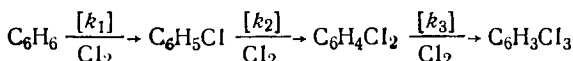
скорость превращения исходного реагента А

$$u_A = \frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A. \quad (4.19)$$

Классический пример параллельных химических реакций — окисление аммиака в производстве азотной кислоты (см. гл. 10). В зависимости от условий проведения процесса могут протекать следующие параллельные реакции:



При последовательных реакциях образовавшийся промежуточный продукт в результате дальнейших реакций дает конечный продукт. Последовательно происходят многие реакции органического синтеза, например хлорирование, нитрование, сульфирование и окисление углеводородов. Хлорирование бензола идет по следующей упрощенной схеме:



Влияние давления. Повышение давления ускоряет газовые реакции аналогично повышению концентрации реагентов, так как с ростом давления увеличиваются концентрации компонентов. Следовательно, влияние давления увеличивается с возрастанием порядка реакции. Если при атмосферном давлении движущая сила процесса равна Δc , то при давлении P

$$\Delta c_P = \Delta c P_1^n, \quad (4.20)$$

где P_1 — безразмерное давление, т. е. отношение применяемого давления к атмосферному; n — порядок реакции.

Однако в ряде каталитических процессов как с повышением, так и с понижением давления может изменяться порядок реакции и энергия активации ее; в результате изменится константа скорости реакции k .

Всегда благоприятно применение давления для процессов, протекающих с уменьшением газового объема, так как, согласно принципу Ле Шателье, повышение давления вызывает увеличение выхода

продукта. При этом константа равновесия K_N , выраженная в молярных долях, прямо пропорциональна давлению P в степени изменения числа молей Δn по реакции, т. е.

$$K_N = K_0 P^{\Delta n}. \quad (4.21)$$

Выход продукта газовой реакции синтеза увеличивается с повышением давления (рис. 4.2). Как видно из рис. 4.2, очень высокие давления применять невыгодно. Повышение давления уменьшает объем газовой смеси, в результате чего снижаются размеры аппаратов и сечения газопроводов.

Небольшое повышение давления мало влияет на скорость процессов в жидкой фазе, однако скорости многих реакций в жидкой среде сильно увеличиваются при весьма высоких давлениях. Так, при давлении в несколько сотен мегапаскалей скорость процессов полимеризации некоторых мономеров увеличивается в десятки раз. Установлено, что при нормальной температуре молекулы газов деформируются при давлениях выше 350—500 МПа, а молекулы органических жидкостей — выше 700 МПа. При давлениях, соответствующих деформации молекул, можно проводить такие синтезы, которые трудно или невозможно осуществить при обычных давлениях.

Влияние температуры. Повышение температуры вызывает ускорение гомогенных реакций в соответствии с уравнением Аррениуса. Таким образом, уравнение скорости процесса, учитывающее влияние всех основных параметров его, имеет вид

$$u = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \Delta c P^n. \quad (4.22)$$

Уравнение (4.22) называют *кинетической моделью процесса*.

При повышении температуры ускоряются и диффузионные процессы. Однако повышение температуры ограничивается условиями равновесия, возникновением побочных реакций и другими причинами. Для всех процессов стремятся установить наиболее рациональную температуру, при которой затраты на нагревание окупаются ускорением процессов.

Для обратимых реакций повышение температуры, увеличивая константу скорости химической реакции, одновременно влияет на равновесие. Выше указывалось (см. гл. 2), что для проведения обратимой экзотермической реакции (P , T) требуется определенная оптимальная температура, отвечающая максимальному выходу продукта. Оптимальную температуру для обратимой экзотермической

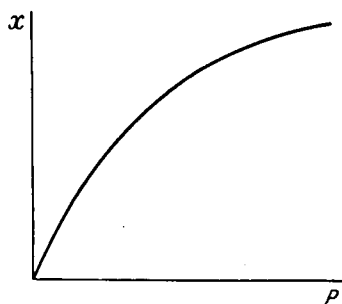
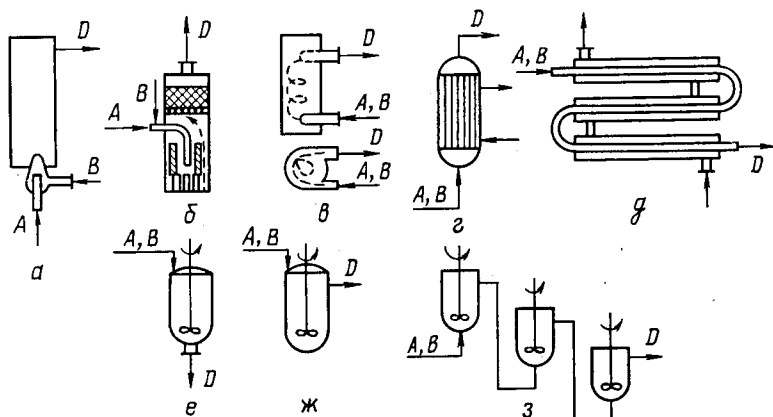


Рис. 4.2. Зависимость выхода продукта газовой реакции синтеза от давления (T , c , $\tau = \text{const}$)

$$T_{\text{out}} = \frac{T_p}{1 + \frac{2,3RT_p}{mq_D} \lg \frac{E + mq_p}{E}}, \quad (4.23)$$

Влияние перемешивания. Перемешивание имеет наибольшее значение для жидкостных процессов, поскольку скорости диффузии в жидкостях в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в газах. Перемешивание растворов позволяет сильно увеличить общую скорость процесса за счет снятия диффузионных торможений. Перемешивание жидкости наиболее часто проводится в резервуарах с механическими или пневматическими мешалками.

Для газовых реакций перемешивание необходимо, во-первых, для начального смешения компонентов и, во-вторых, для выравнивания концентраций и температур в ходе процесса. Начальное смешение осуществляется при помощи разнообразных форсунок или сопел, через которые подводятся газы, с таким расчетом, чтобы они смешались в общем турбулентном потоке.



a, б — камерные реакторы с горелками (*a* — режим идеального вытеснения; *б* — промежуточный); *в* — камерный реактор с сильным перемешиванием, изотермический; *г, д* — трубчатые реакторы вытеснения, политермического режима; *е, з* — реакторы с мешалками, режим полного смешения (*е* — одиночный периодического действия; *ж* — одиночный непрерывного действия; *з* — каскад реакторов); *A, B* — исходные реагенты; *D* — продукты реакции

Реакторы для гомогенных процессов. Гомогенные реакторы в большинстве случаев являются типовой химической аппаратурой, т. е. серийно выпускаются машиностроительными заводами и выбираются по соответствующим каталогам, нормам и справочникам. Основные типы гомогенных реакторов приведены на рис. 4.3.

Газофазные процессы проводят, как правило, в камерных и трубчатых реакторах. Часто применяют пламенные реакторы — горелки и камеры сгорания, в которых для смешивания газовых реагентов имеются специальные устройства — сопло, эжектор, центробежный смеситель и др. Камерные реакторы используются для синтеза хлороводорода (рис. 4.3, *а*), для сжигания серы, термического хлорирования метана (рис. 4.3, *б*), термоокислительного пиролиза метана и др. По гидродинамическому режиму некоторые камерные реакторы, например с центробежным смесителем (рис. 4.3, *в*), приближаются к полному смешению, а некоторые — к идеальному вытеснению (рис. 4.3, *а*). Камерные реакторы обычно футерованы кислотоупорным или жароупорным материалом; горелки выполняют из легированных сталей или специальных металлов (например, тантал для синтеза HCl из элементов). Трубчатые реакторы выполняют в виде газовых теплообменников (рис. 4.3, *г*) или охлаждаемых реакторов типа труба в трубе (рис. 4.3, *д*) и работают при режиме идеального вытеснения.

Для проведения жидкофазных процессов наиболее характерны реакторы с различными перемешивающими устройствами. Периодические процессы ведут обычно в одиночных резервуарах с механическими мешалками и другими видами перемешивания (рис. 4.3, *е*) или в автоклавах. Для непрерывных жидкофазных процессов применяют проточные реакторы — одиночные с перемешиванием (рис. 4.3, *ж*), каскад реакторов с мешалками (рис. 4.3, *з*), а также реакторы вытеснения такие же, как и для газофазных процессов, например охлаждаемый трубчатый реактор вытеснения (рис. 4.3, *д*). Жидкофазные гомогенные реакторы применяются для реакций обмена в растворах (например, нейтрализация), этерификации, дназотирования, полимеризации, поликонденсации и др.

4.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гетерогенные процессы характеризуются наличием двух или более взаимодействующих фаз, поэтому они протекают с переносом вещества через поверхность раздела фаз. При этом межфазный массоперенос может быть или самостоятельным процессом, или сопровождать химическое превращение взаимодействующих компонентов. В первом случае происходят чисто физические или физико-химические изменения, такие, как абсорбция, адсорбция, десорбция, кристаллизация, испарение, плавление и т. п., а во втором — химические реакции, осложненные массообменом. Сами по себе химические реакции могут проходить гомогенно, т. е. внутри одной из

фаз или же на границе раздела фаз. На границе раздела фаз протекают реакции между компонентами, один из которых находится в твердой фазе, а другой в газовой, жидкой или отдельной твердой фазе.

Равновесие и скорость гетерогенных процессов. Эти параметры представляют собой функцию многих переменных, и поэтому количественная оценка гетерогенных процессов весьма сложна. Для упрощения рассматривают процесс по стадиям. Определяют наиболее медленную стадию (диффузия или химическая реакция) и, описав ее математически, описывают тем самым процесс в целом. Такой подход оправдан, если скорости диффузии и химического превращения несоизмеримы. В противном случае приходится учитывать оба фактора и кинетическое уравнение сильно усложняется.

Равновесие в гетерогенных химических процессах, так же как и в гомогенных, определяет выход готового продукта. На гетерогенное равновесие влияют температура, давление, концентрация реагирующих компонентов и т. п. Равновесие фаз определяется правилом фаз. Правило фаз — наиболее широкое обобщение гетерогенного равновесия.

Для определения фазового равновесия, в особенности в системах жидкость — твердое (Ж—Т), применяют диаграммы фазового состояния, в которых одно из свойств системы определяют как функцию состава по опытным данным. Например, для определения температуры фазового перехода равномерно нагревают твердый материал или охлаждают расплав. При температуре, отвечающей кристаллизации расплава (или плавлению твердого), прекращается или замедляется снижение (или повышение) температуры за счет выделения или затраты теплоты кристаллизации. На кривой $t=f(\tau)$ появляется горизонтальный участок в период кристаллизации или плавления. Анализ диаграмм фазового состояния позволяет определять равновесный выход и условия, дающие максимальное приближение реального производственного процесса к равновесному.

Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, согласно которому

соотношение равновесных концентраций компонентов в двух соприкасающихся фазах есть величина постоянная при постоянной температуре.

Постоянство соотношения не нарушается при изменении концентрации компонента или общего давления в системе.

Широко распространенная в промышленной практике гетерогенная система Г—Ж описывается законом Генри, который представляет собой частный случай закона распределения

$$p = \psi N, \quad (4.24)$$

где p — равновесное парциальное давление поглощаемого компонента в газе; N — молярная доля поглощаемого компонента в растворе; ψ — постоянная Генри, имеющая размерность давления.

Равновесие между исходными реагентами и продуктами химической реакции, происходящей в какой-нибудь фазе, определяется константой равновесия K_p , K_c или K_n , так же как и для гомогенных процессов. На практике часто достичь равновесия не удается в основном из-за того, что скорость технологического процесса прогрессивно убывает по мере приближения к равновесию.

Скорость гетерогенных химико-технологических процессов при идеальном вытеснении и неполном перемешивании выражается уравнением

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta c.$$

При режимах, близких к полному смешению,

$$u = \frac{G}{\tau} = kF\Delta c_k,$$

где Δc_k — конечная движущая сила процесса.

В каждом конкретном случае общее кинетическое уравнение принимает определенную форму в соответствии с характером движущей силы процесса Δc , факторами, определяющими коэффициент массопередачи k , способами выражения поверхности соприкосновения фаз F и т. п. Различные способы выражения движущей силы процесса и поверхности соприкосновения фаз в зависимости от вида гетерогенной системы и способа технологического (аппаратурного) оформления процесса уже были рассмотрены. Коэффициент массопередачи k является функцией многих переменных. В общем виде k зависит от констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, коэффициентов диффузии D реагирующих веществ и продуктов реакции, скоростей потоков реагирующих веществ w , интенсивности перемешивания реагентов i , вязкости жидких и газообразных компонентов μ , плотностей реагирующих веществ ρ , поверхностного натяжения на границе раздела фаз σ , геометрических характеристик аппарата Γ и т. п. Поэтому общая функциональная зависимость для k может быть записана в виде

$$k = \varphi(k', D, w, i, \mu, \rho, \sigma, \Gamma, \dots), \quad (4.25)$$

где k' — константа скорости реакции.

Так как в химико-технологическом процессе всегда участвует несколько веществ (два минимум), то уравнение (4.25) соответственно усложняется, поскольку появляется несколько коэффициентов диффузии, плотностей и т. п. Поэтому аналитический расчет коэффициента массопередачи практически невозможен и для его определения в каждом конкретном случае нужна постановка специального эксперимента. Сложная зависимость (4.25) может быть упрощена исключением ряда переменных, если известно, в какой области идет процесс — диффузионной, кинетической или переходной. Лимитирующую стадию можно определить, изучая влияние пара-

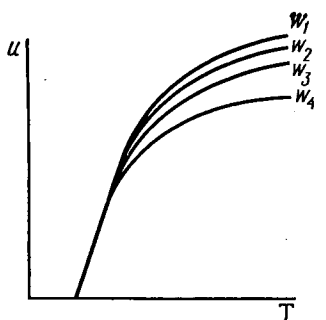


Рис. 4.4. Влияние температуры T и скорости газа w на общую скорость процесса u : $w_1 > w_2 > w_3 > w_4$

метров технологического режима на общую скорость процесса u . Если u возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса и температурный коэффициент $\gamma = k_{T+10}/k_T > 1,5$, то, как правило, лимитирующая стадия — химическая реакция и процесс идет в кинетической области. Если же u растет с увеличением скоростей потоков реагирующих фаз, то лимитирующая стадия — это массообмен между фазами и процесс идет во внешнEDIффузионной области. На рис. 4.4 показано влияние температуры и скорости газового потока на кинетику процесса в системе T — G для обжига, горения, газификации. Из рис. 4.4 видно, что в области низких темпе-

ратур скорость процесса резко повышается с ростом температуры, так как определяющей стадией служит химическая реакция. В области высоких температур скорость химических реакций настолько возрастает, что процесс переходит в диффузионную область и общую скорость процесса лимитирует степень турбулизации газового потока (пропорциональная скорости газа w_r). Такой вид кривых зависимости скорости процесса или выхода продукта от температуры и скоростей реагирующих фаз (или от степени их перемешивания) характерен и для других гетерогенных систем.

Анализ уравнения (4.25) дает возможность определить условия интенсификации технологических процессов и увеличения их скорости за счет повышения коэффициента массопередачи.

Для процессов в диффузионной области увеличение коэффициента массопередачи k достигается главным образом увеличением турбулентности взаимодействующих фаз, в результате чего уменьшаются диффузионные торможения и непрерывно обновляется межфазная поверхность. Но увеличение турбулизации целесообразно лишь до перехода процесса в кинетическую область. Дальнейшая турбулизация снижает эффективность работы реактора вследствие уменьшения движущей силы процесса, некомпенсированного возрастанием F и k (см. гл. 2 и 3).

Увеличение движущей силы гетерогенного процесса достигается повышением концентрации реагирующих веществ, применением оптимальных температур и давления и др. Развитие межфазной поверхности осуществляется совершенствованием конструкции реакторов и применением интенсивного гидродинамического режима.

Коэффициент массопередачи в основном рассчитывается по эмпирическим критериальным уравнениям. Так, для неподвижного (филтрирующего) слоя в системе G — T зависимость коэффициента

массопередачи от гидродинамической обстановки процесса и природы твердого материала характеризуется соотношением

$$Nu_d = \frac{0,30 Re}{Re^{0,35} - 1,90} Pr_d^{0,33} \frac{\Phi}{\epsilon}, \quad (4.26)$$

где $Nu_d = kl/D$ — диффузионный критерий Нуссельта; $Re = wd/\nu$ — критерий Рейнольдса; $Pr_d = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля; ϵ — доля пустот в слое (его порозность); Φ — фактор формы, равный отношению поверхности твердой частицы к поверхности равновеликой сферы. Коэффициент диффузии D , входящий в критерии Nu_d и Pr_d , определяется обычно расчетным путем или находится в соответствующей справочной литературе.

Кинетика гетерогенных процессов, конструкция реакторов и методы их расчета, приемы интенсификации процессов определяются прежде всего фазовым состоянием взаимодействующих реагентов и продуктов реакции. Поэтому ниже рассмотрены процессы и реакторы для основных видов взаимодействующих двухфазных гетерогенных систем, применяемых в химических производствах.

4.3. ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ (Г — Ж)

Процессы с участием жидких и газообразных реагентов широко применяются в химической промышленности. К ним относятся абсорбция и десорбция газов, испарение и конденсация паров, дистилляция и ректификация жидких смесей, пиролиз жидкостей, полимеризация в газах с образованием жидких полимеров и т. д. Для системы Г—Ж особенно характерны абсорбционно-десорбционные процессы.

Абсорбция — процесс поглощения газов жидкостями с образованием растворов. Если абсорбция сопровождается химической реакцией, она называется **хемосорбцией**. Сорбционные процессы широко распространены в химической технологии и служат составной частью производств соляной, серной, азотной, фосфорной и других кислот, аммиака и соды, они применяются для улавливания компонентов коксового газа и газов нефтепереработки, при очистке выхлопных газов, в технологии органического синтеза и т. п.

Десорбция — процесс, обратный абсорбции, — заключается в выделении из жидкости растворенных в ней газов*. На практике десорбцию называют **отгонкой** и осуществляют нагреванием жидкости и пропусканием через нее инертного газа или водяного пара. Выделение газообразного компонента из раствора происходит благодаря уменьшению парциального давления десорбируемого компонента в газовом потоке. Десорбция используется почти так

* Понятие «десорбция» включает в себя также выделение газов и жидкостей, адсорбированных твердыми веществами.

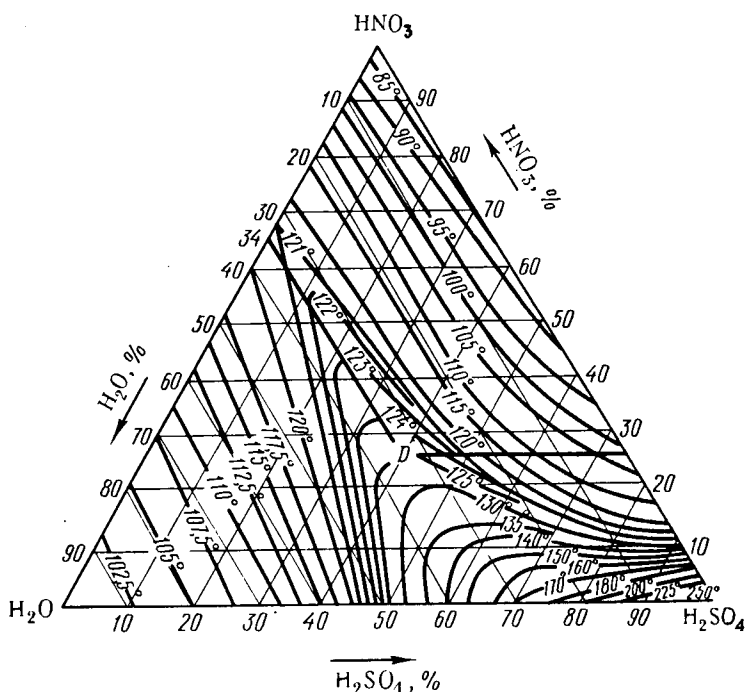


Рис. 4.5. Диаграмма фазового состояния состав — температура кипения для трехкомпонентной системы H_2O — HNO_3 — H_2SO_4

же часто, как абсорбция, так как сорбционные процессы обычно комбинируют; сперва абсорбируют нужный газовый компонент, затем десорбируют его в концентрированном виде. Именно в такой последовательности ведется промышленный процесс извлечения бензола и его гомологов из коксового газа.

Равновесие в системе Ж—Г, как и для других гетерогенных систем, определяется с помощью правила фаз, закона распределения и константы равновесия химических реакций в жидкой фазе. В двухфазных системах Ж—Г равновесие выражается в виде фазовых диаграмм состав — свойство, например состав — температура кипения. С помощью таких диаграмм определяют равновесные составы жидкости и паров кипящих смесей или температуру кипения смесей заданного состава. Например, диаграмма состав — температура кипения трехкомпонентной системы H_2O — HNO_3 — H_2SO_4 и расчеты с ее помощью служат основой производства концентрированной азотной кислоты ректификацией смесей разбавленной азотной и концентрированной серной кислот (рис. 4.5). Распределение компонентов между фазами при равновесии изображается иногда в координатах c_{Γ}^* — $c_{\text{ж}}^*$ (или p_{Γ}^* — $p_{\text{ж}}^*$), где c_{Γ}^* — равновесное содержание

компонента в газовой фазе; $c_{ж}^*$ — равновесное содержание компонента в жидкой фазе. Для абсорбционно-десорбционных процессов равновесие между газами и их растворами в жидкости выражается законом Генри [см. (4.24)].

При расчете абсорбционного (десорбционного) равновесия обычно выражают состав жидкости и газа в относительных молярных концентрациях и тогда

$$c'_г = \psi c_{ж}^* \quad (4.27)$$

где $c'_г$ — относительный молярный состав газа при равновесии в киломолях на 1 кмоль инертного газа; $c'_г = \frac{c_g^*}{1 - c_g^*}$; $c_{ж}'$ — относительный молярный состав жидкости при равновесии в киломолях на 1 кмоль растворителя; $c_{ж}' = \frac{c_{ж}^*}{1 - c_{ж}^*}$; c_g^* и $c_{ж}^*$ — относительные

молярные концентрации поглощаемого газового компонента соответственно в жидкости и газе; ψ — коэффициент распределения, безразмерная величина, используемая при расчетах как критерий подобия.

Для хемосорбционных процессов равновесие характеризуется с участием константы равновесия химической реакции. Если в жидкой фазе идет обратимая реакция между абсорбируемым компонентом А и активным веществом поглотителя В с образованием продукта D ($aA + bB \rightleftharpoons dD$) и система подчиняется закону Генри, то константу фазового равновесия ψ' можно определить по формуле

$$\psi' = \frac{1}{1 + K_c c_B} \quad (4.28)$$

где ψ' — константа фазового равновесия, учитывающая равновесие химической реакции; K_c — константа равновесия химической реакции; c_B — концентрация активного вещества поглотителя.

Коэффициент извлечения η — основной технологический показатель, определяемый равновесными соотношениями, но характеризующий и скорость процессов в системе Г—Ж. Фактически коэффициент извлечения равнозначен выходу продукта x , который определяется из формул (2.21)—(2.24). Для абсорбции η представляет собой отношение фактического количества поглощенного компонента к равновесному, т. е. показывает степень приближения к равновесию

$$\eta_a = x_a = \frac{c_{гн} - c_{гк}}{c_{гн} - c_g^*} \quad (4.29)$$

где $c_{гн}$ и $c_{гк}$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, соответственно поступающем в реактор и выходящем из него; c_g^* — кон-

центрация поглощаемого компонента в газе, равновесная со среднеарифметической концентрацией его в жидкости, т. е. $c_{\Gamma}^* = \frac{c_{\Gamma H}^* + c_{\Gamma K}^*}{2}$;

$c_{\Gamma H}^*$ и $c_{\Gamma K}^*$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, равновесные с содержанием его в жидкости до и после аппарата.

Уравнение (4.29) выводится на основании материального баланса абсорбции. КПД десорбции выводится из материального баланса десорбции и обычно выражается в единицах концентрации жидкой фазы:

$$\eta_d = x_d = \frac{c_{ЖН} - c_{ЖК}}{c_{ЖН} - c_{Ж}^*}. \quad (4.30)$$

При составлении критериальных уравнений, характеризующих равновесие абсорбции и десорбции, применяют критерий равновесности Ra и распределения ψ :

$$Ra = \frac{1}{1 - \eta} \quad \text{или} \quad Ra = \ln \frac{1}{1 - \eta}; \quad \psi = \frac{c_{\Gamma}^*}{c_{Ж}^*}.$$

При абсорбции равновесие можно сместить в сторону увеличения растворимости газа, уменьшая температуру, что снижает равновесное давление газа над раствором p_{Γ}^* (или c_{Γ}^*), увеличивая начальную концентрацию поглощаемого компонента в газе $c_{\Gamma H}$ или общее давление P , что также увеличивает $c_{\Gamma H}$. Для понижения температуры охлаждают исходные газ и жидкость, отводят теплоту абсорбции с помощью внутренних или наружных теплообменников. Иногда отвод теплоты абсорбции осуществляют без охлаждения, используя эту теплоту для концентрирования раствора в самом абсорбере. При десорбции газов и жидкостей равновесие смещают обратными приемами, т. е. повышением температуры и понижением давления; для этого обогревают десорбер с помощью теплообменников или острого пара.

Скорость процессов в системе Г—Ж также удобно рассмотреть на примере абсорбции и десорбции. Для диффузионной области, когда общую скорость процесса и размеры реакторов определяют диффузионные стадии, общие кинетические уравнения имеют вид

$$u = k_{\Gamma} F (p - p^*) \quad (4.31)$$

или

$$u = k_{Ж} F (c^* - c), \quad (4.32)$$

где p и p^* — парциальное давление поглощаемого компонента фактическое и равновесное с жидкостью; c и c^* — концентрация растворенного компонента в жидкости фактическая и равновесная с газом; k_{Γ} и $k_{Ж}$ — коэффициенты массопередачи, выраженные в единицах парциального давления газа или концентрации жидкости.

При рассмотрении абсорбционно-десорбционных процессов принято делить газы на хорошо-, средне- и плохо растворимые. К хорошо растворимым относятся газы, быстро взаимодействующие с жидкостью, образующие с ней продукты, быстро диффундирующие в глубь жидкости. Лимитирующая стадия абсорбции хорошо растворимых газов — диффузия поглощаемого компонента в газовой пленке. При абсорбции среднерастворимых газов скорости диффузии в газе и химической реакции сопоставимы. Для плохо растворимых газов лимитирующей стадией является физико-химическое взаимодействие с жидкостью (гидратация, сольватация) или диффузия продукта в жидкой фазе из зоны реакции.

При моделировании и расчете абсорбционно-десорбционных процессов применяют критериальные уравнения; определяемой служит обычно величина коэффициента массопередачи, например

$$Nu = f(Re, Ga, Pr, \Gamma), \quad (4.33)$$

где $Ga = gl^3/\nu^2$ — критерий Галилея.

При турбулентном режиме определяемым часто служит критерий контакта (Маргулиса)

$$Ma = k/w.$$

Величиной критерия контакта можно пользоваться для приблизительной оценки скорости растворения газов в жидкостях. При абсорбции в турбулентном режиме для хорошо растворимых газов $Ma > 1$, а для плохо растворимых $Ma < 0,1$. Газы, отвечающие $0,1 < Ma < 1$, относятся к среднерастворимым в данной жидкости.

Наряду с коэффициентом массопередачи скорость массообмена и эффективность работы реактора характеризуются КПД (η). Величины k и η взаимосвязаны. Для абсорбции при перекрестном направлении жидкости и газа

$$\eta = 2k_a/(2w_r + k_a). \quad (4.34)$$

В уравнениях (4.31) и (4.32) межфазная поверхность отвечает поверхности более тяжелой фазы — жидкости и определяется экспериментально. При расчетах часто пользуются фиктивной величиной F (площадь сечения реактора, объем жидкой фазы).

При изучении хемосорбционных процессов необходимо совместно рассматривать закономерности массопередачи и химической кинетики, так как скорости диффузионных и химических стадий могут быть сопоставимы. Реакция в жидкой фазе понижает концентрацию поглощаемого газового компонента в жидкости, т. е. увеличивает движущую силу и скорость процесса по сравнению с физической абсорбцией. При количественном выражении хемосорбционных процессов обычно вводят поправки к величине движущей силы или коэффициенту массопередачи, отражающие скорость реакции в жидкой фазе.

Рассмотрим случай, когда реакция протекает в жидкой фазе с большой скоростью. Наиболее удобной кинетической моделью аб-

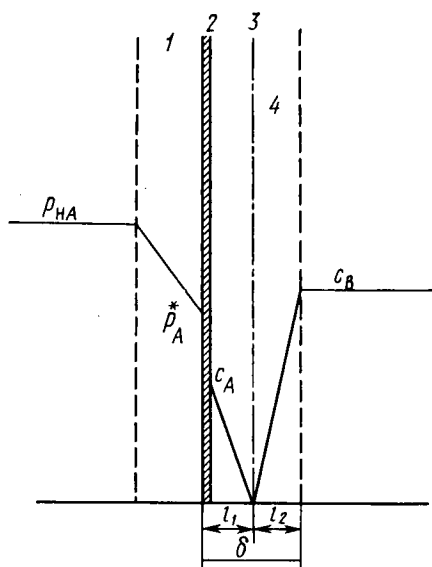


Рис. 4.6. Схема распределения концентраций в системе Г—Ж для модельной реакции $A_r + B_{ж} \rightarrow D_{ж}$, при высокой скорости химической реакции в жидкой фазе:

1 — пограничный слой газа; 2 — поверхность раздела фаз; 3 — поверхность реакции; 4 — пограничный слой жидкости; $\delta = l_1 + l_2$ — толщина пограничного слоя жидкости

($c_{KA} = c_{KB} = 0$) вследствие высокой скорости химической реакции.

Согласно закону Генри,

$$p_A^* = \psi c_A^* \quad (4.35)$$

Скорость диффузии реагента А в газовой фазе к поверхности раздела фаз

$$u_A^r = k_A^r (p_{HA} - p_A^*), \quad (4.36)$$

где k_A^r — коэффициент массопередачи через газовую пленку.

В соответствии с уравнением (4.35)

$$u_A^r = \left(p_{HA} - \frac{c_A^*}{\psi} \right). \quad (4.37)$$

Скорость диффузии реагента А в жидкой фазе к поверхности реакции

$$u_A^j = k_A^j c_A^r = \frac{D_A^j}{l_1} c_A^r. \quad (4.38)$$

сорбционных процессов может служить пленочная, согласно которой: а) по обе стороны межфазной поверхности существуют ламинарные пограничные пленки газа и жидкости; б) за пределами пограничных пленок концентрации реагирующих компонентов постоянны и в) на поверхности раздела фаз между концентрациями поглощаемого компонента в жидкой и газовой фазе устанавливается динамическое равновесие, подчиняющееся закону Генри.

Модельная реакция $A_r + B_{ж} \rightarrow D_{ж}$ происходит в результате диффузии компонентов A_r и $B_{ж}$ к реакционной зоне и химической реакции в жидкой фазе с образованием продукта D. Если зона химической реакции (поверхность реакции) находится внутри жидкостной ламинарной пленки, то схему распределения концентраций можно изобразить согласно рис. 4.6. Концентрация реагирующих компонентов в зоне реакции принимается равной нулю

Скорость диффузии реагента В в жидкости к поверхности реакции

$$u_B^* = k_B^* c_B = \frac{D_B^*}{l_2} c_B, \quad (4.39)$$

где D_B^* — коэффициент диффузии компонента В в жидкости.

При стационарном режиме $u_A^r = u_A^* = u_B^*$. Из уравнений (4.37) — (4.39) следует

$$u_A^r = \frac{D_A^* c_A}{\delta} \left(1 + \frac{D_B^* c_B}{D_A^* c_A} \right). \quad (4.40)$$

Величина c_B в кинетическом уравнении (4.40) отражает влияние химической реакции на скорость хемосорбции. Если скорости химических реакций и диффузии сопоставимы, то характер распределения концентраций более сложен, чем это показано на рис. 4.6.

Для обратимой химической реакции в жидкой фазе, если выразить движущую силу хемосорбции с помощью формулы (4.36), то

$$p^* = \frac{x}{K\psi(1-x)}, \quad (4.41)$$

где K — константа равновесия химической реакции в жидкой фазе; x — степень насыщенности абсорбента поглощаемым компонентом. Тогда скорость хемосорбции выразится уравнением

$$u = kF \frac{x}{K\psi(1-x)}. \quad (4.42)$$

Увеличение скорости хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией может быть также определена по уравнению коэффициента массопередачи в жидкой фазе. Если условно принять движущую силу хемосорбции эквивалентной движущей силе физической абсорбции, то

$$u = k_{\text{ж}} r F \Delta c, \quad (4.43)$$

где r — коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе в результате реакции; $k_{\text{ж}}$ — коэффициент абсорбции, выраженный в единицах концентрации жидкой фазы.

В общем виде

$$r = (k_1, k_2, \tau_0, p, c, D_1, D_2, \dots),$$

где k_1, k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций; τ_0 — период обновления (время контакта газа с жидкостью от одного обновления ее поверхности до другого).

Приемы ускорения абсорбционно-десорбционных процессов зависят от области протекания процесса. В кинетической области, когда абсорбция сопровождается медленной химической реакцией, для ее ускорения повышают температуру, начальные концентрации реагентов, давление. Скорость абсорбции в диффузионной области

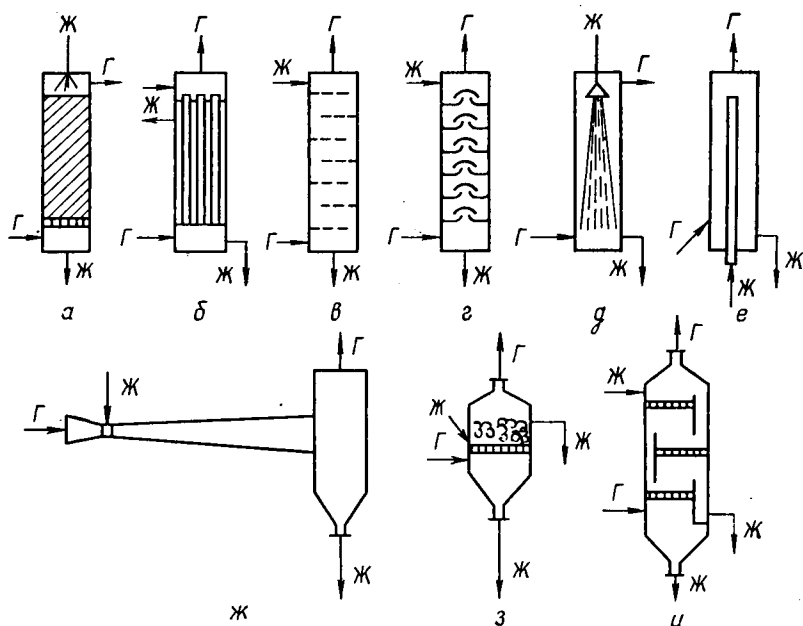


Рис. 4.7. Типы реакторов для гетерогенных процессов с участием газовых и жидких реагентов (Г—Ж):

а, б — колонные пленочные (а — с насадкой, б — трубчатый); в, г — колонные барботажные (в — с ситчатыми тарелками, г — с колпачковыми тарелками); д, е — колонные реакторы с разбрызгиванием жидкости (д — полый, е — циклонный); ж — реактор с распылением жидкости; з, и — пенные реакторы; Г — газ; Ж — жидкость

увеличивают: а) развитием межфазной поверхности; б) турбулизацией и интенсивным перемешиванием газа и жидкости для повышения коэффициента массопередачи; в) понижением температуры для увеличения движущей силы процесса Δp или Δc (снижения p^* для c^*); г) повышением начальной концентрации поглощаемого компонента в газе p_r или общего давления P .

Реакторы для гетерогенных превращений в системе Г—Ж. Такие реакторы являются типовой химической аппаратурой, в которой на химических заводах осуществляют как физические процессы и операции (испарение, дистилляцию и ректификацию, промывку газов, теплообмен), так и хемосорбционные процессы (в производстве минеральных кислот, соды, органических веществ). Основные типы реакторов для взаимодействий между жидкостями и газами показаны на рис. 4.7. Реакторы типа а—б работают при режиме, близком к идеальному вытеснению, в—е — при режиме вытеснения по газу и смещения по жидкости, а ж—и — при режиме, близком к полному смешению. Фактически все эти реакторы работают при промежуточных режимах, в той или иной мере приближающихся к идеальным моделям перемешивания.

Конструктивное оформление реакторов для осуществления газожидкостных процессов (Г—Ж) зависит от принятого метода развития поверхности контакта газовой и жидкой фаз, т. е. приемом увеличения поверхности жидкой фазы.

Насадочная колонна (башня с насадкой) является пленочным реактором (рис. 4.8). Жидкость распределяется по поверхности насадочных тел тонкой пленкой и стекает вниз противотоком взаимодействующему с ней газу. Иногда применяется прямоток.

Реактор состоит из колонны, колосниковой решетки, поддерживающей насадку, насадки и оросительного устройства. Насадка должна иметь большую удельную поверхность, большой свободный объем, быть легкой, механически прочной и дешевой. Кроме того, насадка должна оказывать минимальное сопротивление потоку газа и хорошо смачиваться жидкостью. Применяется насадка различной формы: кольца из стали или керамики с равными размерами высоты внешнего диаметра ($h \times d = 100 \times 100$ или 50×50 или 25×25 мм). Для интенсификации работы реактора увеличивают скорости потоков газа и жидкости.

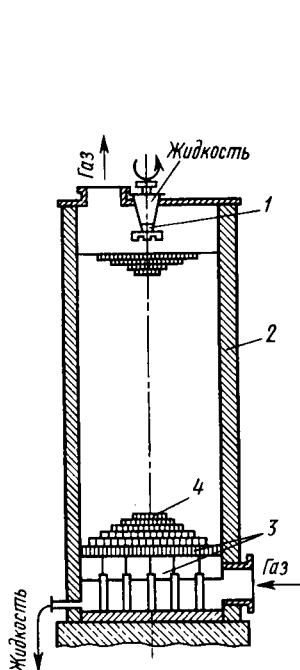


Рис. 4.8. Башня с насадкой:
1 — корпус; 2 — разбрызгиватель жидкости; 3 — колосниковая решетка; 4 — насадка (кольца)

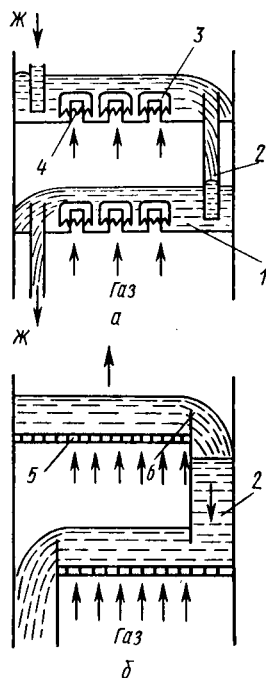


Рис. 4.9. Схема устройства барботажного реактора с внутренними переливами (а) и ситчатыми тарелками (б):
1 — колпачковая тарелка; 2 — переливная труба; 3 — колпачок; 4 — патрубок для газа; 5 — ситчатая тарелка (решетка); 6 — сливной порог

Насадочные колонны — наиболее распространенные реакторы для абсорбционно-десорбционных процессов, их широко применяют в производстве серной кислоты, азотной кислоты, при переработке коксового газа, в ряде производств органического синтеза и т. п.

Барботажный реактор (рис. 4.9) может иметь от одной до нескольких десятков колпачковых или ситчатых тарелок в зависимости от характера процесса Г—Ж, от заданного КПД реактора и требуемой селективности. На каждой тарелке происходит диспергирование газа в объеме жидкости путем барботажа, т. е. пропускания пузырьков газа через слой жидкости, протекающей по тарелке. На каждой тарелке фазы взаимодействуют по принципу перекрестного тока, но по высоте колонны соблюдается принцип противотока. Барботажные реакторы тоже широко применяются в химической технологии — при концентрировании кислот в производстве соды, при переработке нефти, для процессов дистилляции и ректификации, в технологии органических веществ. Эти реакторы конструктивно более сложны, чем колонны с насадкой, их эксплуатация связана с большими затратами, но они обеспечивают более

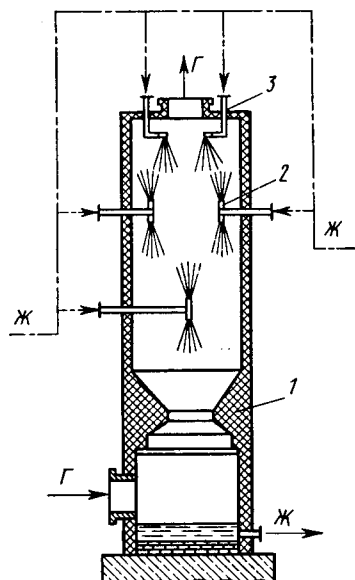


Рис. 4.10. Полая башня с разбрызгиванием жидкости:
1 — корпус; 2 — двойной распылитель жидкости; 3 — одинарный распылитель жидкости

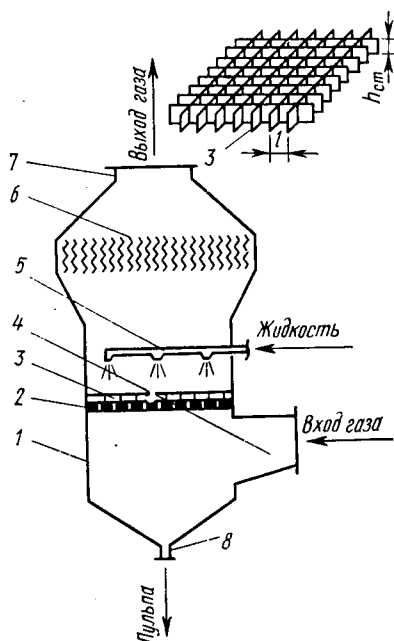


Рис. 4.11. Пенный аппарат:
1 — корпус; 2 — решетка; 3 — стабилизатор пены; 4 — вход газа; 5 — подача жидкости; 6 — брызгоуловитель; 7 — выход газа; 8 — выход пульпы

высокие расходы жидкости и газа, работают более интенсивно, обеспечивают возможность тонкого разделения жидких смесей.

Полая башня с разбрызгиванием жидкости представлена на рис. 4.10. В реакторах такого типа (а также в полых камерах с разбрызгиванием жидкости) развитие поверхности жидкой фазы происходит ее диспергированием, т. е. разбрызгиванием, распылением пневматическим или механическим путем в объеме или потоке газа. Полый колонный реактор с разбрызгиванием жидкости применяется, например, в производстве серной кислоты.

Пенные аппараты (рис. 4.11) по интенсивности работы значительно превосходят барботажные при меньшем расходе энергии. В пенных аппаратах поток газа проходит снизу вверх через решетку с такой скоростью, при которой силы трения газа о жидкость уравнивают ее массу. В результате образуется взвешенный слой подвижной пены в виде быстро движущихся пленок, капель, струй жидкости, тесно перемешанных с пузырьками и струйками газа. Скорость газа в сечении аппарата может составлять от 1 до 4,5 м/с (в 2—4 раза больше, чем в барботажных аппаратах). При более высоких скоростях газа взвешенный слой пены разрушается и уносится с газом в виде потока взвеси капель. При скорости газа менее чем 1 м/с жидкость протекает через решетку и работа аппарата нарушается. Стабилизатор пены представляет собой решетку из вертикально расположенных перекрещивающихся пластин. Он обеспечивает равномерную высоту пены и равномерную скорость газа по сечению аппарата. Применяют также аппараты без стабилизаторов пены и с переливами жидкости, по конструкции сходные с барботажными (см. рис. 4.9).

Для абсорбционно-десорбционных процессов применяют главным образом многополочные пенные реакторы с переливными трубами, а иногда без переливных устройств; в последнем случае вся поступающая жидкость постепенно протекает через отверстие решетки с верхней полки на следующую нижнюю навстречу газу, образуя при взаимодействии с ним на каждой полке слой пены. Число полок определяется заданными КПД и селективностью процесса.

4.4. ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ТВЕРДОЕ (Г — Т)

Некаталитические процессы в системе Г—Т широко применяются в химической промышленности. К ним относятся адсорбция и десорбция газов на твердых сорбентах, возгонка и конденсация паров твердых веществ, пиролиз твердого топлива, различные виды обжига твердых материалов. Наиболее характерны для системы Г—Т обжиг твердых материалов и адсорбционные процессы.

Обжиг — это высокотемпературная обработка зернистых твердых материалов с целью получения твердых и газообразных про-

дуктов, а также для придания твердым материалам механической прочности (технология силикатов). При обжиге могут идти разнообразные физико-химические процессы — пиролиз, возгонка, диссоциация, кальцинация и др. — в сочетании с химическими реакциями в твердой фазе, между газообразными и твердыми реагентами, а также в газовой фазе. В процессе обжига происходит частичное расплавление твердых веществ с образованием жидкой фазы, которая взаимодействует с другими фазами. Одно из основных превращений при обжиге — это термическая диссоциация твердых веществ.

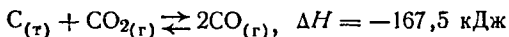
Адсорбция — это процесс поглощения газов поверхностью твердых сорбентов. Адсорбция газов применяется для улавливания ценных летучих растворителей. Последующей десорбцией (отдувкой) адсорбированных растворителей производят их регенерацию (рекуперацию). Адсорбция применяется для очистки воздуха от токсичных газов и паров, для разделения сложных газовых смесей на компоненты и т. д. Адсорбция и десорбция играют видную роль в гетерогенном катализе, так как являются стадиями каталитического превращения вещества. Адсорбционные процессы происходят только на поверхности твердого сорбента.

Равновесие адсорбционных процессов характеризуется законом распределения газового компонента между газом и твердой поверхностью. Адсорбционное равновесие выражается уравнением изотермы адсорбции, которое в форме изотермы Лэнгмюра записывается так:

$$m = \frac{m_{\max} A p_i^*}{1 + A p_i^*}, \quad (4.44)$$

где m — количество вещества, поглощенное массовой (или объемной) единицей сорбента; A — константа, зависящая от свойств сорбента и поглощаемого вещества; $m_{\max}$ — емкость моно слоя (максимальная адсорбция при покрытии всех активных центров); p_i^* — равновесное парциальное давление адсорбируемого i -го газа.

Для взаимодействий твердых и газообразных реагентов, сопровождаемых обратимой химической реакцией, равновесные концентрации и равновесный выход продукта x_p рассчитываются с помощью константы равновесия, которую выражают через равновесные концентрации только газообразных реагентов и продуктов реакции, так как давление насыщенных паров твердых веществ мало и стабильно. Если реакция идет без изменения числа молей газа, то равновесие зависит только от температуры и не зависит от давления. Равновесие реакций в системе Г—Т, идущих с изменением числа молей газа, зависит от температуры и от давления. Например, при восстановлении CO_2 (в газогенераторах и доменных печах) по реакции



выход СО увеличивается с повышением температуры и понижением давления. Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}^*)^2}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Так как $x_p = \frac{p_{\text{CO}}}{P}$ и $1 - x_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P}$, то

$$K_p = \frac{x_p^2 P^2}{(1 - x_p) P} = \frac{x_p^2 P}{1 - x_p}. \quad (4.45)$$

Для большинства высокотемпературных процессов обжига и газификации твердых веществ равновесие практически полностью сдвинуто в сторону конечных продуктов и поэтому рассматриваются только кинетические закономерности.

Влияние механизма гетерогенного процесса на скорость. При изучении скорости процессов, протекающих в системе Г—Т, в частности кинетики обжига твердых материалов, часто принимают за основу модель сферической частицы с непрореагировавшим ядром. Согласно этой модели химическая реакция сперва происходит на поверхности твердой частицы, а затем постепенно проникает в глубь частицы с образованием слоя твердых, пористых продуктов реакции («золы»). Элементарные стадии процесса следующие: 1) диффузия газообразного реагента из потока газа к твердой поверхности; 2) внутренняя диффузия газообразного реагента через слой «золы»; 3) химическая реакция на поверхности твердого реагента; 4) диффузия газообразных продуктов реакции через слой «золы»; 5) внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока. Общее кинетическое уравнение для данной модели взаимодействия твердых и газообразных реагентов имеет вид

$$u = kF\Delta c = \frac{1}{1/k_r + 1/k_s + 1/k_t} F\Delta c, \quad (4.46)$$

где u — средняя скорость процесса за время τ , необходимое для продвижения реакции до центра частицы; k_r — коэффициент массопередачи ($1/k_r$ — сопротивление газовой пограничной пленки); k_t — константа скорости химической реакции, отнесенная к единице твердой поверхности; $1/k_s = r_q/2D$ — сопротивление слоя твердых продуктов реакции при его средней толщине, равной $r_q/2$; r_q — радиус частицы; D — коэффициент внутренней диффузии газа (в порах частицы); Δc — движущая сила процесса, эквивалентная концентрации газообразного реагента в газовой фазе; $\Delta c = c_r$.

На рис. 4.12 представлено изменение концентрации газообразного реагента $A(c_r)$ при реакции $A_{(r)} + bB_{(T)} \rightarrow \text{Продукты}$ для модели сферической частицы с непрореагировавшим ядром. Поскольку все элементарные стадии взаимодействия Г—Т идут последовательно,

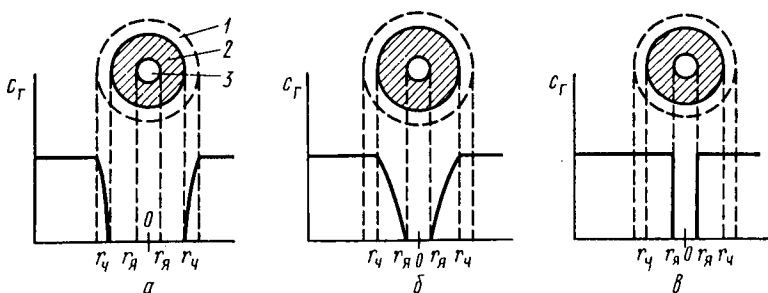


Рис. 4.12. Изменение концентрации газообразного реагента c_r в ходе взаимодействия со сферической твердой частицей: 1 — газовая ламинарная пленка; 2 — слой продуктов реакции; 3 — непрореагировавшее ядро. Лимитирующие стадии: а — внешняя диффузия; б — внутренняя диффузия; в — химическая реакция

общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

Лимитирующая стадия — внешняя диффузия через газовую пограничную пленку (рис. 4.12, а). Скорость процесса выражается уравнением

$$u = -\frac{1}{F_{\text{ч}}} \frac{dG_A}{d\tau} = -\frac{1}{F_{\text{ч}}} \frac{dG_B}{b d\tau} = k_r c_r, \quad (4.47)$$

где G_A и G_B — количества реагентов, кмоль или кг; b — число молей газа, реагирующее с 1 моль (или 1 кг) твердого вещества.

Начальная поверхность твердой частицы $F_{\text{ч}}$ сферична, т. е. $F_{\text{ч}} = 4\pi r_{\text{ч}}^2$, и, следовательно,

$$u = -\frac{1}{4\pi r_{\text{ч}}^2} \frac{dG_B}{b d\tau} = k_r c_r, \quad (4.48)$$

где $G_B = \rho_T v$; ρ_T — плотность частицы; v — ее объем.

Количество прореагировавших веществ А и В эквивалентно уменьшению объема или радиуса непрореагировавшего ядра частицы, т. е.

$$-dG_B = -b dG_A = \rho_T dv = \rho_T d\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{я}}^3\right) = 4\pi r_{\text{я}}^2 \rho_T dr_{\text{я}}, \quad (4.49)$$

где $r_{\text{я}}$ — радиус непрореагировавшего ядра.

Из уравнений (4.47) и (4.48) получаем

$$-\frac{1}{F_{\text{ч}}} \frac{dG_B}{d\tau} = \frac{\rho_T r_{\text{я}}^2}{r_{\text{ч}}^2} \frac{dr_{\text{я}}}{d\tau} = b k_r c_r. \quad (4.50)$$

Пресбразуюя и интегрируя (4.50), можно получить уравнение, характеризующее изменение массы непрореагировавшего ядра во времени

$$-\frac{\rho_r}{r_q^2} \int_{r_q}^{r_{я}} r_{я} dr_{я} = bk_r c_r \int_0^{\tau} d\tau, \quad (4.51)$$

откуда определяется время, за которое радиус частицы изменяется от r_q до $r_{я}$:

$$\tau = \frac{\rho_r r_q}{3bk_r c_r} \left[1 + \left(\frac{r_{я}}{r_q} \right)^3 \right]. \quad (4.52)$$

При полном превращении твердой частицы за время τ' , т. е. при $\tau_{я} = 0$,

$$\tau' = \frac{\rho_r r_q}{3bk_r c_r}. \quad (4.53)$$

Отношение

$$\frac{\tau}{\tau'} = 1 - \left(\frac{r_{я}}{r_q} \right)^3 = x_{\tau} \quad (4.54)$$

характеризует степень превращения твердой частицы x_{τ} .

Аналогичным путем можно получить уравнение, характеризующее время и степень превращения твердого вещества для других лимитирующих стадий.

Лимитирующая стадия — внутренняя диффузия газового реагента через слой продуктов реакции (рис. 4.12, б). Скорость диффузии реагента А через слой продуктов реакции в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$u = -\frac{dc_A}{d\tau} = 4\pi r_l^2 D \frac{dc_r}{dr_l}, \quad (4.55)$$

где r_l — радиус непрореагировавшего ядра в момент времени τ . Для данного момента времени поверхность ядра $F_l = 4\pi r_l^2$ постоянна. Интегрируя (4.55) по толщине слоя продуктов реакции, получаем

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \int_{r_q}^{r_{я}} \frac{dr_l}{r_l^2} = 4\pi D \int_{c_r}^0 dc_r \quad (4.56)$$

или

$$-\frac{dG_A}{d\tau} \left(\frac{1}{r_{я}} - \frac{1}{r_q} \right) = 4\pi D c_r. \quad (4.57)$$

Фактически размер непрореагировавшего ядра изменяется во времени. Для получения расчетного уравнения подставляем, как и в предыдущем случае, в уравнение (4.57) значение dG_A из (4.49). Тогда уравнение (4.57) принимает вид

$$-\rho_r \int_{r_q}^{r_{я}} \left(\frac{1}{r_{я}} - \frac{1}{r_q} \right) r_{я}^2 dr_{я} = b D c_r \int_0^{\tau} d\tau \quad (4.58)$$

или

$$\tau = \frac{\rho_{\tau} r_{\text{ч}}^2}{6bDc_r} \left[1 - 3 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^3 \right]. \quad (4.59)$$

Для полностью прореагировавшей частицы при $r_{\text{я}}=0$

$$\tau' = \frac{\rho_{\tau} r_{\text{ч}}^2}{6bDc_r}. \quad (4.60)$$

Из уравнений (4.59) и (4.60) следует

$$\frac{\tau}{\tau'} = 1 - 3 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^3. \quad (4.61)$$

Переходя к степени превращения твердого вещества, получим

$$\tau/\tau' = 1 - 3(1 - x_{\tau})^{2/3} + 2(1 - x_{\tau}). \quad (4.62)$$

Лимитирующая стадия — химическая реакция (рис. 4.12, в). Для приведенной ранее реакции первого порядка скорость ее, найденная по газообразному веществу А, описывается уравнением

$$u = u_r = -\frac{1}{F_{\text{я}}} \frac{dG_{\text{А}}}{d\tau} = -\frac{1}{F_{\text{я}}} \frac{dG_{\text{В}}}{b d\tau} = -\frac{1}{4\pi r_{\text{я}}^2} \frac{dG_{\text{А}}}{d\tau} = \frac{1}{4\pi r_{\text{я}}^2} \frac{dG_{\text{В}}}{b d\tau} = kc_r, \quad (4.63)$$

где u_r — скорость химической реакции; k — константа скорости химической реакции.

Подставляя в уравнение (4.63) значение $dG_{\text{В}}$ из (4.49), имеем

$$-\frac{\rho_{\tau} 4\pi r_{\text{я}}^2}{4\pi r_{\text{я}}^2} \frac{dr_{\text{я}}}{d\tau} = -\rho_{\tau} \frac{dr_{\text{я}}}{d\tau} = bkc_r. \quad (4.64)$$

Интегрируя (4.64) в пределах $r_{\text{я}}—r_{\text{ч}}$, находим время взаимодействия реагентов

$$\tau = \frac{\rho_{\tau}}{bkc_r} (r_{\text{ч}} - r_{\text{я}}). \quad (4.65)$$

Время, необходимое для полного превращения частицы,

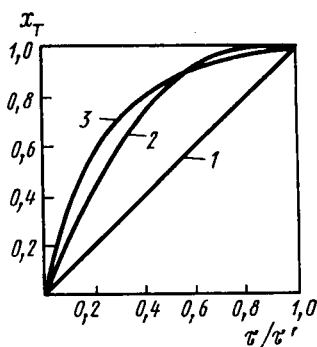
$$\tau' = \frac{\rho_{\tau} r_{\text{ч}}}{bkc_r}. \quad (4.66)$$

Комбинируя (4.65) и (4.66), получим выражение, связывающее время полного превращения частицы со степенью превращения:

$$\frac{\tau}{\tau'} = 1 - \frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} = 1 - (1 - x_{\tau})^{1/3}. \quad (4.67)$$

Рис. 4.13. Зависимость степени превращения x_τ от относительного времени контакта (текущее время τ отнесено ко времени полного превращения частицы τ'):

лимитирующие стадии: 1 — внешняя диффузия; 2 — внутренней диффузия; 3 — химическая реакция



Лимитирующую стадию процесса можно определить экспериментально, находя зависимость x_τ (или ω) от времени контакта, размеров частицы или температуры. На рис. 4.13 представлена теоретическая зависимость степени превращения от относительного времени контакта τ/τ' для частиц данного размера.

Сравнение кривых, построенных по опытным данным с теоретическими кривыми, изображенными на рис. 4.13, отвечающими уравнениям (4.54), (4.61) и (4.67), позволяет определить лимитирующую стадию процесса.

Для частиц различных размеров можно установить лимитирующую стадию с помощью уравнений (4.53), (4.60) и (4.66). Из этих уравнений можно получить соотношения, отвечающие времени превращения частиц радиусом r_{q_1} и r_{q_2} соответственно τ_1 , τ_2 , τ_1' и τ_2' . Полученные соотношения характеризуют соответствующие лимитирующие стадии.

Внешняя диффузия

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_2'}{\tau_1'} = \left(\frac{r_{q_1}}{r_{q_2}} \right)^{1,2-2}. \quad (4.68)$$

Внутренняя диффузия

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_2'}{\tau_1'} = \left(\frac{r_{q_1}}{r_{q_2}} \right)^2. \quad (4.69)$$

Химическая реакция первого порядка

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_2'}{\tau_1'} = \frac{r_{q_1}}{r_{q_2}}. \quad (4.70)$$

При изменении гидродинамического режима и температуры процесс может переходить из одной области в другую, что также позволяет определить лимитирующую стадию процесса (см. рис. 4.4).

Рассмотренная кинетическая модель с непрореагировавшим ядром применима в аналогичных условиях и для системы Ж—Т.

Основные типы реакторов для процессов в системе Г—Т. Эти реакторы показаны на рис. 4.14. Некоторые производственные высокотемпературные процессы проводятся в автоклавах, контактных аппаратах, котлах, выпарных аппаратах и т. п. Большинство нека-

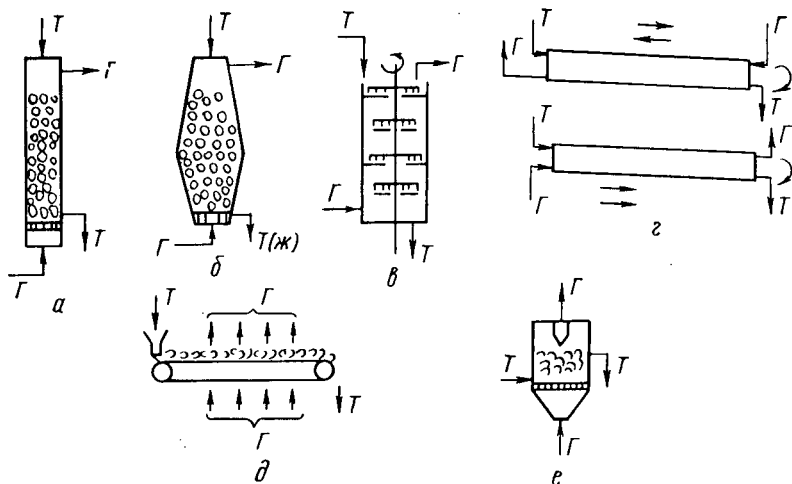


Рис. 4.14. Типы реакторов для процессов с участием газовых и твердых реагентов (Г—Т) для политермического (а—д) и изотермического (е) режимов:

а — противоточный (загрузка и выгрузка твердых материалов систематическими порциями); б — противоточный, с движущейся твердой фазой, идеального вытеснения; в — полочный с механической мешалкой, идеального вытеснения по газу; г — барабанный с вращающимся корпусом, идеального вытеснения по газу; д — с механическим перемешиванием (транспортным) слоя, идеального вытеснения по газу, перекрестный ток; е — со взвешенным слоем, перекрестный ток

талитических процессов между твердыми и газообразными веществами основано на химических реакциях и осуществляется при высоких температурах. Химические реакторы, применяемые для таких процессов, имеют общие характерные особенности и называются печами.

Промышленной печью называется аппарат, в котором за счет горения топлива и других химических превращений или применения электрической энергии вырабатывается теплота, используемая для тепловой обработки различных веществ, которые при этом претерпевают ряд физических и химических превращений.

Законы теплопередачи аналогичны массопередаче. Общее уравнение теплопередачи в печах прямого нагрева, т. е. при непосредственном соприкосновении горячих газов с нагреваемым материалом, имеет вид

$$Q = \alpha F \Delta T, \quad (4.71)$$

где Q — количество теплоты, переданной за единицу времени; α — коэффициент теплоотдачи; F — теплопередающая поверхность; ΔT — движущая сила процесса (средняя разность температур между теплоносителем и нагреваемым объектом).

Из уравнения (4.71) видно, что для интенсификации тепловых процессов следует увеличивать: 1) движущую силу теплопередачи

ΔT путем повышения температуры теплоносителя и применения противоточного движения теплоносителя и нагреваемого материала; 2) теплообменную поверхность F измельчением нагреваемого материала, энергичным перемешиванием его в потоке теплоносителя, в частности во взвешенном слое, и т. п.; 3) коэффициент теплоотдачи α за счет турбулизации потоков теплоносителя и нагреваемого объекта. Уравнение теплопередачи при нагреве через стенку имеет вид

$$Q = k_{\tau} F \Delta T, \quad (4.72)$$

где k_{τ} — общий коэффициент теплопередачи, который равен

$$k_{\tau} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (4.73)$$

где α_1 — частный коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке аппарата; α_2 — частный коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к нагреваемому объекту; $\sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}$ — сумма термических сопротивлений, в которой δ_i — толщина стенки; λ_i — теплопроводность стенки. Величина i может быть равной единице — теплопередача через однослойную стенку; или больше единицы — теплопередача через стенку, покрытую, например, слоем накипи или химически стойким покрытием, и т. п.

Приемы увеличения Q для печей с нагревом через стенку аналогичны рассмотренным. Однако поверхность теплообмена увеличивают другими способами, а именно при помощи изогнутых и ребристых греющих поверхностей, конусообразных колец, насадок и т. п. При проектировании печей или других аппаратов, в которых химическое превращение обеспечивается теплообменом, основную задачу составляет определение коэффициентов теплопередачи k_{τ} (или частных коэффициентов теплоотдачи α_1 и α_2). Определение этих величин, как правило, осуществляется методами моделирования (математического или физического) с постановкой специального эксперимента. Величины k_{τ} и α зависят от многих гидродинамических и конструктивных параметров процесса.

В условиях конвективного теплообмена при интенсивном движении компонентов значение α (а следовательно, и k_{τ}) определяется по эмпирическому критериальному уравнению

$$Nu_{\tau} = A Re^n Pr^m \Gamma^r, \quad (4.74)$$

где $Nu_{\tau} = \alpha l / \lambda$ — тепловой критерий Нуссельта, в котором α — коэффициент теплоотдачи; l — характеристический линейный размер; λ — коэффициент теплопроводности; $Re = \omega l / \nu$ — критерий Рейнольдса; $Pr = \nu c_p \rho / \lambda$ — тепловой критерий Прандтля; ω — скорость потока; ν — кинематический коэффициент вязкости; c_p — теплоем-

кость при постоянном давлении; ρ — плотность газа или жидкости. При конструировании современных промышленных печей стремятся выполнять следующие условия: 1) обеспечить наиболее интенсивную передачу теплоты от источника к нагреваемому материалу, изделие или реакционной смеси; 2) получить наиболее высокий коэффициент использования теплоты; 3) иметь максимальный выход продукта при высоком качестве; 4) добиваться простоты и надежности конструкции с максимальной механизацией операций и автоматизацией режима.

Промышленные печи классифицируют по отраслям производства, по технологическому назначению, источнику тепловой энергии, способу нагрева, способу загрузки сырья и т. п.

В общей химической технологии рассматриваются печи, предназначенные для осуществления различных химико-технологических процессов. С этой точки зрения наиболее удобно относить печи к тому или иному типу по принципу их устройства и работы. Примерная классификация печей по этому принципу приведена в табл. 4.1.

Некоторые типовые печи. Некоторые печи из приведенной классификации (полочные, кипящего слоя, трубчатые) будут рассматриваться при изучении отдельных производств. Наиболее распространены шахтные, барабанные вращающиеся, ваннные и электрические печи.

Шахтные печи представляют собой топливные печи прямого нагрева с выделением теплоты в самом нагреваемом материале за счет окисления твердого топлива, входящего в состав сырьевой смеси (шихты). Шихта образует в печи фильтрующий слой и движется противотоком дутью — газам, реагирующим с шихтой на поверхности и в порах кусков. Обе фазы находятся при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Типичным представителем шахтных печей служит доменная печь. Доменные печи (рис. 4.15) состоят из следующих основных частей: засыпного аппарата, колошника, шахты, распара, заплечиков, горна, фурм и лещади. При помощи засыпного аппарата шихту загружают в колошник каждые 10—15 мин. Из колошника через газоотводы отводят газ. Сырьевая шихта движется вниз по шахте, имеющей вид усеченного конуса, подогревается, после чего происходят процессы восстановления железа. В горн через фурмы вдувают горячий воздух для горения топлива. В области фурм температура достигает 1600—1800°C. Восстановленное в области распара (900°C) и заплечиков (1000°C) металлическое железо проходит зону высоких температур, плавится, насыщается углеродом и стекает в горн в виде чугуна. Шлак и чугун периодически выводятся из печи через летки. Стальной кожух доменной печи футеруется огнеупорным шамотным кирпичом. Огнеупорная футеровка охлаждается специальными холодильниками. Производительность доменных печей повышается увеличением их рабочего объема. Современ-

Таблица 4.1. Классификация промышленных печей по принципу их устройства и работы*

Типы печей	Название печей	Для каких процессов применяются
I. Шахтные	1. Доменная 2. Печи цветной металлургии 3. Известковая 4. Газогенератор	Выплавка чугуна Выплавка меди, свинца, никеля Разложение карбонатов Газификация твердого топлива
II. Полочные	Механическая	Обжиг колчедана, руд цветных металлов и солей
III. С распылением твердого материала	1. Печь пылевидного обжига 2. Сушило	Обжиг колчедана и руд цветных металлов Сушка материалов
IV. Взвешенного (кипящего) слоя	1. Обжиговая 2. Регенератор 3. Газогенератор 4. Печь крекинга 5. Сушило	Обжиг колчедана, руд цветных металлов, известняка Выжигание углерода с поверхности катализатора Газификация и пиролиз твердого топлива Разложение тяжелых нефтяных фракций Сушка зернистых материалов и паст
V. Барабанные вращающиеся	1. Цементная 2. Спекания 3. Кальцинации 4. Обжиговая 5. Сушило	Производство цементного клинкера Производство глинозема Обезвоживание глинозема, разложение гидрокарбоната натрия Обжиг колчедана, глины, доломита, восстановление сульфатов и т. п. Сушка различных материалов
VI. Туннельные	1. Обжиговая 2. Пиролиза 3. Плавильная 4. Сушило	Обжиг огнеупоров и керамики Пиролиз древесины, сланца Плавка серной руды Сушка огнеупорных и керамических изделий
VII. Камерные	1. Обжиговая 2. Отжиговая 3. Кольцевая 4. Коксования 5. Сушило	Обжиг керамики Отжиг стекла Обжиг огнеупоров, строительного кирпича и др. Коксование твердого топлива Сушка огнеупоров и керамики

Типы печей	Название печей	Для каких процессов применяются
VIII. Ванные	1. Отражательная 2. Конвертор 3. Тигельная 4. Горшковая	Выплавка стали, цветных металлов, стекла Выплавка и переплавка стали и цветных металлов Переплавка чугуна, термическая обработка металлов Плавка стекла, едкого натра
IX. Трубчатые	Пиролиза	Перегонка нефти и нефтепродуктов. Крекинг нефти, нефтепродуктов и каменноугольной смолы Пиролиз углеводородов в различных производствах
X. Электрические	1. Дуговая 2. Сопротивления 3. Комбинированная 4. Индукционная	Плавка и рафинирование цветных металлов, стали Электрокрекинг метана Получение карбидов, кварцевого стекла, графита, сероуглерода и т. п. Получение карбидов, фосфора. Электролиз расплавов Получение электрокорунда, плавленых огнеупоров Переплавка металлов и сплавов, варка кварцевого стекла
XI Циклонные	1. Сжигания 2. Обжиговые	Сжигание твердого топлива Обжиг колчедана, руд цветных металлов

* В табл. 4.1 приведены современные названия наиболее часто применяемых промышленных печей.

ные доменные печи имеют объем до 5000 м³ и обеспечивают выплавку стали до 4 млн т в год.

Барабанная вращающаяся печь представляет собой стальной барабан, футерованный огнеупорным кирпичом и установленный на опорных роликах под небольшим уклоном к горизонтали. Барабан вращается вокруг своей оси со скоростью 0,5—2,0 об/мин при помощи венцовой шестерни и привода от электромотора. При вращении происходит развитие реакционной поверхности и перемешивание твердых и газообразных реагентов; твердые материалы пересыпаются в потоке газа.

Барабанные печи чаще всего представляют собой агрегаты прямого нагрева, т. е. обогреваемые главным образом непосредственным соприкосновением обжигаемого материала с факелом и раскаленными топочными газами. Барабанные вращающиеся печи отли-

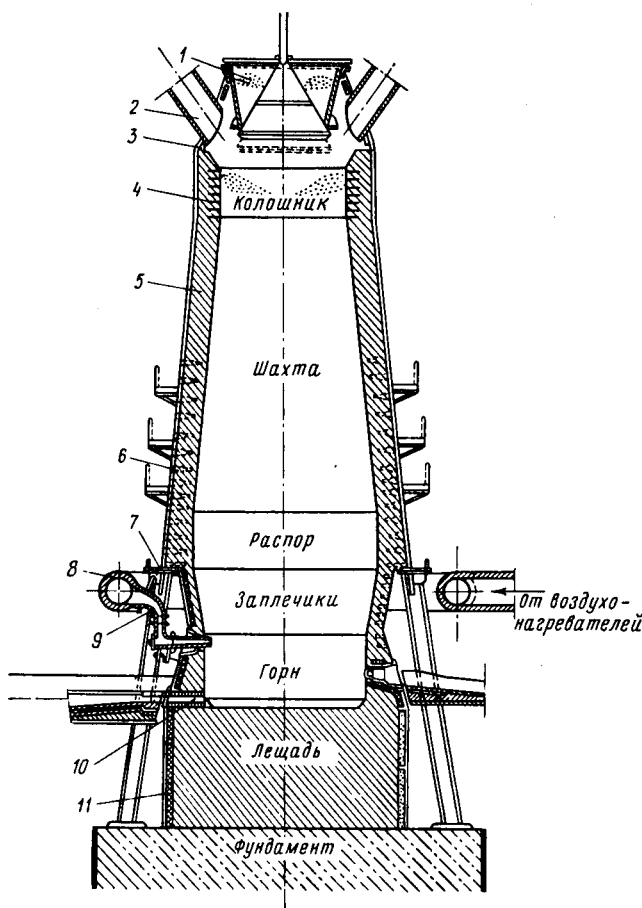


Рис. 4.15. Доменная печь:

1 — засыпной аппарат; 2 — газоотводы; 3 — стальной кожух; 4, 5 — футеровка; 6 — холодильники; 7 — опорное кольцо; 8 — кольцевой воздухопровод; 9 — летка для чугуна; 10 — летка для шлака; 11 — фуэрменный рукав

чаются большими размерами (длина до 200 м, диаметр до 5 м), высокой производительностью, простотой устройства и обслуживания, устойчивостью в работе. По этим причинам барабанные печи широко распространены и служат типовыми печами и сушилками, применяемыми в производстве цемента и других силикатных материалов, глинозема, соды, щелочей, солей и многих других. На рис. 4.16 изображена барабанная вращающаяся печь для производства цементного клинкера. Исходная шихта (сырьевая смесь) загружается в верхнюю часть печи и движется противотоком топочным газам, образующимся при сжигании газообразного, жидкого или пылевидного топлива, подаваемого в нижнюю часть печи. Сырьевая смесь

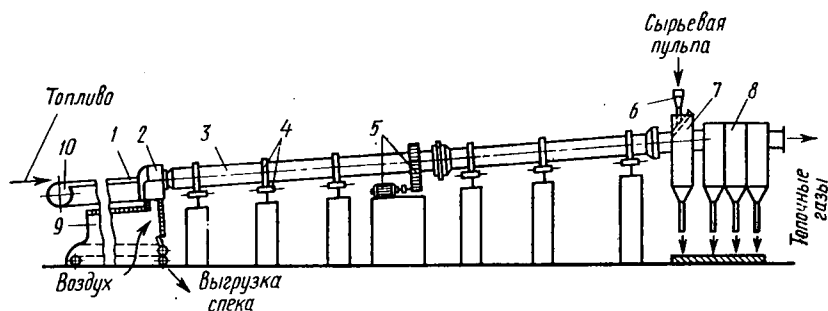


Рис. 4.16. Барабанная вращающаяся печь:

1 — горелка; 2 — головка печи; 3 — барабан; 4 — бандаж и опорные ролики; 5 — привод печи; 6 — питатель; 7 — пылесадительная камера; 8 — электрофильтр; 9 — колосниковые холодильники спека; 10 — вентилятор для подачи топлива

проходит в печи зоны сушки, кальцинации ($900\text{--}1200^\circ\text{C}$), спекания ($1300\text{--}1450^\circ\text{C}$) и охлаждения. Спекшийся материал (клинкер) выгружается в нижнем конце — головке печи.

По такому же принципу работают барабанные печи в других производствах. Некоторые из них (например, печь кальцинации соды) могут работать по принципу прямотока.

Туннельная (канальная) печь (рис. 4.17) представляет собой канал длиной до 200 м, выложенный из огнеупорного кирпича. Внутри канала по рельсам движутся вагонетки с обжигаемым материалом или изделиями навстречу потоку топочных газов (зоны подогрева и обжига), а затем потоку воздуха (зона охлаждения). Это топливные печи прямого нагрева — в зоне обжига сгорает природный газ или мазут. Туннельные печи широко применяют для обжига огнеупоров и других керамических изделий.

В а н н ы м и называются печи, в которых твердый материал плавится и подвергается дальнейшей термической и химической переработке в жидком состоянии. Это топливные печи прямого нагрева; теплота передается нагреваемому материалу конвекцией от горения газов и лученспусканием от факела горения топлива, раскаленных стен и свода печи.

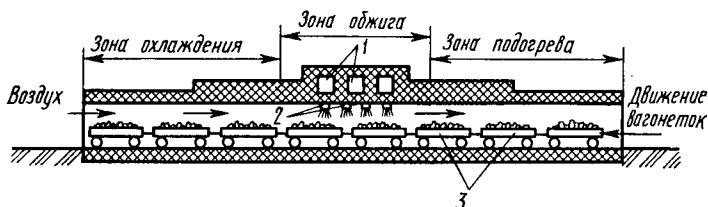


Рис. 4.17. Туннельная печь (продольный разрез):

1 — каналы для подачи воздуха; 2 — горелки; 3 — вагонетки с обжигаемым материалом

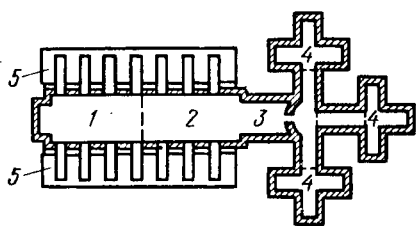


Рис. 4.18. Схема стекловаренной печи (вид сверху):

1 — зона варки; 2 — зона осветления; 3 — зона охлаждения; 4 — зоны выработки стекла; 5 — дымовые каналы

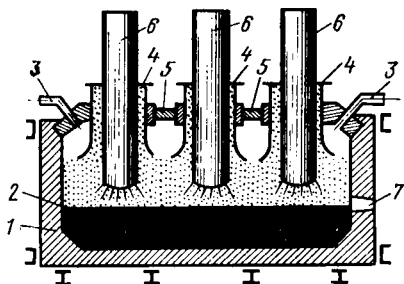


Рис. 4.19. Дуговая печь прямого нагрева для производства карбида кальция:

1 — корпус печи; 2 — угольные блоки; 3 — патрубок отвода газов; 4 — отверстия для подачи шихты; 5 — свод печи; 6 — электроды; 7 — летка для расплавленного карбида

Ванные печи широко применяют в производстве сталей, цветных металлов, в стекловарении. В наиболее распространенных ваннах отражательных печах теплопередача осуществляется «отражением» теплоты от факела горящего топлива и нагретого свода к нагреваемому материалу. Примером таких печей может служить стекловаренная печь (рис. 4.18).

Электрические печи подразделяют на печи сопротивления, дуговые, комбинированные и индукционные.

В печах сопротивления проводником тока, обладающим большим сопротивлением, может служить или обжигаемый материал (прямой нагрев), или специальные проводники (косвенный нагрев). В дуговых печах нагрев материала осуществляется за счет теплоты дуги, которая образуется или между электродом и нагреваемым материалом (прямой нагрев), или между двумя электродами (косвенный нагрев). Комбинированные печи работают на сочетании обоих принципов, т. е. с использованием дуги и сопротивления материала. Так, например, электродуговая печь прямого нагрева для производства карбида кальция (рис. 4.19) представляет собой металлический корпус, выложенный огнеупорным кирпичом. В свод печи вставлены электроды. Нижний под печи, имеющий уклон к месту выгрузки карбида, выложен угольными блоками. Около электродов расположены отверстия для подачи шихты. Реакционные газы отводятся через патрубки, а расплав карбида — через летку. Мощность современных карбидных печей достигает 40 тыс. кВт.

4.5. ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДОЕ — ЖИДКОСТЬ (Т — Ж)

Многие химические производства основаны на процессах с участием твердых и жидких реагентов — адсорбция и десорбция твердыми поглотителями растворенных веществ, растворение и кристаллиза-

ция из растворов, плавление и кристаллизация из расплавов, полимеризация жидких мономеров в твердые полимеры, диспергирование твердых тел в жидкости и многие другие.

Адсорбцией на активированном угле, силикагеле, цеолитах и других адсорбентах извлекают металлы из растворов, очищают смазочные масла и другие нефтепродукты, осветляют технические растворы, выделяют иод из буровых вод. Большое значение как сорбенты имеют высокомолекулярные ионообменные смолы, при помощи которых ведут такие крупномасштабные операции, как умягчение воды, извлечение урана из растворов и пульп, очистку от примесей формалина, спиртов, сахаров, вин. Десорбцией получают уловленные вещества в более концентрированном виде, одновременно регенерируя сорбент.

Растворение твердых веществ в жидкостях — один из наиболее распространенных приемов в химической технологии. Условно растворение можно разграничить на физическое и химическое. В первом случае происходит лишь разрушение кристаллической решетки и растворенный компонент может быть снова выделен в твердом виде путем кристаллизации. Такой тип растворения применяют в производстве минеральных солей. При химическом растворении при взаимодействии растворителя и растворенного вещества природа его изменяется и кристаллизация вещества в первоначальном виде, как правило, невозможна. Характерным примером может служить растворение металлов в кислотах при травлении поверхности металлов, при получении медного купороса из медных отходов и серной кислоты.

Особое значение в технологии имеет избирательное растворение твердых веществ — экстрагирование и выщелачивание, основанные на разной растворимости компонентов смеси в различных растворителях. Процессы растворения, экстрагирования и выщелачивания на практике обычно сопровождаются кристаллизацией из растворов. Кристаллизация особенно широко применяется в производстве солей и минеральных удобрений, в металлургии.

Равновесие в системе Т—Ж описывается правилом фаз и выражается диаграммами фазового состояния. На расчетах с помощью фазовых диаграмм основана технология силикатных материалов, технология минеральных солей, кальцинированной соды. Для обратимых химических процессов с участием твердых и жидких реагентов равновесие характеризуется константами равновесия химических реакций в жидкой фазе.

При отсутствии математической модели скорость процессов в системе Т—Ж можно рассмотреть на примере растворения или выщелачивания, которые, как правило, идут в диффузионной, или переходной, области. При режиме неполного смешения в общем виде

$$\mu = kF(c_{\text{нас}} - c), \quad (4.75)$$

где c — концентрация растворенного вещества в жидкой фазе; $c_{\text{нас}}$ — равновесная концентрация растворенного вещества (концентрация насыщения); $k = D/\delta$ — коэффициент скорости растворения; D — коэффициент диффузии растворенного вещества; δ — условная толщина пограничного диффузионного слоя.

Скорость физического растворения определяют с помощью теории подобия в виде критериальных уравнений типа

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Ar}). \quad (4.76)$$

Например, для растворения взвешенных кристаллов соли

$$\frac{k l}{D} = A \left(\frac{\nu}{D} \frac{g l^3}{\nu^2} \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{т}}} \right), \quad (4.77)$$

где l — средний линейный размер частицы; $\rho_{\text{т}}$, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность твердых частиц и растворителя.

Скорость химического растворения выражают общим уравнением (4.75), причем влияние химических и физико-химических параметров учитывается величиной k .

Для переходной области (при ω , ν , $\rho = \text{const}$)

$$k = \frac{k_1 D / \delta}{k_1 + D / \delta} = \frac{k_1 D}{k \delta + D}, \quad (4.78)$$

где k_1 — константа скорости химической реакции на поверхности раздела фаз, которая с повышением температуры изменяется по закону Аррениуса (III.40). Для кинетической области $k = k_1$.

Если на поверхности твердого вещества идет быстрая химическая реакция, продукты которой диффундируют в раствор, то движущей силой растворения является концентрация активного вещества растворителя c_p :

$$u = k F c_p. \quad (4.79)$$

Такой тип кинетического уравнения характерен для растворения металлов из оксидов и карбонатов в кислоте.

Растворение, выщелачивание, экстрагирование интенсифицируют прежде всего увеличением межфазной поверхности F , равной поверхности твердого тела; для этого измельчают твердое вещество, увеличивают его пористость и создают условия полного омывания твердой поверхности жидкостью. Активное перемешивание особенно ускоряет процессы в диффузионной области, так как увеличивается скорость диффузии и выравниваются концентрации в жидкой фазе. Эффективным приемом интенсификации растворения и выщелачивания служит повышение температуры, увеличивающее скорость как массообменных стадий, так и химических реакций.

Реакторы для процессов Т—Ж (рис. 4.20), так же как реакторы Ж—Г, являются типовой химической аппаратурой. В них производят как физические операции (растворение, экстра-

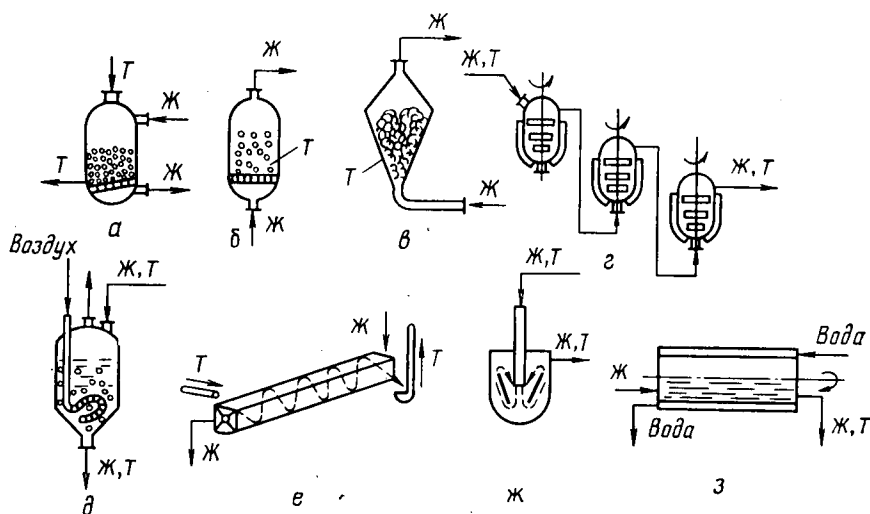


Рис. 4.20. Типы реакторов для процессов с участием твердых и жидких реагентов (Т—Ж):

а — с фильтрующим слоем твердого реагента; б, в — реакторы взвешенного слоя (б — с обычным взвешенным слоем; в — с фонтанирующим слоем); г — с перемешивающими устройствами (г — с механическими мешалками, д — с пневматическим перемешиванием, е — со шнеком); ж — струйно-циркуляционный смеситель; з — трубчатый (барбанный) реактор; Т — твердый реагент; Ж — жидкий реагент

гирование, кристаллизацию), так и химические процессы. Приемы развития поверхности контакта фаз и их относительного перемещения зависят от изменений, претерпеваемых твердой фазой. При изменении размеров и формы твердых частиц (растворение) широко применяют реакторы с перемешивающими устройствами. Другой прием ускорения относительного перемещения фаз — это пропускание жидкости через фильтрующий или взвешенный слой твердого материала. Этот прием применяется и тогда, когда твердые частицы не изменяют форму и размер (ионообмен).

Реактор с фильтрующим слоем (рис. 4.20, а) представляет собой колонну, в которой укреплена горизонтальная или наклонная решетка, поддерживающая слой кусков или гранул твердого пористого материала (адсорбента, спека), через который пропускают жидкость. Реакторы с фильтрующим слоем работают при режиме, близком к идеальному вытеснению; они малоинтенсивны. Реакторы со взвешенным слоем твердого вещества (рис. 4.20, б, в) работают непрерывно, при режиме, близком к полному смешению. При небольшой разности плотностей твердой и жидкой фаз и малых размерах твердых частиц можно применять реакторы с фонтанирующим слоем (рис. 4.20, в). В таких реакторах отсутствуют металлические полки (решетки), что позволяет применять агрессивные среды. Для растворения, выщелачивания, экстраги-

рования, полимеризации широко применяют аппараты с механическим и пневматическим (рис. 4.20, *г, д*), а также с другими приемами перемешивания, например с помощью шнека (рис. 4.20, *е*) и струйного смешения (рис. 4.20, *ж*). Реакторы с перемешивающимися устройствами (за исключением шнекового) работают при режиме, близком к полному смешению, и поэтому изотермичны. Реакторы смешения типа (4.20, *г, д*) применяются и для гомогенных жидкофазных взаимодействий (см. рис. 4.3), а также для взаимодействия несмешивающихся жидкостей (гетерогенная система Ж—Ж). Процесс кристаллизации часто ведут в барабанных трубчатых реакторах (рис. 4.20, *з*), работающих при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Реакторы для взаимодействия жидких и твердых реагентов выполняют из черных металлов, защищенных от коррозионного разрушения футеровкой, замазками, гуммировкой (покрытие резиной), эмалированием и др.

4.6. ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ТВЕРДОЕ — ТВЕРДОЕ (Т—Т), ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ (Ж—Ж) И МНОГОФАЗНЫЕ

Процессы с участием двух твердых фаз и более (Т—Т) обычно представляют собой спекание твердых веществ при их обжиге.

Спекание — это получение твердых пористых кусков из пылевидных или порошкообразных материалов при их нагреве до температуры ниже температуры плавления $t_{пл}$. Реакции между твердыми веществами без участия жидкой или газообразной фазы идут очень медленно из-за малоразвитой межфазной поверхности F и малых скоростей диффузии. Фактически промышленные процессы спекания в смеси твердых веществ идут с участием газовой или жидкой фазы. Спекание применяется при агломерации руд в порошковой металлургии, в производстве глинозема (оксида алюминия); особенно широко процессы спекания используют в технологии силикатных материалов и изделий — вяжущих веществ, керамики, огнеупоров и др.

Процессы, происходящие между реагентами в двух несмешивающихся жидких фазах (Ж—Ж), включают экстрагирование, эмульгирование и деэмульгирование. Экстрагирование основано на избирательной растворимости жидкостей в различных растворителях. Оно применяется в том случае, если ректификация жидкой смеси невозможна (низкая термическая стойкость, близость температур кипения компонентов и др.). Экстрагирование используется при очистке нефтепродуктов, при извлечении фенола из надсмольных и сточных вод коксования и полукоксования, в производстве анилина, брома, йода. Эмульгирование — процесс диспергирования одной жидкости в дру-

гой, а деэмульгирование — расслоение эмульсий на исходные жидкости. Эмульсии и, следовательно, эмульгирование применяют в производстве лекарств, пищевых продуктов, пигментов и красок, а также для получения многих высокомолекулярных соединений методом эмульсионной полимеризации. Примером деэмульгирования может служить обезвоживание нефти путем разрушения ее эмульсии с водой с применением ультразвука или других методов.

Реакторы для гетерогенных жидкофазных процессов аналогичны гомогенным реакторам (см. рис. 4.3). Они обычно имеют перемешивающие устройства и внутренние теплообменники. В промышленности для взаимодействия несмешивающихся жидкостей используют реакторы периодического и непрерывного действия, единичные и каскады (см. рис. 4.3, 4.20). Экстрагирование осуществляют также в колоннах с насадкой или ситчатыми полками, при противоточном режиме движения жидких фаз: тяжелая жидкость сверху вниз, а легкая — снизу вверх.

Многофазные системы и соответствующие им процессы встречаются во многих химических производствах. К типичным многофазным процессам можно отнести выплавку чугуна и стали в металлургии, где участвуют две-три твердые, две жидкие и газообразные фазы; карбонизацию аммиачно-солевого раствора в производстве соды, где в результате взаимодействия диоксида углерода с раствором хлорида натрия, насыщенным аммиаком, образуется твердый гидрокарбонат натрия и т. д. Скорость многофазных процессов определяется тем взаимодействием между двумя какими-либо фазами, которое протекает наиболее медленно.

Глава 5

Каталитические процессы и реакторы

Применение катализаторов позволяет ускорять химические реакции в тысячи и даже в миллионы раз, поэтому катализ очень распространен в различных отраслях химической промышленности. Около 70% химических производств включают каталитические стадии. Ряд промышленных процессов удалось осуществить только благодаря применению катализаторов, в частности, к ним относятся крупномасштабные производства аммиака, азотной и серной кислот, синтетического каучука. Разнообразно применение катализа в органических синтезах для ускорения реакций окисле

ния, гидрирования, дегидрирования, гидратации и др. С помощью катализаторов получают основные полупродукты для синтеза высокополимерных веществ и проводят ряд процессов полимеризации и поликонденсации. Громадное значение в обеспечении авто- и авиатранспорта моторными топливами имеют процессы каталитического крекинга и риформинга нефтепродуктов.

5.1. СУЩНОСТЬ И ВИДЫ КАТАЛИЗА

Катализом называется увеличение скорости химических реакций или возбуждение их при воздействии веществ-катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливая свой химический состав с окончанием акта катализа.

Обычно катализатор многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, и при этом образуется количество продукта, которое может превышать в тысячи раз массу самого катализатора.

Это является одной из главных причин широкого применения катализа в производстве различных химических продуктов. Некоторое представление о каталитических процессах, применяемых в промышленности, дает табл. 5.1.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

При гомогенном катализе и катализатор, и реагенты находятся в одной фазе — газовой или жидкой. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты или продукты реакции находятся в разных фазах; обычно применяют твердые катализаторы.

Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный, в том числе ферментативный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

В простых одномаршрутных реакциях действие катализатора не смещает равновесие, а лишь ускоряет достижение его при данной температуре.

Если термодинамически возможны различные параллельные реакции основного исходного вещества, то применение катализатора, ускоряющего одну из возможных реакций, позволяет подавлять остальные и получать такой целевой продукт, который при некаталитической реакции не получается. В ряде процессов применение катализаторов разного действия позволит получить со значительным выходом различные продукты. Например, как видно из табл. 5.1, окисление этилена на серебряном катализаторе лежит в основе производства оксида этилена, а на палладиевом катализаторе значителен выход ацетальдегида. Основной продукт, получаемый гидратацией ацетиленов, также зависит от применяемого катализатора (см. табл. 5.1) в совокупности с другими технологическими параметрами процесса.

Таблица 5.1. Важнейшие каталитические реакции и катализаторы

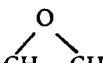
Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
Окислительно-восстановительные (гомолитические) реакции		
1. Окисление $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3$	Серная кислота	Pt; V_2O_5 с сульфатами щелочных металлов; Fe_2O_3 ; ионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} в растворе; оксиды азота
$\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$	Очистка газов и воздуха от CO	Гопкалит (смесь оксидов Mn, Cu, Co); Pt; Pd
$\text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4$ и другие углеводороды $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Очистка газов и воздуха	Pt; Pd; CoO; $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$; V_2O_5 ; NiO
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Азотная кислота	Pt в сплаве с Pd, Rh; Co_3O_4 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	Хлор	CuCl_2 ; CrCl_3
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	Формальдегид	Ag; Cu; $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	»	Алюмосиликаты, модифицированные оксидом магния; оксиды олова
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2-\text{CH}_2$ 	Оксид этилена	Ag
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	Соли Pd и Cu
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$	Уксусная кислота	Соли Mn и Cu (в жидкой фазе)

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
$C_{10}H_8 \xrightarrow{O_2} C_8H_4O_3$	Фталевый ангидрид	$V_2O_5 + K_2SO_4$
$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_8H_4O_3$	То же	$V_2O_5 (+ TiO_2)$
$C_6H_6 \xrightarrow{O_2} C_4H_4O_3$	Малеиновый ангидрид	$V_2O_5 + MoO_3$
$C_4H_{10} \xrightarrow{O_2} C_4H_4O_3$	То же	V_2O_5 с добавками $H_3PO_4 + Fe_2O_3 + TiO_2$
$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5CHO$	Бензальдегид	V_2O_5 ; $WO_2 + MoO_2$; $CuSO_4(ж)$
$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CHO$	Акролеин	Cu_2O ; $SnO_2 + Sb_2O_3$; молибдат и вольфрамат висмута
$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$	Акрилонитрил	Молибдаты Bi, Fe, Co, Ni; оксиды олова и сурьмы
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Синтез-газ Водород	Ni $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; $ZnO + Cr_2O_3 + Cu_2O$; $Cu(CrO_2)_2$
$CH_4 + NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$	Синильная кислота	Pt + Rh
$C_2H_4 + CH_3COOH + 0,5O_2 \rightarrow CH_3COOCH=CH_2 + H_2O$	Винилацетат	Pd
$C_2H_4 + 2HCl + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$	Дихлорэтан	$CuCl_2$ на Al_2O_3
$CH_4 + 4Cl_2 + 2HF \rightarrow CCl_2F_2 + 6HCl$ $CH_4 + 4Cl_2 + HF \rightarrow CCl_3F + 5HCl$ }	Фреоны	Фториды и хлориды Cu и других металлов на сульфатных носителях

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
2. Гидрирование $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Аммиак	Fe с промоторами (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Метанол	$\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (+ $\text{CuO} + \text{K}_2\text{O}$)
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (n-1)\text{H}_2\text{O} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	Высшие спирты	Fe, карбид Fe с промоторами
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	Углеводороды для получения синтина (синтетического бензина), синтола и моющих средств	$\text{Co} + \text{ThO}_2 + \text{MgO}$; $\text{Fe} + \text{Cu}$
$2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$		с промоторами; Fe; Ni; Cr_2O_3 + ZnO
$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \\ & & \\ \text{CHOCOR} + 3\text{H}_2 & \rightarrow & \text{CHOCOR}_1 \\ & & \\ \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \end{array}$ (радикалы: R — непредельный, типа $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, R_1 — предельный, типа $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$)	Твердые жиры	Ni
Каменный уголь (около 4% H_2) $\rightarrow$ Жидкие углеводороды (12—17% H_2)	Моторные топлива	Fe; сульфиды и оксиды Mo и W
$\text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Очистка газов	Ni + Cr_2O_3
$\text{CR}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CR}-\text{CH}_3$	Очистка нефтепродуктов от непредельных углеводородов	Pt; Ni
$\text{RS} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{RH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Очистка нефтепродуктов от сернистых соединений	Оксиды и сульфиды Mo с Co и Ni
Пример  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 + \text{NH}_3$ пиридин n-пентан	Очистка от азотистых соединений	Оксиды Mo с Co и Ni
$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$	Гидрирование ароматических углеводородов	Mo с Co и Ni; Pd; Pt

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
$\text{Пары } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Анилин	Ni
3. Дегидрирование $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$	Бутадиен	Cr_2O_3 ; фосфат Ni + Cr_2O_3
$\text{C}_4\text{H}_8 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	»	MnFe_2O_4 ; $\text{Zn}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Стирол	Соединения Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu
$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	Бензол	Pt; Ni
4. Биохимические реакции, катализируемые ферментами* $\text{H}_2 + \text{НАД}^+ \rightleftharpoons \text{НАД} \cdot \text{H} + \text{H}^+$	Биоэлектрокатализ (разработка обратимых водородных электродов с ускорением ионизации водорода ферментом)	Фермент гидрогеназа водород-окисляющих бактерий

Пищевая технология

пирокатехин + 0,5 O₂ → о-хинон	а) один из процессов при получении черного чая	Фермент о-дифенилоксидаса
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} + \text{НАД}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCOON} + \text{НАД} \cdot \text{H} + \text{H}^+$	б) молочнокислое брожение	Фермент лактат-дегидрогеназа
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{НАД}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{НАД} \cdot \text{H} + \text{H}^+$	в) спиртовое брожение	Фермент алкогольдегидрогеназа

Кислотно-основные (гетеролитические) реакции

1. Гидратация $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этиловый спирт	H_2SO_4 , H_3PO_4 на носителях: кремневольфрамовая кислота
$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	HgSO_4 (суспензия в жидкости), фосфаты

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
$2\text{CH}\equiv\text{CH}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3+2\text{H}_2$ 2. Дегидратация $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ $2\text{CH}_3\text{COOH}\rightarrow(\text{CH}_3\text{CO})_2+\text{H}_2\text{O}$ 3. Гидролиз $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+\text{HCl}$ 4. Полимеризация $n\text{HCHO}\rightarrow[\text{HCHO}]_n$ $n\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow[\text{C}_2\text{H}_4]_n$ $n\text{C}_3\text{H}_6\rightarrow[\text{C}_3\text{H}_6]_n$ $n\text{C}_4\text{H}_6\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_6]_n$ $n\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3]_n$ $n\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2\rightarrow[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2]_n$ $n\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_8]_n$ 5. Поликонденсация $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+n\text{HCHO}\rightarrow\text{Смола}+\text{Вода}$ 6. Крекинг углеводородов $\text{C}_{20}\div\text{C}_{15}\rightarrow\text{C}_6\div\text{C}_{12}$	Ацетон Диэтиловый эфир Уксусный ангидрид Фенол Полиформальдегид Полиэтилен Полипропилен Бутадиеновый каучук Изопреновый каучук Полистирол Полиизобутилен Фенолформальдегидная смола Моторные топлива	Са и Со (синтез в газовой фазе) ZnO на угле (синтез в газовой фазе) Алюмосиликат; Al_2O_3 ; ThO_2 ; H_2SO_4 Триэтилфосфат в парах Al_2O_3 ; H_3PO_4 на носителе BF_3 $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$ (Циглера—Натта); Cr_2O_3 на SiO_2 $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$; Cr(VI) на SiO_2 Na ; $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$ $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$ То же AlCl_3 ; BF_3 Соляная или другие кислоты; едкий натр или другие щелочи в растворе Аморфные и кристаллические

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие катализаторы
7. Изомеризация Бутан $\rightarrow$ Изобутан	Изобутан	ские (цеолиты) алюмосиликаты
8. Алкилирование углеводородов $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	Кумол для производства фенола Этилбензол для производства стирола	Алюмосиликаты; AlCl_3 ; фосфаты H_3PO_4 на носителе AlCl_3
9. Диспропорционирование $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Бензол и ксилол	Цеолиты в Н-форме

Сложные процессы на бифункциональных катализаторах

1. Риформинг (дегидрирование нафгенов, изомеризация, дегидроциклизация парафиновых и др.)	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt на фторированном Al_2O_3 ; оксид молибдена на Al_2O_3 ; Cr_2O_3 на Al_2O_3
2. Гидрокрекинг (гидрогенолиз) Например, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Дизельное топливо и бензин	Pt, Pd на цеолите или на Al_2O_3 ; Ni на цеолите
3. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$	Бутадиен	Смесь ZnO , Al_2O_3 , MgO и других оксидов

Примечание. НАД — обозначение кофермента, т. е. небелковой части фермента, которая участвует в каталитическом процессе путем переноса электронов или протонов или определенных химических группировок. В рассматриваемых реакциях кофермент (НАД⁺) служит акцептором водорода.

Как показано выше (см. гл. 2), для процессов, протекающих в кинетической области при незначительном осевом перемешивании,

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta c. \quad (5.1)$$

Действие катализаторов заключается в неограниченном повышении константы скорости реакций k без влияния на движущую силу Δc .

Ускоряющее действие катализаторов состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора.

При изменении реакционного пути с участием катализатора реакция протекает через ряд элементарных стадий, которые требуют меньшей энергии активации, чем прямая реакция без катализатора. Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации E , и вследствие экспоненциальной зависимости

$$k = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (5.2)$$

скорость реакции значительно возрастает даже при небольшом снижении энергии активации. В некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E уменьшается предэкспоненциальный член k_0 в уравнении (5.2). Вследствие этого повышение константы и соответственно скорости реакции с применением катализатора несколько уменьшается по сравнению с рассчитанным на основе снижения E .

Для каталитических реакций, в которых k_0 не изменяется по сравнению с некаталитическими, ускоряющее действие катализатора измеряется его активностью A , которая определяется соотношением констант скорости реакции с катализатором $k_{\text{кат}}$ и без катализатора k :

$$A = \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-(E_{\text{кат}}/RT)}}{e^{-(E/RT)}} = e^{\Delta E/RT}, \quad (5.3)$$

где ΔE — снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической:

$$\Delta E = E - E_{\text{кат}}.$$

Практическое поведение промышленных катализаторов связано с основными их технологическими характеристиками: активностью, температурой зажигания, избирательным действием (селективностью), изнosoустойчивостью, термостойкостью, отравляемостью и т. п. Основной характеристикой катализаторов служит их активность A , т. е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции.

При постоянстве движущей силы химической реакции активность катализатора определяется по уравнению (5.3) или по формуле

$$A = u_{\text{кат}} - u(1 - \varphi_{\text{кат}}), \quad (5.4)$$

где $u_{\text{кат}}$ и u — скорость химической реакции при участии катализатора и без него; $\varphi_{\text{кат}}$ — доля объема реакционного пространства, занимаемая катализатором.

Для сравнения активности катализатора какой-либо химической реакции в разных условиях активность можно выразить через интенсивность каталитического процесса, т. е.

$$A = G_{\text{пр}} / v\tau, \quad (5.5)$$

где $G_{\text{пр}}$ — масса продукта, полученная за время τ .

Катализаторы не ускоряют диффузию, поэтому для каталитических процессов, в которых скорость химических и диффузионных стадий сопоставима, активность катализатора определяется не только скоростью химических реакций, но и коэффициентами диффузии из ядра потока к поверхности катализатора и внутри пор катализатора. В общем случае активность катализатора может быть функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора

$$A = f(c_{\text{кат}}, c_{\text{а}}, c_{\text{исх}}, c_{\text{пр}}, c_{\text{прим}}, T, P, S_{\text{уд}}, \bar{d}_3, r_{\text{э}}, w, M_{\text{исх}}, M_{\text{пр}}, \dots), \quad (5.6)$$

где $c_{\text{кат}}$, $c_{\text{а}}$, $c_{\text{исх}}$, $c_{\text{пр}}$, $c_{\text{прим}}$ — концентрации катализатора, активатора, исходных реагентов, продукта, примесей соответственно; T — температура; P — давление; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность катализатора; $\bar{d}_3$ — средний размер (диаметр) зерен катализатора; $r_{\text{э}}$ — эквивалентный радиус пор катализатора; $M_{\text{исх}}$, $M_{\text{пр}}$ — молярные массы исходных реагентов и продуктов реакции; w — линейная скорость потока реагентов, влияющая на скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области.

Зависимости A от каждого определяющего параметра нелинейны. При экспериментальном определении зависимости A от одного из параметров уравнения (5.6) все остальные должны быть постоянными.

Все каталитические реакции, происходящие при гомогенном и гетерогенном катализе, делят по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами на два основных класса: окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействия (см. табл. 5.1).

Общий механизм электронного окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах. Механизм обычного ионного, кислотного-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (катионами и анионами) между катализатором и реагирующими молекулами. Образующиеся промежуточные активированные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой. В обоих случаях катализатор регенерируется.

К окислительно-восстановительным относят многочисленные реакции окисления, гидрирования, дегидрирования (см. табл. 5.1). Типичными катализаторами для окислительно-восстановительных реакций служат металлы (Fe, Cu, Ag, Ni, Pt, Pd и др.) и оксиды металлов переменной валентности, в частности Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , V_2O_5 и др. К кислотно-основным относят реакции: гидратации и дегидратации, гидролиза, полимеризации, поликонденсации, крекинга, изомеризации, алкилирования. Типичные катализаторы кислотно-основных реакций — кислоты и основания, в том числе H_2SO_4 , H_3PO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , NaOH и др. Сложные многокомпонентные катализаторы могут одновременно ускорять как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции (см. табл. 5.1).

Избирательные (селективные) катализаторы ускоряют одну целевую реакцию из нескольких возможных при многомаршрутных реакциях. Особенно важен такой катализ в производстве органических продуктов, когда селективность катализаторов позволяет сильно ускорять одну полезную реакцию, проводить процесс при пониженной температуре, подавляя другие возможные реакции. Селективность действия катализатора можно выразить соотношением

$$S_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}}, \quad (5.7)$$

где $G_{\text{ц}}$ — количество основного исходного вещества, превратившегося в целевой продукт, моль или кг; $G_{\text{поб}}$ — количество исходного вещества вступившего в побочные реакции, моль или кг; G — общее количество превратившегося основного исходного вещества, моль или кг. Применяя различные избирательные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получить различные продукты (см. окисление этилена и гидратацию ацетиленов в табл. 5.1).

Автокаталитическими называются реакции, в которых катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции. Так, в цепных реакциях автокатализаторами служат свободные радикалы. К числу автокаталитических относятся некоторые реакции разложения взрывчатых веществ, горения, полимеризации и др.

Для автокатализа характерна малая скорость реакций в начальный период, называемый периодом индукции, и быстрое нарастание выхода продукта в последующий период в результате возрастания количества катализатора. В дальнейшем выход продукта увеличивается согласно закону действующих масс, так же как и для обычных реакций.

Для возбуждения цепных реакций в исходную смесь обычно вносится вещество — инициатор, которое, реагируя с исходным веществом, вызывает зарождение цепи, т. е. образование первых

свободных радикалов, и таким образом ускоряет реакцию подобно катализатору. Однако инициаторы в отличие от типичных катализаторов расходуются в процессе реакции.

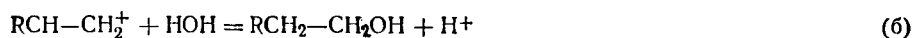
5.2. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гомогенный катализ. Такой катализ может протекать в газовой или жидкой фазе. Механизм гомогенного катализа состоит в образовании между реагентами и катализаторами нестойких, промежуточных соединений, существующих в той же фазе (газовой или жидкой), после распада которых образуется продукт реакции, а катализатор регенерируется. В отличие от гетерогенно-каталитических реакций при гомогенных состав промежуточных соединений в ряде случаев можно выявить анализом. Процессы гомогенного катализа классифицируются по типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализатором на окислительно-восстановительное и кислотно-основное взаимодействие. По фазовому состоянию гомогенные каталитические процессы делят на жидкофазные (в растворах) и газофазные.

Катализаторами в растворах служат кислоты (катион H^+), основания (анион OH^-), ионы металлов (Me^+ , Me^{2+}), а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов.

Механизм кислотно-основного (ионного) катализа в растворах заключается в том, что идет обмен протонами между катализатором и реагирующими веществами, сопровождающийся внутримолекулярными превращениями. При кислотном катализе протон (или положительный ион) переходит сначала от катализатора к реагирующей молекуле, а при основном катализе катализатор служит вначале акцептором протона или донором аниона по отношению к молекуле реагента. В последующей стадии каталитической реакции протон перемещается в обратном направлении и катализатор восстанавливает свой состав.

По такому типу протекают реакции гидратации, дегидратации, гидролиза, этерификации, поликонденсации в растворах. Примером кислотно-основного катализа в растворе может служить гидратация олефинов в спирты, катализируемая кислотами (HA). В общем виде



На стадии (а) катализатор служит донором протона; на стадии (в) катализатор регенерируется.

К ионным относятся и окислительно-восстановительные каталитические реакции в растворах, ускоряемые ионами металлов с переменной степенью окисления: меди, марганца, железа.

Газофазный гомогенный катализ, т. е. процесс, при котором и реагенты и катализатор — газы, применяют сравнительно редко. Примером его могут служить дегидратация уксусной кислоты в парах при участии катализатора — пареообразного триэтилфосфата, окисление метана в формальдегид кислородом воздуха, ускоряемое оксидами азота.

Газофазный катализ может осуществляться по молекулярному и радикальному цепному механизму.

При молекулярном механизме каталитической реакции происходит обмен атомами между катализатором и реагирующими веществами.

Радикальный механизм гомогенного катализа возможен как в газовой, так и в жидкой фазе. Катализатор служит инициатором, направляющим реакцию по цепному механизму. Ускорение достигается в результате появления богатых энергией частиц — свободных радикалов в процессе самой реакции. По такому механизму протекают некоторые окислительные реакции в газах, полимеризация в жидкой фазе и т. п.

Скорость гомогенного каталитического процесса возрастает с повышением концентрации исходных веществ и катализатора согласно закону действующих масс.

Влияние температуры, давления и перемешивания на скорость гомогенно-каталитических реакций аналогично общим кинетическим закономерностям гомогенных процессов. Основным недостатком гомогенного катализа является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси (жидкости или газа), в результате чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им. При гетерогенном катализе газовая или жидкая реакционная смесь легко отделяется от твердого катализатора.

Гетерогенный катализ. Этот вид катализа широко применяется в промышленности. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Существует несколько различных теорий, объясняющих процесс катализа. Каждая из этих теорий, дополняя и развивая друг друга, объясняет ускоряющее действие твердых катализаторов. Из большинства теоретических положений видно, что важную роль для катализа играют активные центры, т. е. неоднородные участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Общим для всех теорий катализа является образование на поверхности твердого катализатора промежуточного соединения адсорб-

ционного типа, которое не образует отдельных фаз и не обнаруживается чисто химическим анализом. Строение этого соединения представляют в разных гипотезах различно: в виде активного комплекса или активного ансамбля, определенного геометрического образования — мультиплета или химического соединения с участием свободных электронов катализатора. Свойства промежуточного соединения определяют направление, а если процесс протекает в кинетической области, то скорость реакции.

Для цепных реакций катализ имеет обычно гетерогенно-гомогенный характер, т. е. на поверхности катализатора возникает радикал (гетерогенная стадия), который и возбуждает цепную реакцию в объеме газа или жидкости (гомогенная стадия).

Твердые катализаторы готовят и применяют, как правило, в виде небольших пористых зерен, таблеток, гранул. При этом внутренняя поверхность стенок пор может в сотни и тысячи раз превосходить внешнюю поверхность зерна.

Каталитическая активность твердых пористых катализаторов определяется как их химическим составом, так и пористой структурой, при которой подразумевают совокупность формы зерен, объема и размера пор и внутренней поверхности зерна. Активность катализатора пропорциональна поверхности, доступной для реагентов, но в тонкопористых катализаторах внутренняя поверхность может быть использована далеко не полностью из-за диффузионных торможений.

Процесс катализа на твердых пористых катализаторах состоит из следующих элементарных стадий: 1) диффузии реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора; 2) диффузии реагентов в порах зерна катализатора; 3) активированной адсорбции (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений — активированных комплексов: реагенты — катализатор; 4) перегруппировки атомов с образованием поверхностных комплексов: продукт — катализатор; 5) десорбции продукта с поверхности; 6) диффузии продукта в порах зерна катализатора; 7) диффузии продукта от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда наиболее медленной стадией оказывается одно из химических взаимодействий на поверхности катализатора, а иногда диффузионные процессы.

В зависимости от определяющей стадии различают каталитические процессы, происходящие в кинетической, внешнедиффузионной и внутридиффузионной областях.

В кинетической области константа скорости процесса не зависит от коэффициентов диффузии. Кинетическое уравнение должно учитывать влияние основных технологических парамет-

ров на скорость каталитического процесса. Для газообразных реагентов

$$u = k_0 e^{-E/RT} \Delta p P^n \beta_0, \quad (5.8)$$

где Δp — движущая сила процесса, выраженная в парциальных давлениях реагентов при $P \approx 0,1$ МПа (1 ат); P — безразмерное давление, т. е. отношение рабочего давления к нормальному атмосферному; n — общий порядок реакции; β_0 — коэффициент пересчета к нормальным давлению и температуре.

В кинетической области протекают, как правило, процессы на малоактивных катализаторах с малыми размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при сравнительно низких температурах. Увеличение скорости каталитических процессов в кинетической области достигается прежде всего повышением температуры. Общая скорость процесса в кинетической области определяется соотношением скоростей 3—5-й стадий катализа — адсорбции исходных веществ, перегруппировки атомов и десорбции продукта; при этом порядок реакции почти всегда меньше ее молекулярности, соответствующей химическому уравнению.

Возможны две физические модели механизма каталитического превращения (синтеза).

1. Адсорбируются оба реагента (А и В) и затем происходит взаимодействие их на катализаторе (К) с последующей десорбцией, т. е. протекают следующие стадии: 1) $A + K \rightleftharpoons AK^*$; 2) $B + AK^* \rightleftharpoons BK^* + AK^*$; 3) $AK^* + BK^* \rightarrow ABK^*$; 4) $ABK^* \rightleftharpoons D + K$, где К — активный центр катализатора; AK^* , BK^* , ABK^* — активированные комплексы на поверхности катализатора.

Графически примерное изменение энергетического состояния

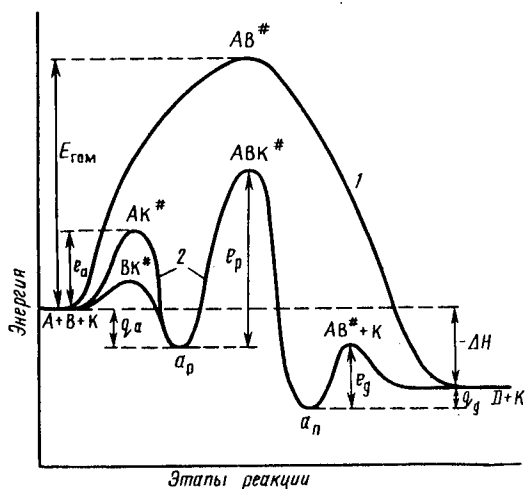


Рис. 5.1. Изменение энергии реагирующей системы по стадиям химической реакции в случае адсорбции обоих (1) и одного (2) реагентов:

А и В — исходные реагенты, D — продукт реакции; AB^* — активированный промежуточный комплекс при гомогенной (некаталитической) реакции; AK^* , BK^* , ABK^* — промежуточные активированные комплексы каталитической реакции; $E_{гом}$ — энергия активации гомогенной реакции; e_a , e_q , e_p — энергии активации адсорбции, десорбции и химического превращения на поверхности катализатора; q_a , q_d — теплоты адсорбции и десорбции; ΔH — суммарная энтальпия т. е. теплота экзотермической реакции

системы по стадиям реакции представлено на рис. 5.1. В данном примере $E_{\text{гом}} > e_p > e_a > e_q$. В принципе возможно, что $e_a > e_p$, тогда стадия (1) будет неравновесна, а на рис. 5.1 продукт активированной адсорбции AK^* будет иметь наибольший максимум.

2. Адсорбируется один реагент, например А, затем он реагирует с налетающими из газовой (жидкой) среды молекулами второго реагента В. Тогда стадии каталитического процесса выражаются уравнениями: 1) $A + K \rightleftharpoons AK^*$; 2) $AK + B \rightleftharpoons BAK^*$; 3) $BAK^* \rightleftharpoons D + K$. Так происходит синтез аммиака (см. гл. 10): адсорбируется азот, налетают и реагируют с ним молекулы водорода.

Во внешнедиффузионной области (лимитирует 1-я или 7-я стадия катализа) скорость процесса определяется коэффициентами диффузии реагентов и продуктов реакции. По закону Фика при постоянстве условий диффузии

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_3 S \frac{\lambda c}{dz}, \quad (5.9)$$

где G — масса вещества, перенесенная за время τ в направлении z , перпендикулярном поверхности зерна катализатора при концентрации c диффундирующего компонента в ядре потока реагентов; S — свободная поверхность зерен (гранул, проволок) катализатора; D_3 — эффективный коэффициент диффузии, который является результатом молекулярной и турбулентной диффузии и определяется обычно опытным путем.

Во внешнедиффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций (см., например, раздел «Окисление аммиака»). Для ускорения процессов во внешнедиффузионной области применяют высокие линейные скорости потока реагентов, т. е. создают турбулизацию потока.

Во внутريدиффузионной области общая скорость каталитического процесса лимитируется скоростью диффузии реагентов (продуктов реакции) в порах зерен катализатора. Время, необходимое для диффузии газообразного компонента в поры катализатора на глубину l , можно определить по формуле Эйнштейна:

$$\tau = l^2 / 2D_3. \quad (5.10)$$

Величину D_3 определяют в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул λ . При $\lambda < 2r_p$ определяют D_3 как коэффициент молекулярной диффузии $D_3 = D$, а при $\lambda > 2r_p$ определяют $D_3 = D_K$ по формуле Кнудсена:

$$D_K = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (5.11)$$

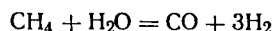
где r_p — эквивалентный радиус пор; M — молярная масса компонента.

Внутридиффузионная область характерна для проведения катализа в фильтрующем (стационарном) слое катализатора. Каталитические процессы во внутридиффузионной области можно ускорить прежде всего уменьшением размера зерен катализатора и увеличением радиуса пор. Однако при увеличении размеров пор уменьшается их количество и соответственно внутренняя поверхность. Следовательно, надо находить оптимальную структуру, при которой поры достаточно широки для полного использования внутренней поверхности при выбранном размере зерен.

При наличии катализатора определенного состава и структуры наибольшее практическое значение имеет температурный режим каталитических процессов.

Закономерности изменения суммарной скорости реакции (действительного выхода продукта x_p) для экзотермических и эндотермических реакций различны.

Выход продукта эндотермической реакции непрерывно увеличивается с повышением температуры. Типичным примером эндотермической реакции может служить взаимодействие метана с водяным паром на никелевом катализаторе:



Зависимость степени превращения (x) метана от температуры и концентрации реагентов приведена на рис. 5.2. Степень превращения, т. е. выход водорода и CO, растет с повышением температуры. При стехиометрическом расходе водяного пара (кривая 1) практически полное превращение метана может быть достигнуто в состоянии равновесия лишь при температурах выше 900°C. Уве-

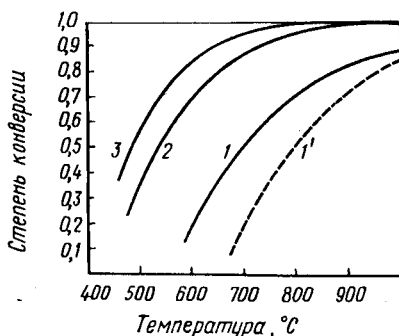


Рис. 5.2. Зависимость степени конверсии метана от температуры при различном составе исходного газа (эндотермический процесс):

1 — x_p при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 2 — x_p при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$; 3 — x_p при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = -1 : 3$; 1' — действительный выход при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

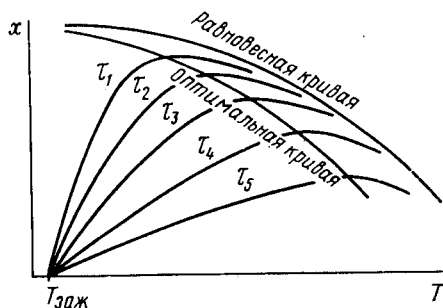


Рис. 5.3. Зависимость выхода продукта x от температуры T при различном времени контактирования: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4$ (экзотермический процесс)

личение концентрации водяного пара позволяет сдвинуть равновесие реакции вправо при более низких температурах (кривые 2 и 3). Аналогично увеличению концентрации действует и повышение давления. Действительный выход продукта x в эндотермических процессах изменяется подобно равновесному.

Для достижения наибольших скорости процесса и степени превращения в эндотермическом процессе следует максимально повышать температуру. Эти закономерности характерны для конверсии углеводородов с водяным паром, дегидрирования углеводородов, дегидратации и др.

Для обратимых экзотермических реакций с повышением температуры равновесный выход продукта непрерывно уменьшается, а действительный выход увеличивается при низких температурах и уменьшается при высоких, проходя через максимум при оптимальной температуре (рис. 5.3). Абсолютное значение максимального выхода и соответствующее ему значение оптимальной температуры изменяются в зависимости от активности катализатора, концентрации реагирующих веществ и других условий процесса, но оптимальная температура всегда понижается с увеличением степени превращения. На рис. 5.3 показана зависимость выхода продукта от температуры при разном времени соприкосновения реагирующих веществ с катализатором τ для катализатора, обладающего определенной температурой зажигания T_3 , при прочих постоянных условиях технологического режима. Равновесный выход x_p изменяется по равновесной кривой. Действительные выходы x изменяются для каждого времени контакта: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ по соответствующим кривым. Соединив максимальные выходы, можно получить оптимальную кривую, показывающую, что с увеличением τ и x следует понижать температуру для достижения максимальной скорости процесса и степени превращения.

На рис. 5.4 показана зависимость x от T при постоянном τ для катализаторов разной активности: $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$, обладающих соответственно разной температурой зажигания. Повышение концентрации реагентов и давления изменяют не только действительный, но и равновесный выход, а также температуру зажигания.

Эти закономерности справедливы для всех простых обратимых экзотермических газовых ре-

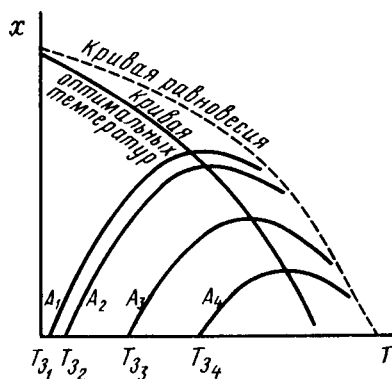


Рис. 5.4. Зависимость выхода продукта от температуры для катализаторов различной активности $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ (экзотермический процесс)

акций, в частности для промышленных каталитических процессов: гидрирования, окисления, гидратации и др. Кривые рис. 5.3 и 5.4 типичны для реакций синтеза аммиака, каталитического окисления SO_2 , конверсии оксида углерода, окисления этилена в оксид этилена, синтеза углеводородов гидрированием CO и многих других процессов.

Сложным может быть влияние температуры на каталитические процессы, в которых повышение температуры до некоторого предела вызывает протекание вредных побочных реакций, например для синтеза метанола и этанола, окисления аммиака и т. п. При этом необходимо анализировать влияние температуры на каждую реакцию в отдельности.

Время контактирования (соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором — важная технологическая характеристика каталитического процесса, которая позволяет производить расчет реакционных аппаратов. Время контактирования определяется

$$\tau = v_{\text{св}}/V_{\text{см}}, \quad (5.12)$$

где $v_{\text{св}}$ — свободный объем катализатора, м^3 ; $V_{\text{см}}$ — объем реагирующей смеси, проходящей через катализатор, $\text{м}^3/\text{с}$.

На практике чаще всего пользуются фиктивным временем контактирования:

$$\tau = v_{\text{кат}}/V_{\text{см}}, \quad (5.13)$$

где $v_{\text{кат}}$ — объем слоя катализатора, м^3 . Влияние времени контактирования τ (или объемной скорости газа обратной τ) однотипно для многих каталитических реакций. С увеличением времени контактирования выход продукта простой обратимой каталитической реакции растет (см. рис. 5.3), интенсивность же работы контактного аппарата G/τ падает (см. рис. 2.2).

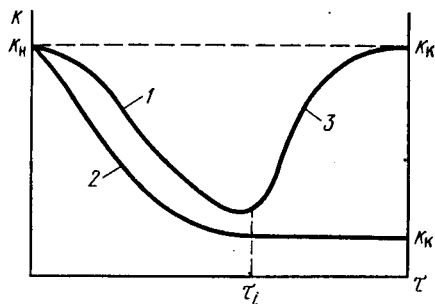
Повышение концентрации реагирующих веществ до некоторого предела ведет к увеличению скорости процесса по закону действующих масс, но влияет на катализатор и может вызвать понижение его активности. Повышение давления газов прежде всего равносильно росту концентрации. Повышенное и высокое давление применяется для интенсификации газовых синтезов, идущих с уменьшением объема, особенно когда мал равновесный выход при нормальном давлении, например в синтезах аммиака и метанола (см. гл. 10 и 14).

Важнейшим параметром технологического режима, специфичным для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в контактные аппараты реакционной смеси, отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор.

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности в результате действия небольшого количества веществ, называемых контактными ядами. Контактные яды обыч-

Рис. 5.5. Изменение константы скорости каталитической реакции при отравлении катализатора от начальной k_n до конечной k_k :

1 — обратимое отравление; 2 — необратимое отравление; 3 — восстановление активности при обратимом отравлении



но поступают в виде примесей к исходным реагентам (газам, жидкостям). Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного

яда и катализатора и многообразен. Оно наступает в результате химического взаимодействия яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения, активированной адсорбции яда на активных центрах катализатора, кристаллизации яда или его производного на поверхности катализатора.

Отравление может быть обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора снижается лишь во время присутствия ядов в поступающей смеси. При поступлении чистой смеси соединения яда с катализатором разлагаются, адсорбированный яд улетучивается и отгоняется вместе с продуктами реакции. Необратимое отравление является постоянным; отравленный катализатор выгружают из аппарата и заменяют новыми или же регенерируют экстракцией яда или катализатора из контактной массы. Характерные кривые обратимого 1 и необратимого 2 отравления при постоянной концентрации яда в поступающей смеси представлены на рис. 5.5. При поступлении чистой смеси активность обратимо отравленного катализатора восстанавливается по кривой 3.

Отравляемость катализатора можно определить по формуле

$$\alpha = \frac{dk}{k dG_i}, \quad (5.14)$$

где G_i — масса яда, поступающего с газом на единицу массы катализатора за время τ_i .

Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, особенно из благородных металлов. Оксидные катализаторы менее чувствительны к ядам.

Для предохранения катализаторов от отравления реакционная смесь предварительно очищается от контактных ядов. При этом применяют методы абсорбции ядов из газовых смесей избирательными растворителями, сорбции их твердыми поглотителями, конденсации и улавливания капель в электрфильтрах, механической фильтрации и т. п. Очистная аппаратура обычно более громоздка, чем контактные аппараты. Изыскание катализаторов с меньшей

отравляемостью — это одна из крупнейших задач технического прогресса.

Помимо отравления активность катализатора может падать, во-первых, вследствие уменьшения активной поверхности при повышенных температурах, из-за рекристаллизации, спекания, оплавления кристаллов; во-вторых, при механическом экранировании поверхности катализатора примесями, например пылью (в газе) или твердыми веществами, образующимися при катализе.

5.3. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

Промышленные твердые катализаторы обычно не являются индивидуальными веществами. Они представляют собой, как правило, сложную смесь, которая называется контактной массой. В контактной массе одни вещества являются собственно катализаторами, а другие служат активаторами (модификаторами) и носителями.

Активаторами, или промоторами, называют вещества, повышающие активность основного катализатора. Активация может происходить вследствие химического взаимодействия добавок с каталитическим веществом с образованием продуктов, обладающих повышенной каталитической активностью. Добавки могут образовывать с катализатором твердые растворы с электронной структурой, соответствующей большей каталитической активности. Иногда активатор увеличивает поверхность каталитически активного вещества или повышает термостойкость катализатора, а иногда служит защитой основного катализатора от действия контактных ядов.

Носителями, или трегерами, называют термостойкие, прочные, пористые вещества, на которые осаждением из раствора или другим способом наносят катализатор. Нанесение каталитических веществ на пористый носитель обеспечивает их тонкое диспергирование, создает большую удельную поверхность при оптимальных размерах пор и повышает термостойкость катализатора, так как затруднено спекание его кристаллов, разобщенных на поверхности носителя. Кроме того, достигается экономия дорогих каталитических веществ, таких, как платина, палладий, серебро и др. Носитель обычно влияет и на активность катализатора, действуя как активатор. В качестве носителя чаще всего применяют оксид алюминия, силикагель, синтетические алюмосиликаты, каолин, асбест, различные соли, активный уголь.

К промышленным катализаторам предъявляются следующие основные требования: достаточно высокая активность, стойкость к действию контактных ядов, избирательность, стабильность в работе, достаточная теплопроводность, термостойкость, механическая прочность, малая стоимость. К катализаторам реакторов кипяще-

го слоя предъявляется дополнительное требование — высокая износостойчивость зерен при ударах и трении друг о друга, о стенки реактора и теплообменных устройств.

Активность и другие свойства катализатора зависят от его химического состава и пористой структуры, а также размера зерен. Зерна контактной массы обычно пронизаны мелкими порами, создающими активную поверхность, которая, как правило, в несколько сотен раз больше наружной поверхности зерен. Поверхность единицы массы или объема зерен $S_{уд}$ для большинства промышленных катализаторов составляет от нескольких десятков до нескольких сотен m^2/g . Свойства катализаторов зависят от метода их приготовления.

Основные методы приготовления катализаторов. Существует несколько приемов (методов) приготовления катализаторов.

1. Осаждение гидроксидов или карбонатов из растворов их солей совместно с носителем или без носителя с последующим формированием и прокаливанием контактной массы (осажденные катализаторы). Так, катализаторы кислотно-основных реакций готовят соосаждением компонентов, например совместной коагуляцией гелей (алюмосиликаты, силикагель).

2. Смешение и совместное прессование порошков с получением смешанных катализаторов или катализаторов с активаторами и носителями, а также с вяжущими веществами.

3. Сплавление нескольких веществ (металлов или оксидов) с последующим восстановлением металлов из оксидов водородом (например, железный катализатор синтеза аммиака) или другими газами, иногда с последующим выщелачиванием одного из металлов. Так, скелетный никелевый катализатор гидрирования изготавливают сплавлением никеля с алюминием с последующим выщелачиванием последнего. Иногда катализатор готовят в виде тончайших сеток из сплавов различных металлов (платино-палладиево-родиевые сетки для окисления аммиака).

4. Пропитка пористого носителя раствором, содержащим катализатор и активатор, с последующей сушкой и прокалкой. К катализаторам данного вида относятся металлические, оксидные, солевые, кислотные и основные.

В качестве катализаторов применяют также некоторые минералы и смеси их, например алюмосиликаты, оксиды железа, бокситы и т. п.

5.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Основные положения о химических реакторах, рассмотренные в гл. 3, относятся и к каталитическим реакторам. К ним предъявляются такие же требования. Они также могут быть периодического и непрерывного действия. Проточные аппараты непрерывного действия также классифицируют по режиму перемешивания на

аппараты идеального вытеснения, полного смешения и частичного перемешивания. По температурному режиму аппараты делят на адиабатические, изотермические и политермические.

Однако в устройстве и работе каталитических реакторов имеются особенности, вызванные необходимостью обеспечения действия катализатора в оптимальных для него условиях.

Реакторы гомогенного катализа. Они имеют сравнительно простое устройство, мало отличающееся от некаталитических реакторов. Жидкофазные реакторы с катализатором, растворенным в жидкости, обычно являются смесителями с механическими мешалками, пневматическим или струйным перемешиванием*. Для жидкофазного гомогенного катализа (катализатор растворен в жидкости) в системе газ — жидкость применяют колонны с насадкой или барботажные аппараты. Газофазные каталитические экзотермические процессы можно осуществлять в пустотелых камерах со смешением исходных реагентов в соплах на входе в аппарат. Газофазные эндотермические процессы осуществляют в реакторах типа кожухотрубных теплообменников, в трубах которых происходит катализ, а в межтрубном пространстве проходит горячий топочный газ. Так, в частности, осуществляется дегидратация паров уксусной кислоты с газообразным триэтилфосфатом в качестве катализатора.

Реакторы гетерогенного катализа. Реакторы, работающие на твердых катализаторах, применяют для газо- и жидкофазных процессов. Большинство промышленных каталитических процессов осуществляют в газообразной среде в контактных аппаратах на твердых катализаторах.

По гидродинамическому режиму взаимодействия зернистого твердого катализатора с потоком газа каталитические реакторы делят на следующие группы: 1) с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора; 2) со взвешенным (кипящим) слоем катализатора; 3) с непрерывно движущимся катализатором по всей высоте реакционного объема. Этой классификацией не охвачены реакторы поверхностного контакта с размещением катализатора в виде труб или сеток, через которые пропускается газ.

Контактные аппараты поверхностного контакта применяют реже, чем аппараты с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора. Аппараты такого типа целесообразно применять лишь для быстрых экзотермических реакций на высокоактивном катализаторе, обеспечивающем выход, близкий к теоретическому. Время соприкосновения газа с поверхностью сеток составляет тысячные — десятитысячные доли секунды. Такие аппараты просты по устройству и высокопроизводительны. Их используют для окисления аммиака на платино-палладиево-родие-

* Такие же смесители применяют и для гетерогенного жидкофазного катализа со взвесью твердого дисперсного катализатора.

вых сетках, для синтеза ацетона из изопропилового спирта на серебряных сетках. Эти же процессы с применением других менее активных, но более дешевых катализаторов проводят в аппаратах с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора. В некоторых случаях, чтобы совместить катализ и нагрев газовой смеси, катализатор наносят на стенки теплообменных труб.

Аппараты с фильтрующим слоем катализатора в настоящее время наиболее распространены. Они применимы для любого типа каталитических реакций. В этих аппаратах слой или несколько слоев катализатора неподвижно лежат на решетчатых опорах (полках) или загружены в трубы и через неподвижный катализатор пропускается смесь реагирующих газов при режиме, близком к идеальному вытеснению. Чем выше слой катализатора, тем менее сказывается осевое (обратное) перемешивание газа и тем более применима к расчету реактора модель идеального вытеснения.

Катализатор имеет форму зерен, таблеток или гранул различных размеров, но, как правило, не менее 4—5 мм в поперечнике, так как при более мелких частицах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя катализатора и легче происходит его спекание. Количество загруженного катализатора, высота, число слоев и расположение их в аппарате зависят от активности катализатора, характера каталитической реакции, условий теплообмена.

Особенности конструкции контактных аппаратов зависят в основном от конструктивного оформления теплообменных устройств. Поддержание оптимального температурного режима — наиболее сложная задача при конструировании контактных аппаратов. Для эндотермических реакций требуется подвод теплоты в зону катализа; для многих каталитических процессов требуется тонкая регулировка температурного режима, чтобы избежать побочных реакций.

Аппаратурное оформление контактных аппаратов фильтрующего слоя с теплообменниками весьма разнообразно. Наиболее широко в промышленности применяют следующие типы*: 1) аппараты без теплообменников (когда это возможно); 2) системы (агрегаты) контактных аппаратов с внешними теплообменниками; 3) полочные контактные аппараты ступенчатого отвода теплоты: а) с теплообменниками между полками, б) с охлаждением между полками введением холодных реагентов; 4) трубчатые аппараты непрерывного отвода теплоты: а) с размещением катализатора в трубах, б) в межтрубном пространстве. В отдельных типах аппаратов комбинируются полочные и трубчатые ступени или

* Рассматриваются применительно к экзотермическим процессам, в которых, как правило, необходимо охлаждать реакционную и газовую смесь по мере возрастания выхода продукта. Для эндотермических процессов необходим подвод теплоты, т. е. теплообменники служат подогревателями газовой смеси.

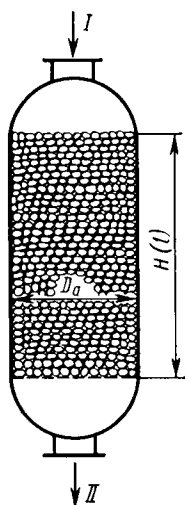


Рис. 5.6. Каталитический реактор (конвертор) шахтного типа с режимом работы, близким к идеальному вытеснению (при $H > D_0$)

же совмещается отвод теплоты в теплообменниках с охлаждением газа введением холодных реагентов между полками.

Аппараты с фильтрующим слоем без теплообменных устройств наиболее просты по конструкции (рис. 5.6). Они работают на адиабатическом тепловом режиме, причем температурный режим регулируется только изменением состава и температуры исходного газа. Такие аппараты можно применять: а) для практически необратимых экзотермических реакций; б) для реакций с низкой концентрацией реагентов, например при каталитической очистке газов окислением или гидрированием примесей; в) для экзотермических реакций с небольшим тепловым эффектом. Количество загруженного катализатора при малой его активности может быть весьма велико, и высота слоя составляет иногда несколько метров. В аппаратах такого рода осуществляется адиабатический режим; следовательно, при экзотермических процессах температура реагирующих газов в слое катализатора возрастает пропорционально степени превращения x (для данной реакции). Возрастание температуры в результате адиабатического процесса можно вычислить по формуле

$$t_k = t_n \pm \frac{Q_p' x}{G \bar{c}} = t_n \pm \frac{q_p c_{исх} x}{\bar{c}} \beta = t_n \pm \lambda x, \quad (5.15)$$

где t_k — конечная температура газа после прохождения слоя катализатора; t_n — начальная температура газа; $Q_p' = q_p G_{пр}$ — тепловой эффект реакции при полном превращении ($x=1$); q_p — тепловой эффект реакции на 1 моль продукта; G — количество реакционной смеси; $\bar{c}$ — теплоемкость реакционной смеси; x — степень превращения; $c_{исх}$ — концентрация основного исходного вещества в поступающей смеси; β — коэффициент, равный числу молей продукта, полученного из одного моля исходного вещества.

На рис. 5.7 показано, что выход продукта x обратимой экзотермической реакции в фильтрующем слое катализатора без теплообмена понижается с ростом адиабатического коэффициента реакции λ и соответственно температуры в слое, т. е. если $\lambda_2 > \lambda_1$, то $x_2 \ll x_1$. При эндотермических процессах ($-\lambda$) температура в слое катализатора понижается пропорционально тепловому эффекту q_p , концентрации исходного вещества $c_{исх}$ и степени превращения x согласно формуле (5.15). Основным достоинством аппаратов

без теплообменных устройств является простота конструкции. Однако они совершенно не обеспечивают оптимальный температурный режим, поэтому их заменяют более эффективным — с теплообменом.

Существует несколько способов теплообмена в контактных аппаратах, причем конструктивные приемы отвода теплоты из реакционного объема и подведения теплоты однотипны для проведения экзотермических и эндотермических реакций.

В контактных аппаратах с внешними теплообменниками и теплообмен производится между стадиями контактирования для поддержания температурного режима, близкого к оптимальному. На рис. 5.8 приведена принципиальная схема. Такая схема характерна для обратимых экзотермических реакций. Свежий газ нагревается в теплообменнике 6 за счет теплоты продуктов реакции, прошедших контактирование, и затем последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников 5 и 4, подогреваясь до температуры начала каталитической реакции (температуры зажигания t_3). Затем газ последовательно проходит через слои катализатора в контактных аппаратах и внутри труб соответствующих теплообменников.

Происходящие при многоступенчатом контактировании изменения температуры и степени превращения показаны на рис. 5.9. При хорошей тепловой изоляции аппаратов в каждом слое катализатора происходит адиабатический процесс возрастания температуры пропорционально повышению степени превращения, что на рис. 5.9, а показано прямыми 1, 2, 3. Количество катализатора в аппаратах 1, 2, 3 (см. рис. 5.8), как правило, последовательно увеличивается.

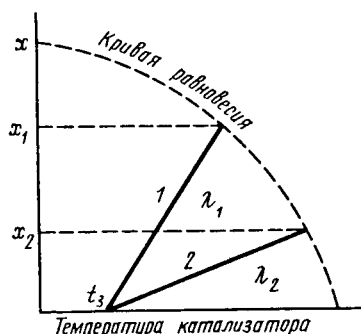


Рис. 5.7. Влияние адиабатического коэффициента λ на выход продукта для однослойного аппарата без теплообмена

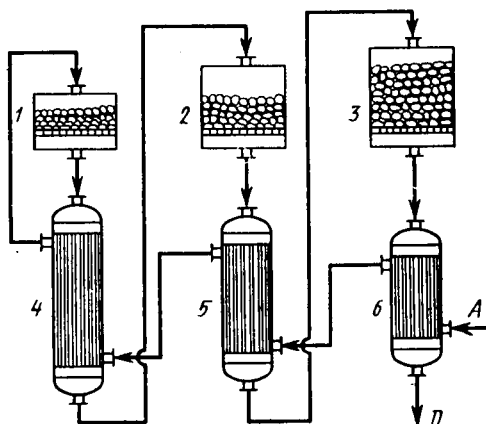


Рис. 5.8. Система контактных аппаратов с внешними теплообменниками:

1, 2, 3 — контактные аппараты; 4, 5, 6 — теплообменники; А — исходный газ; D — продукты реакции

Охлаждение газа в теплообменниках 4, 5, 6 (см. рис. 5.8) изображается горизонталями 4, 5, 6 (см. рис. 5.9). Чем больше ступеней контактирования и промежуточного охлаждения, тем ближе режим к оптимальному и выше выход продукта.

В контактных аппаратах небольшого диаметра промежуточный теплообмен обычно осуществляется в теплообменниках, расположенных в корпусе аппарата между слоями катализатора.

Полочные контактные аппараты широко применяются в промышленности. Принципиальная схема аппарата для проведения экзотермических реакций представлена на рис. 5.10. Между дырчатыми полками, на которых расположены слои катализатора, размещены теплообменники. В межтрубном пространстве теплообменников последовательно проходит свежий газ, охлаждая продукты реакции и нагреваясь до температуры начала реакции. Процесс в контактном аппарате можно представить графически подобно рис. 5.9.

Более полное использование теплоты реакции с понижением температуры до конечной температуры $t_k < t_3$ (температура зажигания) производится во внешнем теплообменнике (на рис. 5.10 он не показан). В крупномасштабных производствах, включающих контактные аппараты диаметром до 18 м, установка внутренних теплообменников, состоящих из тысяч труб, значительно усложняет конструкцию и затрудняет обслуживание, в частности смену прогоревших труб. Поэтому применяют контакт-

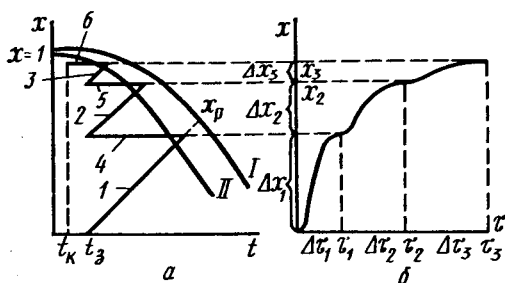


Рис. 5.9. Зависимость степени превращения от температуры (а) и от времени (б) для трехступенчатого контактирования (по рис. 5.8):

I — равновесная кривая; II — оптимальная кривая; 1, 2, 3 — адиабаты в слое идеального вытеснения; 4, 5, 6 — линии охлаждения газа в теплообменниках; $\Delta x_1 > \Delta x_2 > \Delta x_3$ — степень превращения в аппаратах за время $\Delta t_1 < \Delta t_2 < \Delta t_3$ соответственно аппаратам 1, 2, 3 на рис. 5.8; x_1, x_2, x_3 — общий выход за время τ_1, τ_2, τ_3

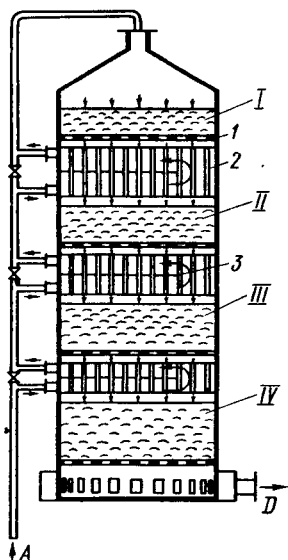


Рис. 5.10. Полочный контактный аппарат с теплообменниками между слоями:

I — решетка; 2 — теплообменник; 3 — перегородка; I, II, III, IV — слои катализатора по ходу газа; А — газ из внешнего теплообменника; D — газ во внешний теплообменник

ные аппараты, включающие 4—6 слоев катализатора и выносные теплообменники после каждого слоя.

В некоторых каталитических процессах промежуточное охлаждение можно производить дополнительным введением холодных реагентов между стадиями контактирования. Таким реагентом может быть холодный газ, например азотоводородная смесь в синтезе аммиака, воздух — в реакциях окисления.

В полочных контактных аппаратах происходит ступенчатый скачкообразный отвод теплоты, каталитическая реакция и теплообмен ведутся раздельно последовательными этапами.

В трубчатых контактных аппаратах теплообмен происходит непрерывно и одновременно с каталитической реакцией. Катализ происходит при политермическом режиме; тепловой эффект реакции частично компенсируется подводом или отводом теплоты. Аппараты с катализатором в трубах используют для эндотермических и экзотермических реакций. При проведении эндотермических реакций в межтрубное пространство аппарата подают горячие топочные газы, омывающие трубы с катализатором.

Теплоту отходящих топочных газов используют для подогрева реагентов и в котлах-утилизаторах.

При проведении экзотермических реакций в трубчатых аппаратах теплообмен производится между катализатором и холодным, еще не прореагировавшим газом. Катализатор находится в трубах, омываемых холодным газом, или в межтрубном пространстве. Так, например, двойные теплообменные трубки (рис. 5.11) пронизывают слой катализатора, лежащий на решетке. Газ, поступающий в контактный аппарат, проходит по внутренним трубам и затем по кольцевому пространству между внутренними и внешними теплообменными трубками. При этом газ подогревается до температуры реакции, охлаждая контактную массу, и затем входит в слой катализатора. Примером контактного аппарата с двойными теплообменными трубками может служить один из типов колонны синтеза аммиака при среднем давлении. Характер изменения степени превращения в трубчатом контактном аппарате представлен на рис. 5.12.

При конструировании контактных аппаратов часто применяют комбинирование нескольких приемов теплообмена. Встречаются, например, трубчато-полочные аппараты с загрузкой катализатора на полках и в трубах, расположенных между полками, полочные с совмещением в одном аппарате разных приемов охлаждения между стадиями контактирования, например установка теплообменных труб и ввод холодного газа в колонне синтеза аммиака и т. п.

Аппараты со взвешенным (кипящим, псевдосжиженным) слоем катализатора, имеющие более сложный гидродинамический режим, чем аппараты с неподвижным зерни-

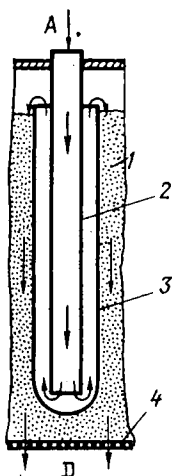


Рис. 5.11. Двойная теплообменная трубка:

1 — катализатор; 2 — внутренняя теплообменная трубка; 3 — внешняя теплообменная трубка; 4 — дырчатая полка (решетка); А — исходная газовая смесь из теплообменника; D — продукты реакции

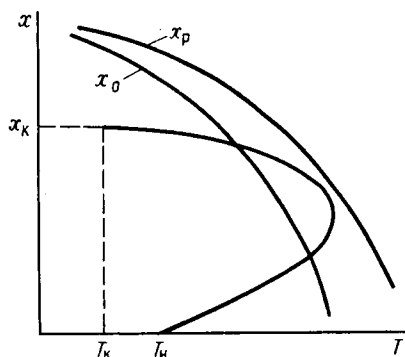


Рис. 5.12. Изменение степени превращения для экзотермической реакции в трубчатом контактном аппарате:

x_p — равновесная кривая; x_o — оптимальная кривая; x_k — общий (конечный выход продукта); T_H — начальная температура на входе в слой катализатора из теплообменника $T_H > T_3$; T_K — конечная температура

стым катализатором, усиленно разрабатывают и уже частично применяют в промышленности, так как для ряда каталитических процессов они имеют преимущества перед фильтрующим слоем.

Принципиальная схема контактного аппарата с кипящими слоями катализатора для экзотермического процесса приведена на рис. 5.13 (см. также гл. 3, рис. 3.13). Реагирующая газовая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой полкой взвешенный кипящий слой катализатора.

На входе в первый (нижний) кипящий слой температура повышается до конечной и остается постоянной; в последующих слоях, снабженных холодильниками, температура понижается до заданной (проектной) изотермы. Если перемешивание в слое близко к полному, то все превращение происходит при конечных значениях x , т. е. в верхних точках изотерм, близких к оптимальной кривой, соответствующей максимальной скорости процесса (рис. 5.14). Отдельные мелкие частицы, унесенные газом из верхнего слоя, выпадают обратно вследствие уменьшения скорости потока в расширенной части аппарата.

В кипящем слое применяют мелкозернистый катализатор обычно с размерами зерен (желательно сферических) от 0,05 до 3,0 мм, что позволяет снять внутридиффузионные торможения процесса, характерные для неподвижного слоя с размерами зерен

больше 4 мм, соответственно повышается производительность катализатора. Вследствие непрерывного быстрого движения зерен в кипящем слое его теплопроводность в тысячи раз больше неподвижного зернистого слоя, в результате слой изотермичен по высоте и сечению. В отличие от неподвижного в кипящем слое можно (и нужно) устанавливать водяные теплообменники, коэффициент теплоотдачи к которым повышается в десятки раз по сравнению с неподвижным слоем и, таким образом, снижается необходимая поверхность теплообмена. При переработке высококонцентрированных газов теплота экзотермических реакций используется для получения товарного водяного пара, т. е. теплообменники в слое служат трубами парового котла.

Константа скорости процесса в кипящем слое повышается по сравнению с неподвижным за счет изотермического режима (см. рис. 5.14), при котором средняя температура в кипящем слое выше, чем в неподвижном, работающем в адиабатическом режиме (см. гл. 3, рис. 3.19). Пыль в поступающем газе забивает фильтрующий слой катализатора, но проходит через взвешенный слой, что делает перспективным применение последнего для переработки запыленных газов. Зерна катализатора свободно «вытекают» из псевдооживленного (кипящего) слоя через отверстие в стенке или решетке, что используют для непрерывного отвода катализатора на регенерацию в ряде процессов, в том числе при крекинге

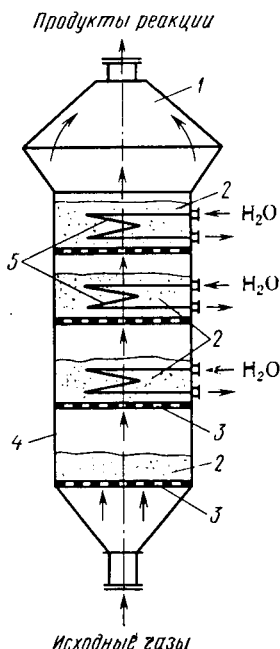
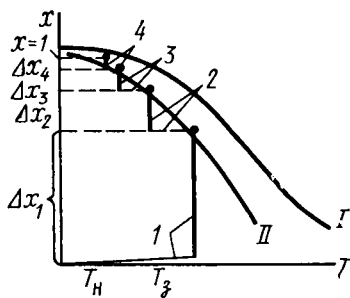


Рис. 5.13. Многослойный контактный аппарат с кипящими слоями катализатора:

1 — пылеуловитель; 2 — взвешенный слой катализатора; 3 — газораспределительная решетка; 4 — корпус аппарата; 5 — водяные холодильники (теплообменники)

Рис. 5.14. Изменение степени превращения и температуры в контактном аппарате с четырьмя кипящими слоями катализатора (по рис. 5.13):

I — равновесная кривая; II — оптимальная кривая; 1, 2, 3, 4 — изотермы в слоях катализатора



нефтепродуктов, для которого это преимущество псевдооживленного слоя оказалось решающим (см. гл. 9).

Главным недостатком взвешенного слоя по сравнению с неподвижным является снижение движущей силы процесса вследствие более полного перемешивания газа, а также из-за прохождения части газа через слой в виде крупных пузырей. Как было показано, снижение движущей силы пропорционально степени превращения в данном слое; она сильно снижается при высокой степени превращения в одном слое (см. гл. 2). Применение многослойных аппаратов позволяет сблизить движущую силу процесса в аппаратах со взвешенным и неподвижным катализатором и одновременно приблизить температурный режим к оптимальному. Для некоторого снижения степени перемешивания и разбивания крупных пузырей помещают во взвешенном слое насадки различных видов. Однако это усложняет конструкцию реактора. Другой недостаток — истирание зерен катализатора, особенно острых углов и ребер. Для взвешенного слоя необходимы высокопрочные, износостойчивые, мелкозернистые контактные массы, те же контактные массы, которые используют в неподвижном слое, как правило, не применимы.

Реакторы с движущимся катализатором применяют для парофазного крекинга нефтепродуктов, но могут использоваться и в других процессах катализа, где требуется непрерывная циркуляция катализатора между реактором и регенератором. Здесь они успешно конкурируют с реакторами взвешенного слоя. Применяют контактные аппараты с движущимся катализатором двух типов: а) со взвесью мелкозернистого катализатора в потоке газа (восходящий поток); б) с плотным слоем крупнозернистого катализатора, опускающегося в шахтном аппарате сверху вниз в прямотоке или противотоке с реагирующими газами (парами).

Схема установки с восходящим потоком взвеси катализатора представлена на рис. 5.15. Скорость парогазовой смеси столь велика, что силы трения газа о зерна катализатора превышают массу зерен. В результате этого измельченный или пылевидный катализатор движется вместе с газовым потоком и выносится вместе с ним из верхней части контактного аппарата (рис.

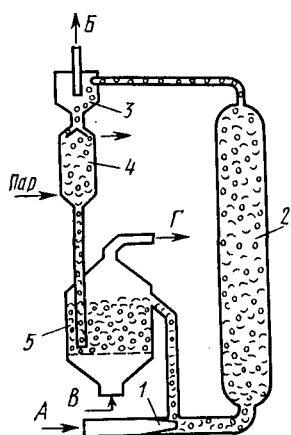


Рис. 5.15. Схема установки каталитического крекинга с восходящим потоком взвеси пылевидного катализатора:

1 — эжектор; 2 — контактный аппарат с движущимся катализатором; 3 — сепаратор; 4 — отпарная емкость; 5 — регенератор с кипящим слоем катализатора; А — пары сырья из трубчатой печи; Б — парогазовая смесь на ректификацию; В — воздух; Г — топочные газы в котел-утилизатор

5.15). Основная масса катализатора отделяется от продуктов реакции в циклонных сепараторах и эжектором передается в регенератор, где во взвешенном слое происходит выжигание углеродных веществ с поверхности катализатора воздухом. Регенерированный раскаленный катализатор через колодец и стояк отводится на смешение с парами сырья и при помощи эжектора вновь подается в реактор.

Недостатком установок с восходящим потоком катализаторов является трудность полного отделения пылевидного катализатора от газового потока. В этих установках много места занимают уловители катализаторной пыли: циклоны, электрофильтры.

Ферментативные биохимические процессы. Ферментативные процессы также относятся к каталитическим, поскольку протекают под действием природных катализаторов.

Биохимические процессы весьма перспективны для химической технологии. Они происходят в живой природе в атмосферных условиях (без повышения температуры, давления) под действием высокоактивных природных катализаторов — ферментов и гормонов, а также микроорганизмов, содержащих эти катализаторы. Возможности биохимических процессов в промышленности не ограничены, хотя природные биохимические процессы пока недостаточно изучены и еще мало воспроизведены в модельных условиях. Возникла новая отрасль науки — техническая микробиология, которая изучает биохимические методы производства самых разнообразных химических продуктов. На практике реализован микробиологический синтез антибиотиков, витаминов, гормонов. В перспективе технической микробиологии находятся проблемы фиксации атмосферного азота, синтеза белков и жиров, окисления серы в диоксид и триоксид серы и, наоборот, восстановления серы из сернистых соединений, микробиологического выщелачивания металлов из руд и т. д. Особо важное значение имеют микробиологические методы синтеза пищевых продуктов, в частности белков (см. гл. 1). Известно, что в мире ощущается недостаток белковых продуктов, и один из путей расширения пищевых ресурсов — это реализация производства белков микробиологическими методами.

Ряд биохимических процессов уже давно используется в промышленности; это биологический синтез белковых кормовых дрожжей, различные формы брожения с получением спиртов и кислот, биологическая очистка сточных вод и др.

Моделирование принципов катализа, осуществляемого в живой природе, может позволить по-новому перестроить ряд отраслей промышленности и расширить пищевые ресурсы.

Глава 6

Химико-технологические системы (ХТС)

Производственные процессы в химической, нефтехимической промышленности и родственных им отраслях характеризуются большим разнообразием выпускаемой продукции и большой сложностью. Общая, характерная черта всех этих процессов состоит в том, что для превращения исходного сырья в целевой продукт необходимо сравнительно большое число функционально различных ступеней переработки. Условия протекания отдельных стадий могут быть весьма различными: от высоких температур ($\sim 1550^\circ\text{C}$) в случае электрокрекинга газообразных углеводородов до очень низких температур при разделении воздуха; от высоких давлений при производстве аммиака и метанола до низких — в процессах вакуумной перегонки.

Несмотря на большие качественные и количественные различия отдельных технологических процессов, их различные мощности, различие продуктов, условий протекания и т. д., все они имеют общие свойства, а именно: являются структурно сложными, состоящими из отдельных взаимосвязанных частей; перерабатывают вещество и энергию и, кроме того, связаны с другими, соседними производствами. Используя терминологию общей теории систем, такие технологические комплексы можно назвать сложными системами; в рассматриваемом случае — химико-технологическими системами (ХТС).

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ ХТС. СТРУКТУРА ХТС

Химико-технологические системы представляют совокупность физико-химических процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве.

ХТС состоит из элементов, из отдельных частей, в которых протекают технологические операции, необходимые для достижения цели, поставленной перед ХТС.

Исследование ХТС позволяет добиться наибольшего эффекта при оптимизации действующих и вновь проектируемых производств.

Это обусловлено тем, что элементы, составляющие химико-технологическую систему, являются функционально-взаимосвязанными. Например, в системе, представленной на рис. 6.1, исходный поток сырья нагревается за счет теплоты реакционной смеси, причем количество теплоты, выделившейся в реакторе, зависит от температуры потока на выходе из теплообменника. Аналогично существует связь между абсорбером и ректификационной колонной в системе разделения продуктов. Более интенсивно работающий абсорбер определяет меньшие требования к ректификации

Более того, система может приобретать новые свойства, которые отличаются от свойств отдельных элементов. Например, схема на рис. 6.1 имеет три стационарных режима, один из которых является неустойчивым, однако каждый из элементов ХТС (реактор и теплообменник) в отдельности имеет только устойчивые стационарные режимы.

Понятия «система» и «элемент» — относительны, т. е. одна система может быть элементом другой системы более крупного масштаба, а элемент системы (например, многополочный реактор) может быть разделен на составные части.

Тем не менее наиболее часто под элементом ХТС подразумевают аппарат, в котором протекает химико-технологический процесс, качественно (или) и количественно преобразующий физические переменные входных материальных и энергетических потоков $x_1, x_2, \dots, x_m$ в физические переменные выходных материальных и энергетических потоков $y_1, y_2, \dots, y_n$. Например, в реакторе окисления оксида серы (IV) протекают качественное (на выходе реактора присутствует новый компонент — триоксид серы) и количественное (изменяются концентрации веществ, температура вследствие экзотермичности реакции) преобразования физических параметров входного потока. Кроме входных и выходных переменных элемента различают конструктивные и технологические параметры. Конструктивными параметрами являются: геометрические характеристики аппарата, объем катализатора в реакторе, число тарелок в ректификационной колонне, площадь поверхности теплообмена и расположение труб в теплообменнике. Технологические параметры — это константы скоростей химических реакций, флегмовое число, номер тарелки питания для ректификационной колонны, плотность орошения в абсорбере и т. д. Конструктивные и технологические переменные позволяют управлять процессом, поэтому их называют управляющими переменными или просто управлениями.

Таким образом, каждый элемент ХТС осуществляет преобразование, которое может быть представлено функциональной зависимостью

$$Y = F(X, U), \quad (6.1)$$

где X и Y — векторы параметров состояния входных и выходных потоков; U — вектор конструктивных и технологических переменных. Вид зависимости (6.1) определяется физико-химической природой процессов, протекающих в данном аппарате.

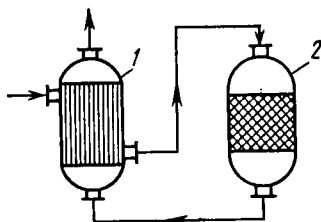


Рис. 6.1. Фрагмент технологической схемы, содержащей теплообменник 1 и реактор 2

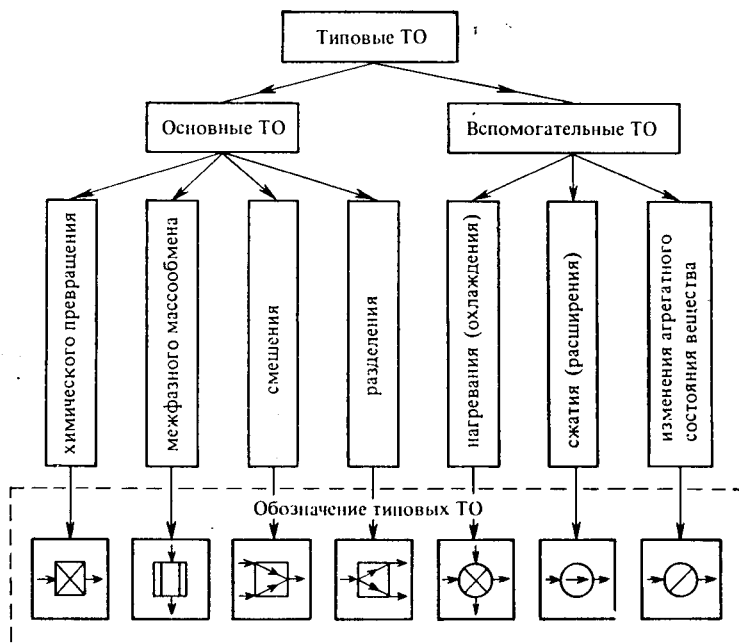


Рис. 6.2. Классификация типовых технологических операторов

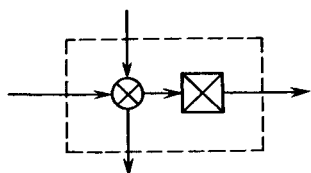


Рис. 6.3. Химический реактор как совокупность двух типовых ТО

Процессы, протекающие в аппаратах, представляют на схемах в виде типовых технологических операторов (ТО), которые подразделяют на основные и вспомогательные (рис. 6.2). С помощью таких операторов можно строить различные структуры ХТС, соединяя операторы различными технологическими связями.

Отдельные аппараты, входящие в состав ХТС, могут выполнять функции нескольких типовых ТО. Например, химический реактор может одновременно осуществлять функции элемента химического превращения и теплообмена. Поэтому на схеме такой реактор может быть представлен в виде совокупности двух ТО, как это показано на рис. 6.3.

Хотя конкретные ХТС отличаются большой сложностью и разнообразием структур, практически все конкретные структуры могут быть при помощи декомпозиции и агрегации элементов (объединение нескольких элементов в так называемый суперэлемент) сведены к небольшому числу типовых структур с характерным соотношением направлений соединяющих их потоков.

Последовательная технологическая связь — это такая связь (рис. 6.4, а), когда поток, выходящий из одного элемента, является входящим для следующего и все технологические потоки проходят через каждый элемент системы не более одного раза. Последовательное соединение элементов — основной прием в химической технологии, так как оно соответствует многошаговому принципу переработки сырья в качественно различных элементах.

Параллельная технологическая связь — это такая связь, когда выходящий из i -го элемента ХТС поток разбивается на несколько параллельных подпотоков (рис. 6.4, б). Параллельная технологическая связь применяется для повышения мощности, надежности, гибкости ХТС, а также при параллельном получении на базе одного исходного вещества двух или нескольких продуктов.

Последовательно-обводная технологическая связь (байпас) — это такая технологическая связь, при реализации которой часть выходного потока из одного элемента минует некоторые элементы ХТС в последовательной цепи аппаратов, а затем снова объединяется с основным потоком. Примером такой связи является цепочка аппаратов: делитель потоков, теплообменник, смеситель потоков (рис. 6.4, в) для регулирования температуры на выходе теплообменного узла. Кроме того, байпас широко применяется в системах переработки с последующим смешением, где для обеспечения заданного состава и качества продукта необходимо переработать не весь поток, а лишь часть его. Потоки смешиваются в таком соотношении, чтобы получился продукт заданного качества.

Обратная технологическая связь (рис. 6.4, г) характеризуется наличием рециркуляционного потока, связывающего выход последующего элемента ХТС с входом предыдущего.

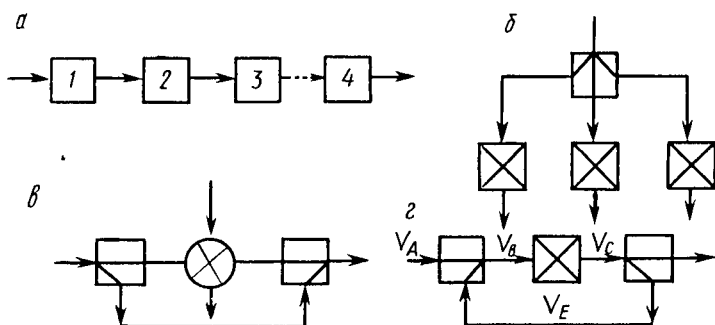


Рис. 6.4. Типы технологических связей:

а — последовательная; б — параллельная; в — последовательно-обводная (байпас); г — обратная

Обратная технологическая связь предусматривает многократное возвращение потоков в один и тот же элемент системы. Типичными примерами ХТС с обратными связями являются ХТС синтеза метанола, аммиака, сульфата бария, гидроочистки дизельных топлив, сульфирования нафталина.

По особенностям технологической структуры ХТС подразделяют на разомкнутые и замкнутые. В разомкнутых ХТС технологические потоки проходят через любой элемент системы только один раз. Замкнутыми называются ХТС, содержащие, по крайней мере, одну обратную технологическую связь по потокам массы (рис. 6.4, *з*), энергии (рис. 6.5, *а*) или комбинированную (рис. 6.5, *б*).

Для характеристики обратных связей используют коэффициент отношения рециркуляции

$$R = V_E / V_B = V_E / V_C,$$

а также коэффициент рециркуляции

$$K_{\text{ц}} = V_B / V_A = V_C / V_D,$$

где V_A , V_B , V_C , V_D , V_E — массовые расходы входного (А), внутренних (В, С), выходного (D) и обратного (Е) технологических потоков (рис. 6.4, *з*).

6.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРЕМЕННЫХ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ РАБОТУ ХТС

Рассмотрим ХТС, изображенную на рис. 6.6. Величины

$$\mathbf{X}^{(k)} = (x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_m^{(k)});$$

$$\mathbf{Y}^{(k)} = (y_1^{(k)}, y_2^{(k)}, \dots, y_n^{(k)});$$

$$\mathbf{U}^{(k)} = (u_1^{(k)}, u_2^{(k)}, \dots, u_r^{(k)})$$

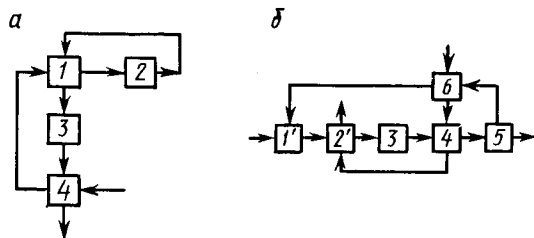


Рис. 6.5. Замкнутая ХТС:

а — по потокам энергии; *б* — комбинированная; 1, 4, 6 — теплообменники; 2, 3 — реакторы; 5 — сепаратор; 1' — смеситель; 2 — компрессор

представляют собой векторы входных, выходных и управлений k -го элемента ХТС.

Входные переменные элементов ХТС, не являющиеся выходными переменными других элементов, будем называть входными переменными данной ХТС (переменные $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}$ на рис. 6.6); выходные переменные элементов ХТС, не являющиеся входными переменными никаких других элементов, — выходными переменными ($y_3^{(3)}, y_4^{(3)}$), а остальные — промежуточными.

Потоки ХТС можно характеризовать векторными величинами, указывающими расход, температуру, давление и состав среды. В этом случае связи между элементами на схеме указываются одной линией. Скалярная величина, численно равная количеству параметров состояния потоков, называется параметричностью. Связи между элементами ХТС задаются соотношениями

$$x_i^{(k)} = y_j^{(h)}, \quad (6.2)$$

т. е. i -я входная переменная k -го блока является одновременно j -й выходной переменной h -го блока. Эти уравнения описывают структуру ХТС. Например, структуру рассматриваемой ХТС задают следующие уравнения:

$$\begin{aligned} x_1^{(2)} &= y_1^{(1)}; & x_2^{(2)} &= y_2^{(1)}; & x_3^{(2)} &= y_3^{(1)}; \\ x_4^{(2)} &= y_1^{(3)}; & x_5^{(2)} &= y_2^{(3)}; & x_3^{(1)} &= y_3^{(2)}; \\ x_4^{(1)} &= y_4^{(2)}; & x_1^{(3)} &= y_1^{(2)}; & x_2^{(3)} &= y_2^{(2)}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Математические описания элементов ХТС имеют вид

$$y_i^{(k)} = f_i^{(k)}(x_1^{(k)}, \dots, x_m^{(k)}, u_1^{(k)}, \dots, u_r^{(k)}). \quad (6.4)$$

Система уравнений технологических связей элементов ХТС (6.3) совместно с математическими описаниями отдельных элементов системы (6.4) представляет собой математическую модель ХТС.

Все переменные, входящие в уравнения (6.3) и (6.4), называются информационными. При проектировании ХТС информационные переменные подразделяют на проектные (заданные) и расчетные (искомые). Среди проектных переменных выделяют регламентированные и оптимизирующие. К регламентированным переменным относят технологические параметры (па-

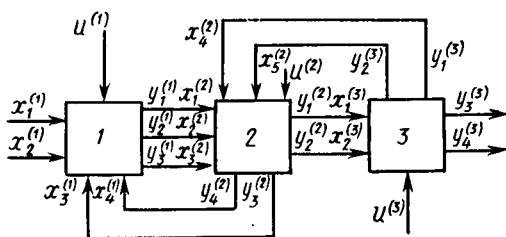


Рис. 6.6. Схема, иллюстрирующая классификацию переменных величин, характеризующих работу ХТС

параметры состояния потоков: расход, давление, температура, состав, активность катализатора, плотность орошения в абсорбере и др.) и конструкционные параметры элементов (конструкционный тип аппаратов, их размеры, количество). Регламентированные переменные находятся по данным проектного задания.

Переменные, которые можно менять при заданных значениях регламентированных переменных с целью нахождения оптимального режима работы ХТС, называют оптимизирующими.

Необходимо отметить, что в качестве свободных (независимых переменных) из всего множества информационных переменных могут быть выбраны только проектные переменные ХТС.

Разность между числом информационных переменных и числом информационных связей или условий, которые существуют между переменными, называют числом степеней свободы ХТС L . Оно представляет собой число свободных переменных, которые можно менять при оптимизации ХТС.

6.3. ОЦЕНКА СВОЙСТВ ХТС

Вследствие внутренней связности процессов массо- и теплообмена, больших расходов сырья, значительных капитальных затрат на сооружение установки и т. д. ХТС характеризуется множеством различных свойств, большинство из которых должны быть выражены либо в высокой степени (положительные свойства), либо в малой степени (отрицательные свойства).

Для количественной оценки того, в какой степени данная система обладает тем или иным свойством, используют методы оценки свойств ХТС. Носитель оценки того или иного свойства ХТС называется параметром качества или свойства, критерием качества или свойства, критерием качества ХТС, а в связи с оптимизацией — критерием оптимальности.

Различают следующие большие группы критериев: критерии оценки степени использования сырья, энергии и качества выпускаемой продукции; такими критериями являются: степень превращения, селективность, КПД и т. д.; критерии оценки качества функционирования ХТС; сюда относятся критерии для оценки таких свойств, как устойчивость, чувствительность, надежность и др.; экологические критерии; социально-психологический критерий; он характеризует обслуживаемость системы, условия работы на местах и т. д.; экономические критерии, оценивающие, например, капиталовложения, себестоимость, приведенные затраты, доход и т. п.

Связь между критериями качества, переменными и параметрами ХТС называют моделью качества или целевой функцией

$$F = F(X, Y, U, P, \tau),$$

(6.5)

где $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$ — векторы параметров состояния входных и выходных потоков; $\mathbf{U}$ — вектор управлений; $\mathbf{P}$ — вектор параметров (физико-химические, экономические и т. д.); τ — время (для критериев динамики, надежности и т. д.). Целевая функция может быть задана аналитически, в виде алгоритма (программы, корреляционной зависимости и т. д.).

6.4. ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ СИНТЕЗА, АНАЛИЗА И ОПТИМИЗАЦИИ ХТС

Среди разнообразных математических задач, связанных с разработкой новых и совершенствованием существующих ХТС, следует особо выделить задачи синтеза, анализа и оптимизации.

Глобальная задача синтеза показана на рис. 6.7. Из заданных видов сырья, энергии, технологического оборудования, различных путей химического превращения исходных веществ в целевые продукты необходимо создать ХТС, обладающую требуемыми свойствами. В символической записи задача синтеза имеет вид:

$$\text{extr}_{\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{S}} F(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{S}, \mathbf{P}); \quad (6.6)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{S}, \mathbf{P}) = 0; \quad (6.7)$$

$$\mathbf{N}(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{S}, \mathbf{P}) \geq 0, \quad (6.8)$$

где F — целевая функция; $\mathbf{M}$ — модели элементов ХТС; $\mathbf{N}$ — ограничения; $\mathbf{X}$ — вектор переменных состояния; $\mathbf{U}$ — вектор управлений; $\mathbf{S}$ — вектор структурных переменных; $\mathbf{P}$ — вектор параметров модели.

Из-за большой размерности задачи синтеза необходимо проводить декомпозицию общей проблемы. Декомпозиция задачи син-

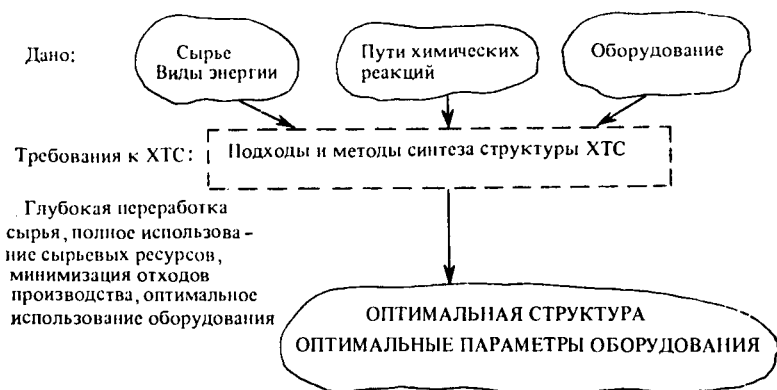


Рис. 6.7. Общая постановка задачи синтеза оптимальной структуры ХТС

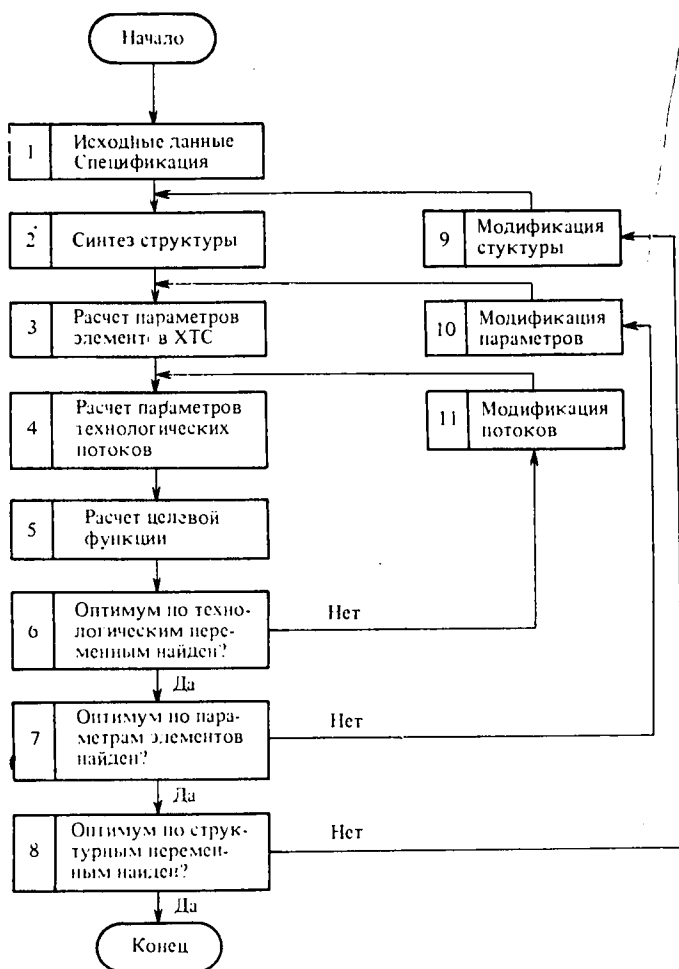


Рис. 6.8. Один из вариантов декомпозиции исходной задачи синтеза оптимальной структуры ХТС

теза может быть проведена по группам измеряемых величин (рис. 6.8) или на основании последовательности выполнения основных операций (рис. 6.9). В этом случае можно использовать известные методы для синтеза отдельных подсистем. Необходимо отметить, что задачи синтеза не могут быть полностью формализованы и требуют творческого участия инженера.

Задача синтеза обычно многовариантна, ибо одни и те же значения выходных параметров ХТС могут быть обеспечены при различной структуре системы и разных режимах функционирования ее элементов.

Задача синтеза имеет определенные особенности при проектировании новой и реконструкции существующей ХТС. Так, при создании новой ХТС обычно имеется много возможностей выбора элементов и связей между ними. При реконструкции ХТС приходится сохранять все или часть ее элементов, а также все или часть связей между элементами.

Задачи анализа ХТС подразделяют на анализ структуры и качества функционирования. Цель анализа структуры ХТС — выявление ее структурных особенностей и нахождение последовательности расчета элементов, а цель анализа качества функционирования ХТС — получение количественных оценок ее основных свойств: чувствительности, надежности, устойчивости и т. д.

Задача оптимизации ХТС является комплексной. Она включает в себя как оптимизацию структуры, так и оптимизацию режимов функционирования элементов. Цель оптимизации — обеспечение наиболее высоких технико-экономических показателей ХТС.

Следует отметить связь, которая существует между задачами оптимизации, синтеза и анализа. Действительно, при создании

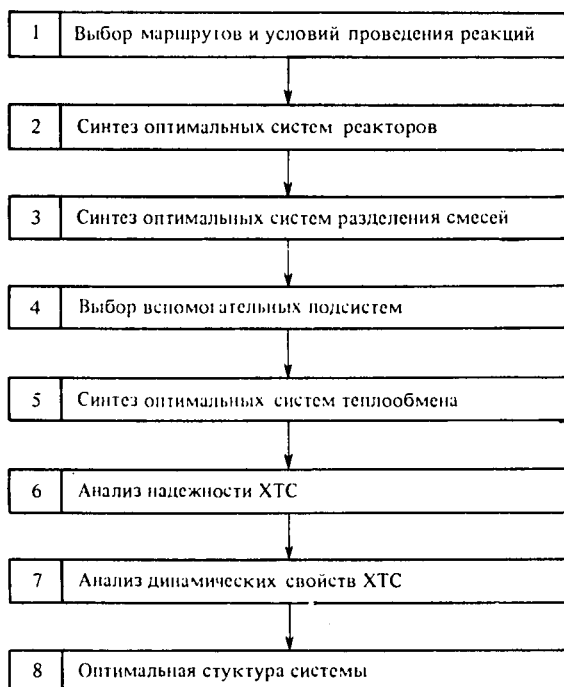


Рис. 6.9. Этапы синтеза оптимальной структуры системы

нового производства выполняется синтез нескольких альтернативных вариантов, анализируются их технико-экономические показатели, производится поиск окончательного оптимального варианта. Для решения этих задач широко используют различные методы расчета ХТС.

6.5. РАСЧЕТ ХТС

Методы решения этой задачи можно разделить на две группы: интегральные и декомпозиционные.

Суть интегральных методов расчета заключается в объединении систем уравнений, описывающих работу отдельных аппаратов, в одну большую систему уравнений и решении этой системы.

Так, например, для ХТС, приведенной на рис. 6.6, может быть записана следующая система уравнений:

$$y_1^{(1)} = f_1^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, x_4^{(1)}, U^{(1)}),$$

$$y_2^{(1)} = f_2^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, x_4^{(1)}, U^{(1)}),$$

$$y_3^{(1)} = f_3^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, x_4^{(1)}, U^{(1)}),$$

$$y_1^{(2)} = f_1^{(2)}(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, x_4^{(2)}, x_5^{(2)}, U^{(2)}),$$

$$y_2^{(2)} = f_2^{(2)}(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, x_4^{(2)}, x_5^{(2)}, U^{(2)}),$$

$$y_3^{(2)} = f_3^{(2)}(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, x_4^{(2)}, x_5^{(2)}, U^{(2)}),$$

$$y_4^{(2)} = f_4^{(2)}(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, x_4^{(2)}, x_5^{(2)}, U^{(2)}),$$

$$y_1^{(3)} = f_1^{(3)}(x_1^{(3)}, x_2^{(3)}, U^{(3)}),$$

$$y_2^{(3)} = f_2^{(3)}(x_1^{(3)}, x_2^{(3)}, U^{(3)}),$$

$$y_3^{(3)} = f_3^{(3)}(x_1^{(3)}, x_2^{(3)}, U^{(3)}),$$

$$y_4^{(3)} = f_4^{(3)}(x_1^{(3)}, x_2^{(3)}, U^{(3)})$$

или с учетом уравнений связей (6.3):

$$y_1^{(1)} = f_1^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, y_2^{(2)}, y_4^{(2)}, U^{(1)}),$$

$$y_2^{(1)} = f_2^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, y_3^{(2)}, y_4^{(2)}, U^{(1)});$$

.....

$$y_3^{(3)} = f_3^{(3)}(y_1^{(2)}, y_2^{(2)}, U^{(3)});$$

$$y_4^{(3)} = f_4^{(3)}(y_1^{(2)}, y_2^{(2)}, U^{(3)}).$$

При заданных значениях $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$, $U^{(1)}$, $U^{(2)}$, $U^{(3)}$ последняя система уравнений включает 11 неизвестных.

К недостаткам этой группы методов следует отнести: 1) большую размерность единой системы уравнений; 2) специфичность каждой системы уравнений, соответствующей конкретно рассматриваемой ХТС.

Первый недостаток обусловлен тем, что в реальную ХТС входит много аппаратов, каждый из которых описывается сравнительно небольшой системой уравнений. Однако суммарная размерность единой системы уравнений получается настолько большой, что получившуюся систему не всегда удастся решить на современных ЭВМ.

Второй недостаток — неповторяемость систем уравнений — вызывает необходимость при решении задачи на ЭВМ или составлять каждый раз заново программу вычислений, или проводить вручную большую подготовительную работу. При этом достаточно сложно автоматизировать решение задачи расчета ХТС.

Суть декомпозиционных методов заключается в том, что каждый аппарат или группу аппаратов рассчитывают отдельно, а расчет всей ХТС состоит из последовательности расчетов отдельных аппаратов. При этом размерность каждой системы уравнений небольшая, так как рассчитывается каждый раз только один аппарат. Кроме того, типов аппаратов сравнительно немного.

Следовательно, можно заранее составить подпрограммы для расчета отдельных аппаратов (модули) и из этих подпрограмм составить программу расчета всей ХТС, т. е. автоматизировать процесс расчета. В этом смысле декомпозиционные методы обладают значительными преимуществами перед интегральными. Интегральные и декомпозиционные методы подразделяют на итерационные и безытерационные.

Обычно в ХТС выделяют физические потоки двух видов: технологические и условные.

Технологические потоки обеспечивают взаимосвязь элементов между собой, а также между системой и окружающей средой. Под условными потоками понимают внутренние источники (стоки) вещества и энергии (физические и химические превращения внутри элементов ХТС), а также рассеивание (потери) вещества или энергии в окружающую среду.

Каждому внутреннему источнику (стоку) вещества соответствует фиктивный материальный поток, а каждому внутреннему источнику (стоку) теплоты — фиктивный тепловой поток.

Преобразования входных потоков в выходные (6.1) подчиняются законам сохранения массы и энергии, т. е. для каждого элемента ХТС может быть записана система уравнений материально-тепловых балансов (МТБ), включающая следующие независимые уравнения:

материального баланса по общему массовому расходу вещества

$$\sum_{i=1}^n G_i = 0; \quad (6.9)$$

материального баланса по массовым расходам компонентов

$$\sum_{i=1}^n G_i c_{ij} + \sum_{k=1}^m G_k^* = 0; \quad j = 1(1)p; \quad (6.10)$$

теплового баланса

$$\sum_{i=1}^n G_i c_i t_i + \sum_{k=1}^m Q_k^* = 0, \quad (6.11)$$

где G_i — массовый расход вещества i -го потока; c_{ij} — доля j -го компонента в единице общего расхода вещества (p — число компонентов); G_k^* — массовый расход k -го фиктивного потока; c_i — средняя удельная теплоемкость; t_i — температура; Q_k^* — расход теплоты k -го теплового фиктивного потока.

При известных значениях общего расхода, температуры и состава всех потоков технологической схемы из уравнений (6.9) — (6.11) легко определить тепловые нагрузки и массовые покомпонентные расходы каждого элемента ХТС.

Наиболее часто задача расчета параметров состояния потоков ХТС формулируется следующим образом:

при заданном наборе переменных входных потоков системы и управляющих параметров каждого элемента ХТС необходимо определить значения переменных промежуточных и выходных потоков.

Расчет параметров состояния разомкнутой проточной схемы сводится к последовательному однократному расчету элементов ХТС в соответствии с уравнениями (6.1) и (6.2). Например, для схемы, изображенной на рис. 6.10, заданными являются значения

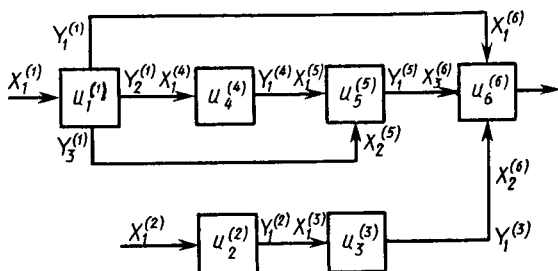


Рис. 6.10. Разомкнутая схема:

X — вектор параметров состояния i -го входного потока i -го элемента ХТС; $Y_k^{(i)}$ — вектор параметров состояния k -го выходного потока i -го элемента ХТС; U — вектор управлений

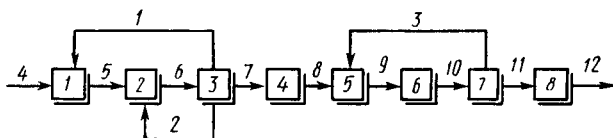


Рис. 6.11. Замкнутая схема

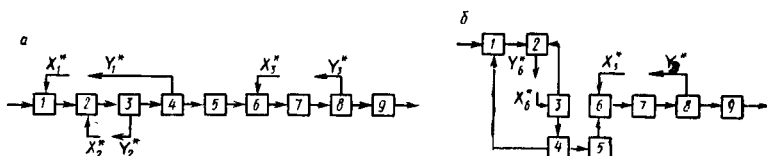


Рис. 6.12. Варианты разомкнутой схемы, соответствующей замкнутой схеме, приведенной на рис. 6.10

параметров векторов входных потоков $X_1^{(1)}$, $X_2^{(4)}$, $X_2^{(5)}$ и значения векторов конструктивных и технологических параметров $U^{(1)}$, ..., $U^{(7)}$.

По уравнению (6.1) с помощью специального вычислительно-го блока (программного модуля) можно определить $Y_1^{(1)}$. В соответствии с (6.2) $X_1^{(2)} = Y_1^{(1)}$. Теперь можно найти $Y_1^{(2)}$ и $Y_2^{(2)}$, а затем аналогичным образом найти параметры состояния потоков элементов 4, 5, 6, 3, 7.

Расчет замкнутых циклических схем основывается на разрыве обратных связей. В схеме на рис. 6.11 можно разорвать, например, потоки 1, 2, 3 и, таким образом, получить разомкнутую схему (рис. 6.12, а). При разрыве p -го потока, связывающего k -й блок с l -м, вектор переменных после разрыва будем обозначать через X_p^* , а вектор переменных до разрыва Y_p^* .

Для соответствия режима в разомкнутой схеме режиму в замкнутой схеме необходимо, чтобы для каждого разорванного потока выполнялось равенство

$$X_p^* = Y_p^*. \quad (6.12)$$

Задаваясь произвольными значениями X_p^* , после расчета разомкнутой схемы будем получать различные значения Y_p^* .

Таким образом, векторы Y_p^* ($p=1, 2, 3$) на рис. 6.12, а являются некоторыми функциями X_p^* :

$$Y_p^* = \varphi_p(X_1^*, \dots, X_p^*). \quad (6.13)$$

Подставив (6.13) в (6.12), получим систему нелинейных уравнений:

$$X_p^* = \varphi_p(X_1^*, \dots, X_p^*). \quad (6.14)$$

Более удобно эту систему представить в виде

$$F(X_1^*, \dots, X_p^*)_{p-1,2,3} \equiv X_p^* = -\varphi_p(X_1^*, \dots, X_p^*) = 0. \quad (6.15)$$

Если параметричность всех потоков одинакова и равна m , то для расчета схемы, представленной на рис. 6.11, а, необходимо решить систему уравнений, порядок которой равен $3m$. При этом для нахождения правых частей уравнения (6.15) на каждой итерации необходимо рассчитывать разомкнутую схему (рис. 6.12, а) в последовательности 1, 2, ..., 9.

Для решения системы нелинейных уравнений используют различные методы: Ньютона, простой и модифицированной итерации. Для уменьшения затрат машинного времени на вычисление правых частей системы уравнений (6.15) применяют квазиньютоновские методы.

Систему (6.15) можно упростить. Разорвем вместо потоков 1, 2, 3 потоки 3 и 6. Легко видеть, что полученная схема (рис. 6.12, б) также разомкнутая. Вначале рассчитаем совокупность блоков 1, 2, 3 (в последовательности 3, 1, 2); независимость их расчета видна из рис. 6.12, б. Другими словами, сначала решим систему уравнений

$$X_5^* - \varphi(X_6^*) = 0. \quad (6.16)$$

После этого рассчитаем блок 4, а потом совокупность блоков 5, 6, 7 и, наконец, блок 8. Расчет совокупности блоков 5, 6, 7 эквивалентен решению системы уравнений:

$$X_3^* - \varphi(X_3^*) = 0. \quad (6.17)$$

В результате решение одной системы уравнений порядка $3m$ заменим решением двух систем порядка m .

Таким образом, непосредственно перед расчетом ХТС необходимо выполнить анализ ее структуры, который заключается в выделении комплексов, т. е. совокупности элементов ХТС, рассчитываемых совместно, определении оптимального множества разрываемых потоков и определении последовательности расчета полученной разомкнутой схемы. В том случае, когда число обратных связей невелико, анализ структуры может быть выполнен вручную. Если схема сложная, используют специальные алгоритмы структурного анализа, реализованные в виде программы ЭВМ.

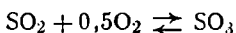
Рассмотренный метод весьма универсален и эффективен при расчете параметров состояния потоков, оценке чувствительности целевой функции к изменениям некоторых параметров и при оптимизации.

На стадии предпроектной разработки, когда требуется оценить эффективность функционирования производства по укрупненным показателям, можно воспользоваться упрощенными, линейными моделями элементов ХТС

$$Y = [A] X, \quad (6.18)$$

где Y и X — векторы параметров состояния входных и выходных потоков; $[A]$ — матрица преобразования или операционная матрица, элементы которой соответствуют коэффициентам функциональной связи между элементами векторов входных ($x_1, \dots, x_m$) и выходных ($y_1, \dots, y_n$) переменных данного аппарата. Элементами матрицы преобразования могут быть коэффициенты разделения, степень превращения, стехиометрические коэффициенты, степень абсорбции, КПД и др., а также коэффициенты уравнения линейной регрессии.

Например, линейная модель реактора окисления диоксида серы при заданной степени превращения α может быть записана так:



$$y_1 = x_1(1 - \alpha); \quad y_2 = x_2 - 0,5\alpha x_1; \quad y_3 = x_3 + \alpha x_1; \quad y_4 = x_4$$

или в матричном виде

$$\underbrace{\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix}}_Y = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 - \alpha & 0 & 0 & 0 \\ -0,5\alpha & 1 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{[A]} \underbrace{\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}}_X.$$

Здесь x_1, x_2, x_3, x_4 — массовые расходы SO_2, O_2, SO_3, N_2 на входе в реактор; $y_1, \dots, y_4$ — то же, на выходе реактора.

Математическая модель ХТС при использовании линейных моделей отдельных аппаратов может быть записана следующим образом:

$$[C][X^{(1)}, X^{(2)}, \dots, X^{(k)}, X^{(N)}, Y]^T = 0, \quad (6.19)$$

где $X^{(k)}$ — вектор-строка входных элементов k -го аппарата; Y — вектор-строка выходных переменных системы; $[C]$ — эквивалентная матрица преобразования, элементы которой соответствуют элементам операционных матриц отдельных аппаратов; N — число аппаратов; T — знак транспонирования.

При расчете ХТС значения входных переменных системы и проектных технологических и конструктивных параметров выделяют в самостоятельный вектор U с соответствующей ему матрицей преобразования $[B_1]$. Так как выходные переменные не оказывают влияния на остальные параметры, они могут быть рассчитаны отдельно, после определения промежуточных переменных. Тогда математическое описание ХТС может быть представлено в виде:

$$[C_1][X_1^{(1)}, \dots, X_1^{(k)}, \dots, X_1^{(N)}]^T + [B_1]U^T = 0, \quad (6.20a)$$

$$Y = [C_2][X_1^{(1)}, \dots, X_1^{(N)}]^T + [B_2]U^T, \quad (6.20б)$$

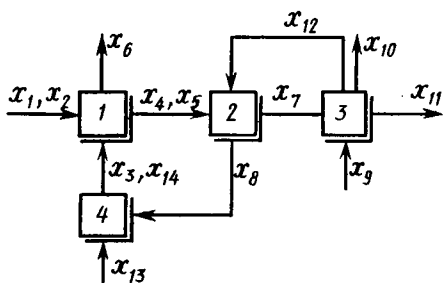


Рис. 6.13. Схема замкнутой ХТС

где $[C_1]$, $[C_2]$, $[B_1]$, $[B_2]$ — эквивалентные матрицы преобразования; $X_1^{(k)}$ — вектор входных переменных k -го элемента ХТС, за исключением переменных, входящих в вектор U ; Y — вектор выходных переменных системы.

Система уравнений (6.20) является линейной, поэтому расчет ХТС по уравнениям не требует итерационного уточнения параметров состояния по-

токов между аппаратами. ХТС рассчитывают в два приема: сначала в результате решения системы линейных уравнений (6.20а) (например, методом Гаусса) определяют вектор промежуточных переменных, а затем по уравнению (6.20б) определяют вектор выходных переменных системы.

Построение эквивалентных матриц преобразования поясним на примере ХТС, приведенной на рис. 6.13. Математические модели отдельных элементов имеют вид:

$$\text{№ 1. } \begin{bmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{14} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{34} & \dots & a_{34} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}, \quad \text{№ 2. } \begin{bmatrix} x_7 \\ x_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_{12} \end{bmatrix}.$$

$$\text{№ 3. } \begin{bmatrix} x_{10} \\ x_{11} \\ x_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ \vdots & \vdots \\ c_{31} & c_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_7 \\ x_8 \end{bmatrix}, \quad \text{№ 4. } \begin{bmatrix} x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_8 \\ x_{13} \end{bmatrix}.$$

На основании матриц преобразования отдельных элементов ХТС могут быть получены эквивалентные матрицы преобразования $[C_1]$ и $[B_1]$. Система уравнений (6.20а) для нашего примера имеет вид:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{13} & a_{14} \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & a_{23} & a_{24} \\ b_{11} & b_{12} & -1 & b_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{31} & -1 & 0 & 0 & 0 \\ b_{21} & b_{22} & 0 & b_{23} & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{11} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{21} & 0 & -1 \end{bmatrix}}_{[C_1]} \begin{bmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_7 \\ x_{12} \\ x_8 \\ x_3 \\ x_{14} \end{bmatrix} +$$

$$+ \underbrace{\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{32} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{12} & 0 \\ 0 & 0 & d_{22} & 0 \end{bmatrix}}_{[B_1]} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_{13} \\ x_9 \end{bmatrix} = 0.$$

Например, первые строки $[C_1]$ и $[B_1]$ заполняются следующим образом: из математической модели элемента № 1 следует, что

$$x_4 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_{14}.$$

Последнее уравнение может быть переписано в виде

$$-1x_4 + a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_{14} = 0,$$

или

$$-1x_4 + 0x_5 + 0x_7 + 0x_{12} + 0x_8 + a_{13}x_3 + a_{14}x_{14} + a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + 0x_{13} + 0x_9 = 0,$$

или

$$\underbrace{[-1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad a_{13} \quad a_{14}]}_{\text{первая строка матрицы } [C_1]} [x_4 \quad x_5 \quad x_7 \quad x_{12} \quad x_8 \quad x_3 \quad x_{14}]^T + \underbrace{[a_{11} \quad a_{12} \quad 0 \quad 0]}_{\text{первая строка матрицы } [B_1]} [x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad x_9]^T = 0.$$

Таким образом, получили первые строки эквивалентных матриц преобразования $[C_1]$ и $[B_1]$. Аналогично заполняются матрицы $[C_2]$ и $[B_2]$.

Принципы составления материальных и тепловых балансов элементов ХТС (отдельного процесса или реактора) описаны в гл. 2 (см. с. 56).

Информация о параметрах потоков и о нагрузках на элементы ХТС, полученная в результате расчета систем уравнений балансов, может быть представлена в виде сводной таблицы материальных и тепловых балансов, таблиц покомпонентного состава потоков, диаграммой балансов.

Сводную таблицу балансов составляют таким образом, чтобы в левой ее половине были перечислены и просуммированы все статьи прихода, а в правой — все статьи расхода.

Таблицы покомпонентного состава содержат число строк, равное количеству технологических потоков. В столбцах для каждого потока указываются общий расход, расход и концентрация отдельных компонентов, температура и энтальпия.

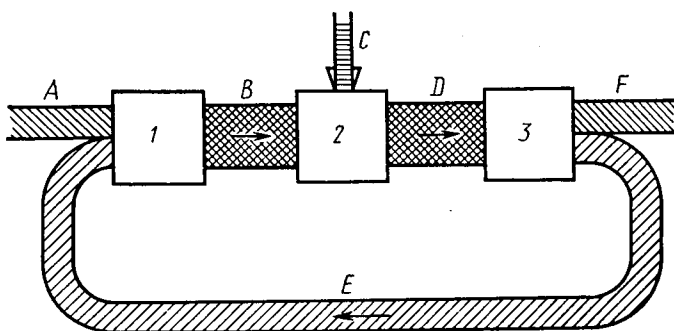


Рис. 6.14. Диаграмма материального баланса простой замкнутой ХТС

Диаграммы балансов (рис. 6.14) изображают на миллиметровой бумаге, строго соблюдая масштабы и размеры полос, отвечающих массовым и тепловым расходам физических потоков ХТС.

В центре листа бумаги изображают ствол (общее количество веществ и теплоты), разветвленный влево и вправо на полосы входящих и выходящих потоков (каждую из них вычерчивают в соответствующем масштабе). Обычно диаграммы балансов используют для небольших подсистем.

6.6. ОСОБЕННОСТИ ЗАДАЧ ОПТИМИЗАЦИИ ХТС

Задача оптимизации ХТС является типичной задачей нелинейного программирования. Для этого необходимо найти экстремум целевой функции F :

$$\text{extr}_{x_1, \dots, x_n} F(x_1, \dots, x_n)$$

при наличии ограничений типа равенств

$$\varphi_i(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad i = 1, \dots, m; \quad m < n$$

и ограничений типа неравенств

$$\psi_k(x_1, \dots, x_n) \geq 0 \quad k = 1, \dots, r.$$

Ограничениями типа равенств при оптимизации ХТС являются математические модели элементов ХТС (6.1) и уравнения связей между переменными (6.2).

Ограничениями типа неравенств являются дополнительные условия, вытекающие из регламента производства (например, температура в реакторе окисления диоксида серы не должна превышать 870 К или давление в сушилке в процессе сушки темпленда должно быть не более 0,5 МПа).

В то же время задачи оптимизации ХТС имеют ряд специфических особенностей. Необходимо отметить прежде всего высокую размерность, связанную с большим числом независимых переменных, а также большое число ограничений.

Математические описания многих аппаратов достаточно сложны. Например, материальные и тепловые балансы каталитических реакторов, абсорберов и некоторых других аппаратов описываются системами дифференциальных уравнений в частных производных. Сложность задачи оптимизации ХТС обусловлена большим количеством входящих в нее элементов и наличием обратных связей между ними.

В настоящее время имеется два основных подхода к оптимизации ХТС: оптимизация ХТС как единого целого и поблочная оптимизация (декомпозиционные методы).

При оптимизации ХТС как единого целого все оптимизируемые переменные (чаще всего это векторы управлений отдельных элементов ХТС) варьируются одновременно в соответствии с выбранной оптимизирующей процедурой (например, с помощью симплекс-метода, метода Бокса, градиентных методов оптимизации) *.

Для расчета целевой функции

$$F = \sum F^{(k)}(X^{(k)}, Y^{(k)}, U^{(k)}), \quad (6.21)$$

где $F^{(k)}$ — часть критерия оптимизации, относящаяся к k -му блоку; $X^{(k)}$, $Y^{(k)}$, $U^{(k)}$ — векторы входных, выходных и управляющих переменных k -го блока.

Необходимо вычислить параметры состояния всех технологических потоков ХТС, поэтому на каждом шаге оптимизации требуется выполнять расчет всей системы.

При поблочной оптимизации задача оптимизации схемы сводится к ряду взаимосвязанных задач оптимизации отдельных аппаратов или групп аппаратов (блоков).

При делении общей задачи оптимизации схемы на частные подзадачи отдельных блоков основная трудность состоит в том, чтобы сконструировать критерий оптимизации для каждого блока. Указанная трудность обусловлена взаимным влиянием блоков в схеме. Если произвести оптимизацию некоторого блока на основании критерия, отражающего работу только этого блока, то неизвестно, будет ли это хорошо с точки зрения общего критерия (6.21), поскольку при оптимизации выделенного блока не учитывается работа остальных блоков системы.

Пусть, например, необходимо оптимизировать отдельно реактор из условия максимума выхода целевого продукта. Однако увеличение его выхода может сопровождаться увеличением выхода побочных продуктов, что, в свою очередь, может отразиться на

* Вычислительные методы оптимизации описаны в кн.: Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975.

работе аппаратов разделения. Кроме того, могут возрасти расходы сырья. Таким образом, задачу автономной оптимизации отдельных аппаратов необходимо ставить так, чтобы исключить взаимное влияние блоков.

Существующие декомпозиционные методы (метод цен, метод закрепления промежуточных переменных, метод динамического программирования и др.) дают возможность свести задачу оптимизации к итерационной процедуре, на каждой итерации которой автономно оптимизируются отдельные блоки.

В качестве примера кратко рассмотрим декомпозиционный метод закрепления переменных. Метод позволяет временно изолировать блок (агрегат, аппарат), исключив его влияние на остальные блоки схемы, и основан на принципе закрепления входных и выходных переменных блоков схемы. Предположим, что входные и выходные переменные ХТС заданы. Дадим каждой промежуточной переменной в схеме некоторое значение. Рассмотрим k -й блок и будем искать значения его варьируемых параметров, обеспечивающих максимум функции F (6.21). Так как значения входных и выходных переменных k -го блока фиксированы, изменение его варьируемых параметров (конструктивных и технологических) не отразится на режиме работы остальных блоков и в выражении для F изменится только $F^{(k)}$. Тогда можно считать, что при фиксированных входных и выходных переменных k -го блока оптимизация схемы по его варьируемым параметрам эквивалентна оптимизации данного блока с критерием $F^{(k)}$.

Таким образом, оптимизация схемы сводится к оптимизации отдельных блоков:

$$\max_{\mathbf{u}} F = \max_{\mathbf{u}^{(1)}} F^{(1)} + \dots + \max_{\mathbf{u}^{(N)}} F^{(N)}. \quad (6.22)$$

Общий алгоритм оптимизации схемы в данном случае выглядит следующим образом. Вначале задаются значениями всех промежуточных переменных. Затем в соответствии с (6.22) оптимизируют отдельно каждый блок, используя для него критерий $F^{(k)}$, а следовательно, получают оптимальное значение F . Далее, согласно применяемому поисковому алгоритму изменяют значения промежуточных переменных, после чего опять проводится оптимизация отдельно каждого блока схемы и т. д.

Необходимо отметить, что оптимальные конструктивные и технологические параметры (управления) каждого элемента ХТС при оптимизации должны удовлетворять ограничениям типа равенств

$$y_i^{(k)} = f_i^{(k)}(x_1^{(k)}, \dots, x_m^{(k)}, u_1^{(k)}, \dots, u_r^{(k)}). \quad (6.23)$$

$$i = 1, \dots, n$$

Заметим, что решение задачи возможно, если число управлений

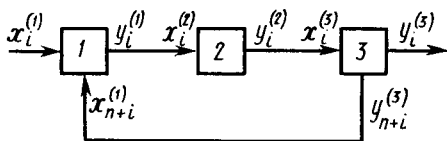


Рис. 6.15. Схема реактора с рециклом

$u_j^{(k)}$ больше числа выходных переменных блока или равно ему:
 $r \geq n$. (6.24)

При $r=n$ управления $u_j^{(k)}$ определяются из системы (6.23) однозначно.

Если условие (6.24) не соблюдается в некотором аппарате, тогда данный аппарат уже не может считаться блоком и должен быть подсоединен к одному из соседних аппаратов, т. е. к аппаратам, с которыми он связан входными или выходными потоками. Можно объединять в один блок и большее число аппаратов.

Иногда уравнения аппарата, не содержащие варьируемых параметров, рассматривают как соотношения, которые накладываются на входные и выходные переменные соседних аппаратов.

Покажем это на примере схемы, состоящей из смесителя, реактора и абсорбера (рис. 6.15). Для смесителя можем записать уравнения:

$$y_i^{(1)} = a_1 x_i^{(1)} + a_2 x_{n+i}^{(1)}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (6.25)$$

Предположим, что в аппаратах 2 и 3 выполняются условия (6.24). Примем эти аппараты за блоки. Будем считать, что параметричность всех потоков одинакова и равна n .

Соотношения связи имеют вид:

$$x_i^{(2)} = y_i^{(1)}; \quad (6.26)$$

$$x_i^{(3)} = y_i^{(2)}; \quad (6.27)$$

$$x_{n+i}^{(1)} = y_{n+i}^{(3)}. \quad (6.28)$$

С учетом (6.26) и (6.28) уравнение (6.25) можно переписать так:

$$x_i^{(2)} = a_1 x_i^{(1)} + a_2 y_{n+i}^{(3)}. \quad (6.29)$$

Поскольку блоками в данном случае служат аппараты 2 и 3, декомпозиционный метод выглядит следующим образом. На 1-м уровне блоки 2 и 3 оптимизируются в отдельности при фиксированных значениях переменных: $x_i^{(2)}$, $y_i^{(2)}$, $x_i^{(3)}$, $y_{n+i}^{(3)}$.

На втором уровне максимизируется функция F по независимым переменным $x_i^{(2)}$ и $x_i^{(3)}$. Переменные $y_i^{(2)}$ и $y_{n+i}^{(3)}$ считаются зависимыми и определяются из соотношений (6.27) и (6.29).

Основное достоинство декомпозиционных методов состоит в том, что на 1-м уровне приходится оптимизировать не всю схему, а отдельные блоки.

Таким образом, задача оптимизации большой размерности сводится к ряду взаимосвязанных задач меньшей размерности. Однако в декомпозиционных методах приходится осуществлять итерационную процедуру на 2-м уровне, причем число итерационных переменных тем больше, чем на большее число блоков разбивается данная схема. Таким образом, приемлемый путь лежит в разумном сочетании всех подходов.

6.7. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХТС

Чувствительность ХТС — это свойство системы изменять характеристики ее функционирования под влиянием изменений собственных параметров системы (параметров элементов и параметров технологического режима) и внешних возмущающих воздействий.

Введем некоторые определения. Пусть элемент ХТС описывается уравнением

$$\mathbf{Y} = F(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{P}), \quad (6.30)$$

где $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{U}$ — векторы входных, выходных и управляющих переменных; $\mathbf{P}$ — вектор параметров математической модели.

Под чувствительностью выходной переменной относительно параметра p_j будем понимать величину:

$$S_{p_j}^{y_i} = \partial y_i / \partial p_j. \quad (6.31)$$

Аналогично определяется чувствительность выходной переменной относительно входных и управляющих переменных:

$$S_{x_k}^{y_i} = \partial y_i / \partial x_k. \quad (6.32)$$

$$S_{u_l}^{y_i} = \partial y_i / \partial u_l. \quad (6.33)$$

Иногда используют нормированные чувствительности:

$$\bar{S}_{u_l}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \frac{p_j}{y_i}; \quad (6.34)$$

$$\bar{S}_{x_k}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k} \frac{x_k}{y_i}; \quad (6.35)$$

$$\bar{S}_{u_l}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial u_l} \frac{u_l}{y_i}. \quad (6.36)$$

Эти величины безразмерны и с их помощью можно сопоставлять и оценивать влияние различных параметров и управлений на выходные величины элементов ХТС.

Для исследования влияния различных параметров на поведение ХТС в целом используют оценку чувствительности критерия эффективности функционирования ХТС (целевой функции, F):

$$S_{p_j}^F = \frac{\partial F}{\partial p_j} p_j. \quad (6.37)$$

Дадим краткую характеристику встречающихся в химической технологии задач, для решения которых используется анализ чувствительности.

Определение степени значимости задач. С помощью анализа чувствительности можно определить, какие параметры оказывают наибольшее влияние на «поведение» технологического процесса и их относительный порядок по отношению к соответствующему критерию. С помощью этой информации инженер-проектировщик устанавливает требования к системе автоматического регулирования, выбирает каналы управления производством, задает входные переменные таким образом, чтобы их флуктуации воздействовали на технологический процесс по возможности в меньшей степени.

Выбор необходимой точности моделей отдельных аппаратов при моделировании ХТС. Для каждого элемента ХТС может существовать ряд моделей, отличающихся точностью, а следовательно, сложностью. При применении точных моделей достигаются точные результаты, но получение их может потребовать слишком больших затрат машинного времени, даже на современных ЭВМ. Данная проблема может быть решена следующим образом. Вначале анализируется чувствительность критерия, характеризующего работу схемы, по отношению к параметрам грубых моделей разных аппаратов схемы. Далее рекомендуется использовать более точные модели для тех аппаратов, по параметрам которых наблюдается наибольшая чувствительность.

Формирование критериев устойчивости. Методы теории чувствительности нашли применение для анализа устойчивости каталитических реакторов с различными тепловыми обратными связями. Так, например, для реакторного узла (см. рис. 6.1) сформирован критерий, позволяющий оценить его устойчивость. Система устойчива, если

$$\frac{dT_k}{dT_n} < 1 + \frac{1}{A}, \quad (6.38)$$

где $A = G\bar{c}/(k_r F)$; k_r — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплопередачи в теплообменнике; G — расход газа на входе в систему; $\bar{c}$ — средняя теплоемкость; T_n , T_k — температуры на входе и на выходе из реактора.

Оптимизация ХТС с учетом чувствительности. В математические модели, на основе которых проводится оптимизация ХТС, входят параметры, определяемые с той или иной степенью точности (константы скоростей химических реакций, коэффициенты теп-

ло- и массопередачи и др.). Кроме того, при реализации промышленного процесса возможны непредсказуемые изменения некоторых параметров (например, падение активности катализатора вследствие спекания, механического разрушения, отравления) *.

Анализ чувствительности целевой функции по отношению к изменению параметров позволяет предсказать возможные отклонения от оптимального режима. Если эти отклонения велики, целесообразно находить оптимальный режим, учитывая чувствительность критерия. В этом случае инженер-технолог вынужден идти на определенный компромисс между оптимальностью и чувствительностью. Действительно, пусть $F(U, p)$ — критерий оптимизации. Пусть также U^* — точка минимума функции $F(U, \bar{p})$, где $\bar{p}$ — некоторое среднее значение параметра. Если U^* лежит в области высокой параметрической чувствительности, то неизбежные неточности параметра p могут существенно снизить эффект оптимизации. Если поиск оптимума проводить с учетом чувствительности, то получим точку U^{**} , в которой значение целевой функции хуже, однако этот режим менее подвержен влиянию изменения параметра p и может оказаться более выгодным. Таким образом, задача оптимизации с учетом чувствительности является задачей с двумя критериями: $F(U, p)$ и $\partial F(U, p)/\partial p$.

Существуют различные способы решения этой задачи. Можно, например, сформировать обобщенный критерий:

$$F' = (1 - \alpha) F(U, p) + \alpha \frac{\partial F(U, p)}{\partial p}, \quad (6.39)$$

где $\alpha (0 \leq \alpha \leq 1)$ — весовой коэффициент.

Второй способ заключается во введении ограничения на чувствительность. Решается задача:

$$\min_U F(U, p) \quad (6.40)$$

при условии

$$\left| \frac{\partial F(U, p)}{\partial p} \right| < \epsilon, \quad (6.41)$$

где ϵ — некоторый допустимый уровень чувствительности.

6.8. НАДЕЖНОСТЬ ХТС

Надежность ХТС — это свойство системы вырабатывать продукцию заданного качества с заданной производительностью в течение установленного времени обеспечивая требуемые технико-экономические показатели.

Функционирующая ХТС может находиться в одном из двух состояний: либо в состоянии безотказной работы, либо в состоя

* Параметрическая чувствительность применительно к единичному реактор рассмотрена в гл. 3.

нии отказа. Состояние безотказной работы характеризуется тем, что все показатели выпускаемой продукции и производительность установки находятся в заданных пределах. Состояние отказа характеризуется выходом за установленные границы одного или нескольких показателей качества выпускаемого продукта или производительности.

При внезапном отказе оборудования происходит скачкообразное изменение его характеристик (поломка вала мешалки, выход из строя газодувки и т. д.).

При постепенном отказе происходит непрерывное ухудшение показателей работы системы (снижение активности катализатора вследствие отравления его каталитическими ядами, коррозия труб теплообменника, забивка пылью насадки адсорбера). Отказы могут быть частичными и полными. В условиях частичного отказа в ряде случаев работоспособность системы может быть еще обеспечена. Например, в случае выхода из строя одного или нескольких параллельно работающих реакторов выпуск продукции продолжается на оставшихся реакторах, хотя общая производительность системы снижается. Полный отказ системы характеризуется прекращением ее функционирования из-за возникших неисправностей. Отказы являются случайными событиями. В большинстве случаев нельзя точно предсказать вид возможного отказа и момент времени, в который он произойдет. Поэтому расчеты надежности производят с использованием теории вероятности.

Одним из наиболее употребительных количественных показателей надежности является интенсивность потока отказов, которая характеризует частоту их возникновения.

Интенсивность потока отказов λ — это среднее количество отказов ремонтируемого объекта в единицу времени:

$$\lambda(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^N m_i(\tau + \Delta\tau) - \sum_{i=1}^N m_i(\tau)}{N\Delta\tau}, \quad (6.42)$$

где $m_i(\tau + \Delta\tau)$ — число отказов за время $\tau + \Delta\tau$; $m_i(\tau)$ — число отказов за время τ .

На рис. 6.16 показана типичная кривая интенсивности отказов от времени эксплуатации системы. На ней можно выделить три характерных участка.

Участок I характеризует период приработки. В этом периоде интенсивность отказов возрастает и проходит через максимум. Отказы в это время связа-

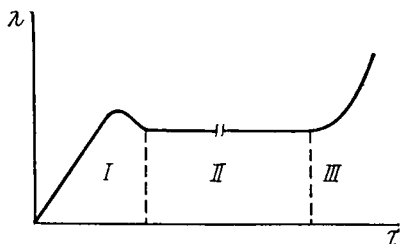


Рис. 6.16. Кривая интенсивности отказов

ны с пусковыми издержками (дефекты монтажа оборудования и сборки деталей и узлов системы).

Участок II — период нормальной эксплуатации. В этот период интенсивность отказов приблизительно постоянна. Отказы происходят по случайным причинам.

Участок III — период физического износа оборудования. Интенсивность отказов в это время монотонно возрастает.

Кроме интенсивности отказов для количественной оценки часто пользуются величинами: вероятностью безотказной работы $P(\tau)$ за время τ и вероятностью отказа.

Вероятность безотказной работы за время τ есть вероятность того, что данный объект в рассматриваемых условиях будет работать безотказно в течение времени τ :

$$P(\tau) = N(\tau)/M, \quad (6.43)$$

где $N(\tau)$ — число объектов, оставшихся в работоспособном состоянии с момента начала испытаний до момента времени τ ; M — общее число объектов, за которыми велось наблюдение.

Вероятность отказа $\tilde{P}(\tau)$ — это вероятность того, что данный объект в рассматриваемых условиях откажет в течение времени τ , отсчитываемого с момента начала испытаний:

$$P(\tau) + \tilde{P}(\tau) = 1, \quad (6.44)$$

так как объект всегда находится либо в работоспособном состоянии, либо в состоянии отказа.

С целью обеспечения надежности ХТС осуществляется комплекс мероприятий как на стадии проектирования, так и на стадии эксплуатации производства.

На стадии проектирования разрабатывается оптимальная структура системы, обеспечивающая заданный уровень надежности. Особое внимание уделяется вопросам включения в схему резервного оборудования.

Используют три вида резервирования:

1) нагруженный резерв (оборудование, работающее параллельно с основным и выпускающим продукцию, например печи обжига колчедана в производстве серной кислоты);

2) ненагруженный резерв (теплый): оборудование находится во включенном состоянии и в любой момент готово к работе, однако в режиме резервирования оно продукцию не выпускает;

3) ненагруженный (холодный) резерв: оборудование находится в состоянии готовности, но его не включают, пока в этом нет необходимости (например, холодильники в сушильно-абсорбционном отделении производства серной кислоты).

Инженер-проектировщик должен разумно вводить резервное оборудование в схему, так как резервирование требует определенных затрат. На стадии проектирования и конструирования оборудования надежность обеспечивается выбором необходимых коэф-

фициентов прочности, запасов производительности и других характеристик, влияющих на надежность, в том числе выбором конструктивных материалов и технологии изготовления.

Наконец, в период эксплуатации надежность обеспечивается строгим соблюдением правил эксплуатации оборудования, заданными технологическими режимами, профилактическими осмотрами и ремонтами.

6.9. ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основное направление развития химической и нефтехимической промышленности связано с созданием систем большой единичной мощности, сочетающих максимальное использование сырья и энергии и называемых энерготехнологическими. Отличительной особенностью энерготехнологических систем является строгая сбалансированность производства и потребления энергетического пара, основанная на утилизации вторичных энергетических ресурсов, в частности теплоты экзотермических реакций. Например, при производстве серной кислоты суммарное количество энергии, выделяющееся главным образом в виде тепловой, составляет в зависимости от вида используемого сырья от 5000 до 8000 МДж на 1 т кислоты. Для современного комплекса производительностью 6000 т H_2SO_4 в сутки мощность теплового потока достигает 480 тыс. кВт (мощность средней ГЭС). Использование только 5% мощности выходящего теплового потока позволяет полностью компенсировать затраты энергии на производство кислоты. Остальная энергия должна использоваться для получения высокопотенциального пара. На рис. 6.17 приведена схема энерготехнологической

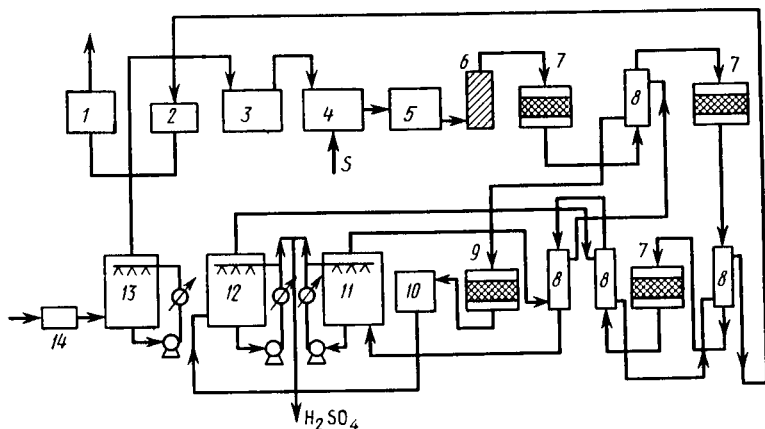


Рис. 6.17. Энерготехнологическая схема производства серной кислоты:

1, 10 — экономайзеры; 2 — газовая турбина; 3 — компрессор; 4 — установка для сжигания серы; 5 — котел-утилизатор; 6 — газовый фильтр; 7, 9 — контактные аппараты; 8 — теплообменник; 11, 12 — абсорберы; 13 — сушильная башня; 14 — воздушный фильтр

системы производства серной кислоты под давлением. Очищенный и осушенный воздух в аппаратах 14 и 13 компримируется до давления 0,5 МПа в компрессоре 3 и поступает в установку для сжигания серы 4. Сернистый газ, содержащий 11,5—12,5% диоксида серы с температурой около 1470 К, подается в котел-утилизатор 5, вырабатывающий пар с давлением 4 МПа и температурой 710 К. Пар (750—1000 кг на 1 т кислоты) используется для выработки электроэнергии в ТЭЦ и может обеспечить работу паровых турбин для привода компрессора и питательных насосов. Очищенный в фильтре 6 газ последовательно проходит контактные аппараты 7 первой ступени контактирования. Степень окисления диоксида серы после первой ступени 94—95%. После промежуточной абсорбции, проводимой в аппарате 11, газовая смесь нагревается в теплообменниках и подается на вторую ступень контактирования в реактор 9 и, далее, через экономайзер 10 поступает в абсорбер 12. Общая степень окисления диоксида серы достигает 99,85%. Система полностью независима от внешнего источника электроэнергии. Для привода газовой турбины используется энергия горячих отходящих газов, которые обеспечивают 60—70% требуемой мощности. Остальная энергия поступает в виде электрической, для выработки которой используется перегретый пар. Питательная вода для котла-утилизатора нагревается в экономайзерах 1 и 10, используя тепловую энергию газовой смеси, выходящей из второй ступени контактирования и из газовой турбины. При полностью автономной работе системы вырабатывается дополнительно около 700 кг пара на 1 т серной кислоты.

В связи с увеличением энергетических нагрузок, характерных для больших агрегатов, инженер-технолог должен стремиться к созданию ХТС с максимальным использованием энергии технологических потоков внутри системы без подвода энергии извне.

Однако практическая возможность использования теплоты различна и тем меньше, чем ближе температура источника теплоты к температуре окружающей среды.

С точки зрения технической применимости ценность любой энергии определяется не только количеством, но и тем, в какой степени она может быть превращена в другие виды энергии.

Мера ресурсов превратимой энергии системы называется эксергией.

Эксергия системы в данном состоянии измеряется количеством механической или другой полностью превратимой энергии, которое может быть получено от данной системы в результате ее обратимого перехода из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой.

Эксергия ХТС остается неизменной только при обратимом проведении всех процессов внутри системы и при взаимодействии с окружающей средой, имеющей постоянные параметры.

Разность общей эксергии, вводимой в систему $E_{вх}$ и выводимой из нее $E_{вых}$, определяет суммарную величину потерь от необ-

ратимости в системе:

$$\sum E_{\text{пот}} = \sum E_{\text{вх}} - \sum E_{\text{вых}} > 0. \quad (6.45)$$

Только в обратимом процессе выполняется знак равенства. Отношение эксергии, отводимой из системы, к подведенной эксергии, называется эксергическим КПД, который характеризует степень приближения к идеальному:

$$\eta = \frac{\sum E_{\text{вых}}}{\sum E_{\text{вх}}} = 1 - \frac{\sum E_{\text{пот}}}{\sum E_{\text{вх}}}. \quad (6.46)$$

Для определения η необходимо составить эксергический баланс, для чего необходимо определить эксергию каждого вида энергии.

Выражение для определения эксергии суммируется из следующих составляющих:

$$E = E_{\text{п}} + E_{\text{к}} + E_{\text{ф}} + E_{\text{х}}, \quad (6.47)$$

где $E_{\text{к}}$ — кинетическая; $E_{\text{п}}$ — потенциальная; $E_{\text{ф}}$ — физическая; $E_{\text{х}}$ — химическая эксергия.

Кинетическая и потенциальная эксергия совпадают по своим значениям с соответствующими видами энергии. Физическая эксергия — это часть эксергии, которая является результатом несоответствия температуры и давления рассматриваемого вещества с температурой и давлением окружающей среды. Эксергия, возникающая из-за различия составов, называется химической эксергией. Сумма химической и физической эксергии называется термической эксергией $E_{\text{т}}$:

$$E_{\text{т}} = E_{\text{х}} + E_{\text{ф}}; \quad (6.48)$$

$$E_{\text{ф}} = I - I_0 - T_0(S - S_0); \quad (6.49)$$

$$E_{\text{х}} = \sum_i (\mu_i - \mu_0) N_i, \quad (6.50)$$

где I , S — энтальпия и энтропия технологического потока; T_0 — температура окружающей среды; μ_i , N_i — химический потенциал и молярное содержание i -го химического компонента потока; индекс «0» относится к термодинамическим функциям, определенным при параметрах окружающей среды.

Эксергия материальных и тепловых потоков определяется по формулам:

$$E_{\text{м}} = E_{\text{т}} + E_{\text{п}} + E_{\text{к}}; \quad (6.51)$$

$$E_{\text{т}} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right); \quad (6.52)$$

где Q — поток теплоты; T_o — температура окружающей среды; T — температура источника теплоты.

Потери эксергии принципиально всегда можно уменьшить (т. е. увеличить КПД), однако при этом необходимо сопоставить технические и экономические затраты с достигаемым эффектом. Именно здесь и проявляются все преимущества эксергической концепции. Важной особенностью эксергетического анализа является непосредственная связь с технико-экономическими характеристиками.

Если потоки эксергии выразить через стоимость, то можно экономически оценить все превращения эксергии и происходящие при этом потери.

Термозкономический критерий эффективности функционирования ХТС будет являться композицией аддитивных функций, которые измеряют эксергию, оборудование и другие аналогичные затраты в денежных единицах:

$$\min_{\mathbf{U}} \mathbf{C} = \min \left\{ \frac{\sum_i C_i E_i + \sum_j K_j}{\sum_k E_{mk}} \right\}, \quad (6.53)$$

где C — стоимость единицы эксергии продукции; E_i — эксергия потребляемого системой сырья и энергии; C_i — стоимость единицы эксергии соответствующих потоков сырья и энергии; E_{mk} — эксергия производимой продукции; K_j — капитальные затраты j -й подсистемы; $\mathbf{U}$ — вектор оптимизируемых переменных.

По критерию (6.53) целесообразно проводить, например, оптимальное проектирование агрегата производства аммиака большой мощности, который помимо аммиака вырабатывает диоксид углерода, используемый в производстве карбамида, и высокопотенциальный пар.

Глава 7

Сырьевые проблемы химической промышленности

В любом химическом производстве, которое можно рассматривать в иерархической структуре ХТС как отвечающее уровню «химический завод», снабжение сырьем составляет самостоятельную подсистему. Характерная задача на этом уровне — обеспечение предприятия разнообразным, дешевым и доступным сырьем, поскольку сырье является одним из основных элементов, определяющим в значительной степени технологию того или иного продукта, его себестоимость и качество. Сырьем называют природные материалы и полупродукты, используемые в производстве промышленных то-

варов. Для приготовления ряда химических материалов используют отходы других предприятий. Химическая промышленность потребляет также некоторое количество сельскохозяйственного сырья, но его объем постоянно снижается. Так, производство спиртов, органических кислот, глицерина, моющих средств теперь преимущественно базируется на ископаемом и древесно-растительном сырье. В химическое производство во все большей степени вовлекается такое сырье, как уголь, природный газ, нефть, сланцы, а также древесно-растительное и сырьевые ресурсы мирового океана.

Используемое в химической промышленности сырье и полупродукты должны отвечать ряду требований: 1) соответствовать общесоюзным стандартам (ГОСТ, ОСТ); 2) быть по возможности наиболее дешевым и легкодоступным; 3) иметь высокую концентрацию полезной компоненты; 4) должно подвергаться комплексной переработке.

7.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И ЗАПАСЫ СЫРЬЯ

Сырье подразделяют на ископаемое, растительное и животное. В химической промышленности, как уже отмечалось, доминирует ископаемое сырье, добываемое из земных недр.

Ископаемое сырье. Его делят на рудное минеральное, нерудное минеральное и органическое горючее.

Рудное минеральное сырье, используемое для получения металлов в технически чистом виде, состоит из природных минералов и, как правило, вмещающей (пустой) породы. Минералы руд содержат в основном оксиды и сульфиды некоторых металлов (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cu_2S , CuS , FeCuS_2 , ZnS и др.) и оксиды соединений, составляющих пустую породу. В черной металлургии к ним относят SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и т. п. Однако эти оксиды могут служить рудами цветных металлов (например, Al_2O_3 в производстве алюминия). По составу минералов руды бывают окисленными — состоящими из оксидов, сульфидными и самородными. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими. Типичным примером полиметаллических руд являются медно-никелевые (содержат сульфиды меди, никеля и железа), свинцово-цинковые (содержат сульфиды свинца и цинка), свинцово-молибденовые и др.

Нерудное минеральное сырье разнообразно по химическому составу и либо применяется в естественном состоянии — песок, глина, асбест, слюда и др., либо потупает на химическую переработку — сульфаты, фосфаты, карбонаты, хлориды, алюмосиликаты и т. п.

Горючие минеральные ископаемые — торф, бурые и каменные угли, сланцы, а также нефть и природный газ — отно-

сят к органическим соединениям и используют в качестве сырья и источников энергии.

В химической промышленности широко применяют и такие доступные и дешевые виды сырья, как вода и воздух.

Растительное и животное сырье — древесина, хлопок, масла и жиры, молоко, кожа, шерсть и т. п. — перерабатывают или в продукты питания (пищевое сырье), или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое сырье).

Стоимость сырья в химической промышленности составляет в среднем 60—70% себестоимости продукта; это определяет основные направления в решении проблемы сырья. Такими взаимосвязанными направлениями являются: 1) изыскание и применение более дешевых видов сырья; 2) применение концентрированного сырья; 3) комплексное использование сырья.

Решение сырьевой проблемы осуществляется разнообразными путями: приближением источников сырья к производству, т. е. использованием более дешевого местного сырья; переработкой отходов, пылевых и газовых уносов основного производства в новые продукты, непосредственным использованием отходов, предварительным обогащением сырья в целях повышения концентрации полезных компонентов; заменой одного вида сырья другим, более экономичным. Например, переход с каменного угля как основного сырья химической промышленности на нефть и природный газ дал большой экономический эффект. Расчетные данные свидетельствуют, что себестоимость добычи и подготовки нефти в пересчете на единицу условного топлива в 3,5 раза, а природного газа — в 12 раз меньше, чем угля, добытого шахтным способом.

Дешевый и доступный природный газ и продукты нефтепереработки обеспечивают снижение себестоимости продуктов массового производства: пластических масс, синтетических волокон, каучуков, моющих средств и др.

Однако мировые запасы нефти и газа постепенно истощаются, а запасы угля в десятки раз больше, чем нефти и газа. Поэтому в настоящее время имеется тенденция к увеличению доли каменного угля, а также горючих сланцев не только в энергетическом балансе, но и в химической переработке с целью получения синтез-газов ($mCO + nH_2$) и жидкого углеводородного полупродукта.

7.2. ПРИНЦИПЫ ОБОГАЩЕНИЯ СЫРЬЯ

Важное технико-экономическое значение в рациональной переработке сырья имеет использование концентрированного сырья, обогащенного полезными компонентами. Применение концентрированного сырья снижает стоимость последующей химической переработки и, следовательно, стоимость продукта производства и повышает его качество. Такое сырье способствует интенсификации технологического процесса и экономии топлива. Расходы на транс-

портировку сырья к месту переработки снижаются пропорционально концентрации ценных компонентов. Возможность получения концентрированного сырья непосредственно связана со значительным расширением сырьевых запасов, так как позволяет экономично перерабатывать бедные руды.

Концентрированное сырье получают его обогащением, под которым понимают совокупность процессов первичной (механической) обработки минерального сырья, имеющих целью отделение всех полезных минералов (концентрата) от пустой породы. К обогащению также относятся процессы взаимного разделения полезных минералов. В процессе обогащения отделяют ценные компоненты от примесей, используя различия в их физических, физико-химических и химических свойствах, а также разделяют на компоненты сложные смеси, полиметаллические руды. Методы обогащения разнообразны и принципиально различны для твердого, жидкого и газообразного сырья.

Твердое минеральное сырье входит в состав горных пород в виде минералов, представляющих собой физически обособленные вещества или смеси веществ. Горную породу предварительно измельчают, чтобы нарушить связь между кристаллами или зёрнами различных минералов. Измельченная масса поступает на обогащение, в результате которого получают концентрат (фракция, обогащенная полезными компонентами) и так называемые хвосты. Для твердого сырья чаще всего применяют механические способы обогащения — рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную и электростатическую сепарацию, а также физико-химический метод — флотацию.

Рассеивание (грохочение) применяют для разделения твердой породы, содержащей минералы, различной прочности и образующей при измельчении зерна разной величины. При последовательном пропускании измельченного сырья через грохоты — металлические сита с отверстиями разных размеров — происходит разделение на фракции, обогащенные определенным минералом. Производительность грохота пропорциональна размеру отверстий сита. Рассеиванием обогащают, например, одну из фосфатных пород, разделяя ее на фосфатный концентрат и пустую породу.

Гравитационное обогащение (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц измельченного материала, имеющего различную плотность, форму и размеры в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Чаще всего проводят мокрое обогащение.

К гравитационным процессам обогащения относятся отсадка, обогащение в тяжелых суспензиях, на концентрационных столах, винтовых сепараторах и др. Один из возможных вариантов гравитационного обогащения представлен на рис. 7.1. Суспензия руды в воде подается с потоком воды в отстойник, разделенный вертикальными перегородками на три осадительные камеры с нижними

бункерами — гидравлический классификатор. В камере *I* оседают наиболее крупные и тяжелые куски, средние — в камере *II* и легкие — в камере *III*. Самые легкие и мелкие частицы (обычно пустая порода) уносятся из отстойника потоком воды.

К экономичным аппаратам для разделения минералов и мок-

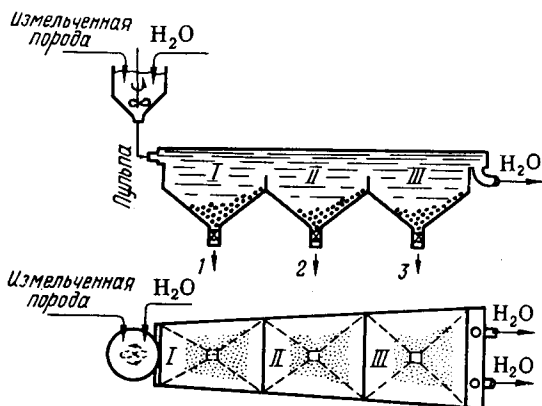


Рис. 7.1. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

I, II, III — осадительные камеры; 1 — выпуск тяжелой (крупнозернистой) фракции; 2 — выпуск средней фракции; 3 — выпуск легкой (мелкозернистой) фракции

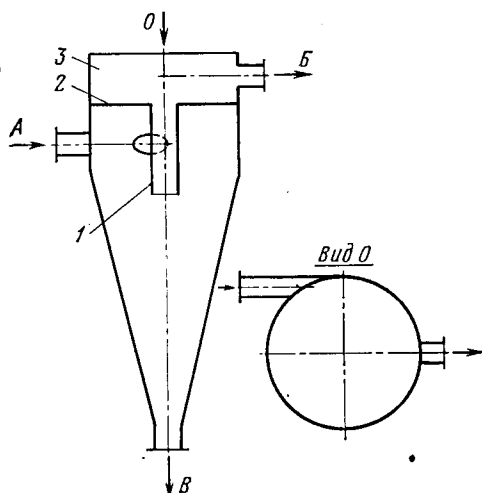


Рис. 7.2. Схема гидроциклона:

1 — центральный (шламовый) патрубок; 2 — перегородка; 3 — камера слива; А — вход разделяемой суспензии; Б — выход потока легкой (мелкозернистой) фракции; В — выход уплотненной суспензии тяжелой фракции

рого гравитационного обогащения, основанного на действии центробежной силы, относится гидроциклон. Корпус гидроциклона (рис. 7.2) имеет цилиндрическую и коническую части. Через боковой патрубок по касательной к цилиндрическому корпусу подается под давлением разделяемая пульпа. При вращении пульпы тяжелые частицы под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам, уплотняются, движутся по спиральной траектории вниз и выводятся в нижней части конического корпуса. Взвешенные в жидкости легкие частицы, передвигаясь во внутреннем спиральном потоке, поднимаются по шламовому патрубку в камеру слива и удаляются из нее. Центробежное ускорение в гидроциклонах во много раз выше ускорения при осаждении частиц, поэтому они дают более высокую производительность, чем осадительные камеры; соответственно меньше их габариты.

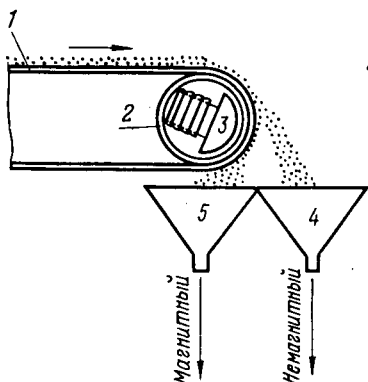
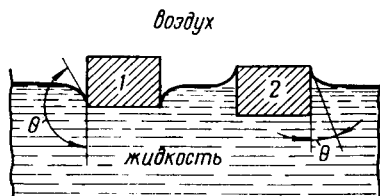


Рис. 7.3. Схема электромагнитного сепаратора:
1 — лента транспортера; 2 — барабан транспортера;
3 — электромагнит; 4, 5 — бункера

Рис. 7.4. Влияние смачивания



Производительность гидроциклонов определяется объемом пульпы, проходящей через аппарат, по эмпирическим формулам, например:

$$L = 0,94 d_{\text{вх}} d_{\text{ш}} \sqrt{P}, \quad (7.1)$$

где L — объемный расход разделяемой пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; $d_{\text{вх}}$ — диаметр входного патрубка, см; $d_{\text{ш}}$ — диаметр центрального (шламового) патрубка, см; P — избыточное давление перед входным патрубком, $\text{кг}/\text{см}^2$.

Гравитационные способы применяют для обогащения сырья в производствах минеральных солей, силикатных материалов, в металлургии, а также при обогащении углей.

Электромагнитное и электростатическое обогащение основано на различиях в магнитной проницаемости или в электрической проводимости компонентов сырья. Эти способы применяют для разделения магнитовосприимчивых частей от немагнитных и электропроводящих от диэлектриков. Разделение осуществляют в электромагнитных и электростатических сепараторах, имеющих сходный принцип действия. Так, в электромагнитном сепараторе (рис. 7.3) в барабан ленточного транспортера вмонтирован электромагнит. Измельченное сырье, проходя над поверхностью барабана, разделяется: немагнитные частицы падают в бункер для немагнитной фракции; магнитные частицы задерживаются на ленте, пока лента не выйдет из поля действия электромагнита, а затем попадают в соответствующий бункер.

Электростатические сепараторы вместо магнита снабжены электродом, соединенным с отрицательным полюсом выпрямителя электрического тока.

Флотация — широко распространенный способ обогащения, применяющийся для разделения различных сульфидных руд, отделения апатита от нефелина, обогащения каменных углей и многих других минералов. Флотация основана на различии в изби-

рательной смачиваемости водой и прилипании частиц обогащаемого минерала к пузырькам пропускаемого через пульпу воздуха.

Смачиваемость минералов характеризуется главным образом краевым углом смачивания θ , образующегося вдоль линейной границы раздела твердое тело — жидкость — воздух (рис. 7.4). С несмачиваемой частицей минерала 1 жидкость образует тупой краевой угол θ , а со смачиваемой 2 — острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, вследствие чего несмачиваемая (гидрофобная) частица, прилипая к пузырькам воздуха, выталкивается из жидкости и всплывает на поверхность, а смачиваемая (гидрофильная) погружается в жидкость.

Смачиваемость частиц определяется работой адгезии вода — минерал $W_{a_{ж-г}}$;

$$W_{a_{ж-г}} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{г-г} - \sigma_{ж-т}, \quad (7.2)$$

где $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{г-г}$, $\sigma_{ж-т}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе соответствующих фаз.

Прилипании гидрофобных частиц к пузырькам воздуха определяется работой адгезии минерал — воздух $W_{a_{г-г}}$;

$$W_{a_{г-г}} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \theta). \quad (7.3)$$

Плотность агрегата минерал — воздух меньше, чем плотность того же объема пульпы, поэтому он всплывает на поверхность.

Большинство минералов природных руд мало отличаются по смачиваемости друг от друга. Для их разделения необходимо создать условия неодинаковой смачиваемости водой отдельных компонентов породы, для чего применяют разнообразные химические соединения — флотационные реагенты. Они избирательно усиливают или ослабляют смачиваемость водой, а также прилипаемость к пузырькам воздуха взвешенных минеральных частиц. Внесенные в пульпу флотореагенты, называемые собирателями (коллекторами), адсорбируются поверхностью определенного минерала (минералов), образуя гидрофобный адсорбционный слой. Гидрофобизированные частицы прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность пульпы в пену, находящуюся на поверхности пульпы, и удаляются вместе с нею. Собирателями служат поверхностно-активные органические вещества, содержащие полярную и неполярную группы, например жирные кислоты и их мыла, такие, как олеиновая, нафтеновые, а также ксантогена-

ты, чаще всего калия — $R-O-C \overset{\text{S}}{\parallel} K$, и т. п.

Полярные группы молекул собирателя при адсорбции направлены в сторону поверхности минеральных частиц, а неполярные — в сторону воды, образуя гидрофобную оболочку. Частицы, которые не адсорбируют коллекторы, в частности пустая порода, остаются в пульпе, образуя так называемый камерный продукт.

Минерализованная пена (*пенный продукт*), которая и дает *флотационный концентрат*, должна быть устойчивой, плотной и подвижной. Такая пена создается внесением в суспензию пенообразователей, поверхностно-активных веществ, образующих адсорбционные пленки на поверхности пузырьков воздуха. К наиболее эффективным пенообразователям относятся сосновое масло, вспениватели ОПСБ, Т-80 и др. Расход вспенивателей составляет 25—100 г/т.

Для изменения флотиремости минералов путем регулирования действия на их поверхность собирателей применяется группа реагентов, объединяемых под общим названием модификаторы: к ним относятся депрессоры, активаторы и регуляторы среды. К депрессорам, которые повышают смачиваемость твердых частиц, относятся известь, цианиды, цинковый купорос, силикат натрия (жидкое стекло), сульфит натрия и др. Активаторы (применяют для активации поверхности) — медный купорос, серная кислота, сульфид натрия и др. К регуляторам среды относят известь, соду, серную кислоту.

В зависимости от формы разделения компонентов руды различают коллективную и селективную флотацию.

Коллективной флотацией называют процесс, при котором получают концентрат, содержащий все полезные компоненты, и пустую породу. Коллективный концентрат затем может быть разделен на отдельные составляющие. Это разделение можно осуществить с помощью избирательной или селективной флотации. При избирательной флотации кроме собирателей и пенообразователей в процесс вносят депрессоры, способные усиливать гидрофильность определенных минералов, препятствуя их всплыванию.

Последующим внесением активаторов снимают действие депрессоров и способствуют всплыванию минералов, которые в предыдущей стадии флотации погрузились в жидкость. Эффективность флотации повышается добавкой регуляторов, изменяющих рН среды и усиливающих воздействие флотореагентов. Так, при обогащении медно-никелевых руд получают медный, никелевый и пирротинный концентраты.

Процесс флотации осуществляется во флотационных машинах, где пульпа перемешивается и насыщается воздухом, который диспергируется на мелкие пузырьки. По способу перемешивания и аэрации пульпы флотационные машины разделяются на механические, пневмомеханические и пневматические. Широкое применение имеют *пневмомеханические флотационные машины*, в которых перемешивание пульпы осуществляется одновременно импеллером и сжатым воздухом. На рис. 7.5 представлена схема пневмомеханической машины ФПМ-6,3 М, разработанная институтом «Механобр». Через полый вал 5, который вращает импеллер 3, подается сжатый воздух, который диспергируется с помощью импеллера и поддерживает во взвешенном состоянии частицы руды флотационной пульпы, находящейся в камере машины 1. Пенный продукт че-

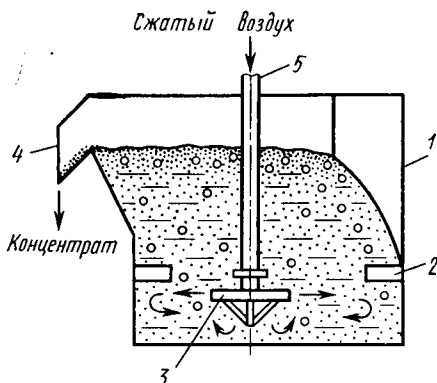


Рис. 7.5. Принципиальная схема пневмомеханической флотомашины ФПМ-6,3М:

1 — камера машины; 2 — пластинчатые успокоители; 3 — импеллер; 4 — сливной порог; 5 — полый вал

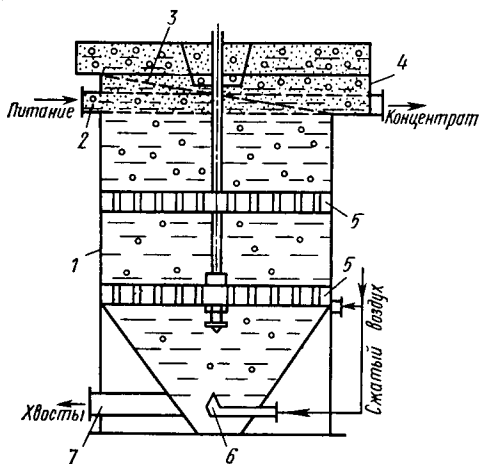


Рис. 7.6. Принципиальная схема пневматической флотомашины ФП-100:

1 — камера машины; 2 — штуцер подачи руды; 3 — пеноотбойник; 4 — кольцевой желоб отвода концентрата; 5 — трубчатый аэратор; 6 — нижний аэратор; 7 — разгрузочное устройство

рез сливной порог 4 подается на дальнейший передел на флотационный концентрат. Производительность таких машин по потоку может достигать 6 т/ч.

Для многих процессов обогащения применяют пневматические машины. На рис. 7.6 представлена схема флотационной пневматической машины ФП-100. Машины такого типа применяют для обогащения некоторых руд цветных металлов, угля, солей и других полезных ископаемых. Машина представляет собой вертикальную цилиндрическую камеру 1 с коническим основанием, имеющим угол наклона до 50°. В нижней конической части по оси машины устанавливается аэратор 6 из листовой резины, а сверху крепится основной трубчатый аэратор 5. Он представляет собой набор перфорированных эластичных трубок, через которые подается аэрационный воздух. Аэратор этой конструкции обеспечивает хорошее диспергирование воздуха в пульпе и поддержание твердой фазы во взвешенном состоянии при одновременном энергичном перемешивании фаз. Загрузка машины осуществляется в верхней ее части через

штуцер 2. Пенный продукт (концентрат) выгружается самотеком через кольцевой желоб 4 и пенный сливной порог. Камерный продукт (хвосты обогащения) выгружается через шиберный карман и разгрузочное устройство 7, с помощью которых поддерживается определенный уровень пульпы в машине. В верхней части установлен пеноотбойник 3, направляющий пену от центра к перифе-

рии. Регулированием расхода и давления воздуха, подаваемого на аэрацию, можно управлять процессами минерализации пены, качеством и выходом концентрата. Применяемые в СССР машины этого типа имеют объем камеры 100 м³ и производительность по пульпе до 20 м³/мин.

При расчете флотационных машин определяют время флотации τ , необходимое для обеспечения заданной степени извлечения x флотируемого минерала. Величину τ получают опытным путем или интегрированием кинетического уравнения флотации:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = kN\Phi_{\text{закр}}, \quad (7.4)$$

где u — скорость флотации; N — число пузырьков воздуха, проходящих через пульпу в единицу времени; $\Phi_{\text{закр}}$ — вероятность устойчивого закрепления частиц минерала на пузырьках; k — константа скорости процесса, зависящая от свойств флотируемого материала.

Производительность пневматических машин Q (м³/ч) определяют по формуле

$$Q = 60LSk/\tau(R + 1/\rho), \quad (7.5)$$

где L — длина машины, м; S — площадь живого сечения камеры машины, м²; k — коэффициент, учитывающий изменение объема пульпы вследствие насыщения ее воздухом и снижения уровня пульпы в машине ($k=0,7 \div 0,8$); τ — продолжительность флотации, мин; R — отношение жидкого к твердому в пульпе; ρ — плотность твердой фазы, т/м³.

Производительность механических и пневмомеханических машин находят по формуле

$$Q = 60v_k n k / \tau (R + 1/\rho), \quad (7.6)$$

где v_k — объем флотационной камеры, м³; n — число камер в машине.

Число камер в машине определяют по следующему соотношению:

$$n = v\tau / (1440v_k k), \quad (7.7)$$

где v — суточный объем флотируемой пульпы, м³.

Термическое обогащение твердого сырья основано на различии в плавкости компонентов сырья. Например, нагреванием серосодержащей породы отделяют легкоплавкую жидкую серу от пустой породы, состоящей из более тугоплавких известняков, гипса и др.

Химическое обогащение основано на различии во взаимодействии компонентов сырья с химическими реагентами с последующим выделением образовавшегося соединения осаждением, испарением, плавлением и т. п. Примером химического обогащения могут служить восстановительный обжиг медного колчедана CuFeS_2 , в результате чего увеличивается концентрация меди (мед-

ный штейн); обжиг для удаления балластных органических примесей, кристаллизационной воды и пр.

Основными показателями процесса обогащения являются: 1) извлечение полезного компонента в концентрат; 2) выход концентрата; 3) качество концентрата; 4) эффективность флотации.

Извлечение ϵ полезного компонента в концентрат определяется отношением массы полезного компонента в концентрате к его массе в руде и выражается в процентах.

Выход концентрата γ представляет собой отношение массы полученного концентрата к массе переработанной руды и тоже выражается в процентах.

Качество концентрата характеризуется обычно процентным содержанием β в нем полезного компонента.

Извлечение, исходя из указанных определений, можно, таким образом, подсчитать как

$$\epsilon = \gamma\beta/\alpha, \quad (7.8)$$

где α — содержание полезного компонента в перерабатываемой руде, %; или по уравнению

$$\epsilon = \beta(\alpha - \vartheta)/\alpha(\beta - \vartheta), \quad (7.9)$$

где ϑ — содержание полезного компонента в хвостах флотации.

Эффективность η процесса флотации характеризуется отношением содержания полезного компонента в концентрате к содержанию его в исходной руде:

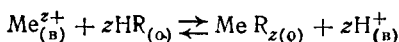
$$\eta = \beta/\alpha. \quad (7.10)$$

Для выделения ценных компонентов из жидкостей часто применяют экстракцию.

Экстракция — процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из водной фазы в жидкую органическую. При этом предполагается, что органическая фаза практически не растворяется в водной. После разделения фаз последующей рекстракцией извлекаемый компонент вновь переводят в водную фазу в более концентрированном виде и одновременно регенерируют экстрагент.

Хорошими экстрагентами являются карбоновые или нафтеносые кислоты, амины, четвертичные аммониевые основания, которые хорошо растворимы, например, в керосине, гексане.

Если из водной фазы (в) извлекается какой-либо металл Me^{z+} карбоновой кислотой HR , находящейся в органической фазе (о), то равновесие этого процесса



будет характеризовать константа равновесия

$$K = \frac{[MeR_z]_o [H^+]_{(в)}^z}{[Me^{z+}]_{(в)} [HR]_{(о)}^z}, \quad (7.11)$$

где $[i]$ — равновесные концентрации соответствующих компонентов в водной и органической фазах.

Отношение

$$\frac{[\text{MeR}_z]_o}{[\text{Me}^{z+}]_в} = D \quad (7.12)$$

называют *коэффициентом распределения*. С учетом D уравнение (7.11) можно записать в виде

$$K = D [\text{H}^+]_{(в)}^z / [\text{HR}]_{(о)}^z. \quad (7.13)$$

Если из уравнения (8.13) выразить D и полученное соотношение прологарифмировать, то получим

$$\lg D = \lg K^* + z \text{pH}, \quad (7.14)$$

где $K^* = K[\text{HR}]_{(о)}^z$; $\text{pH} \simeq -\lg[\text{H}^+]$.

Таким образом, видно, что коэффициент распределения является линейной функцией pH водной фазы, изменяя который можно изменить и направление процесса экстракции. Экстракция широко применяется в гидрометаллургии, в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Аппараты, в которых осуществляется экстракция, называются *экстракторами*. Экстракторы бывают различной конструкции периодического и непрерывного действия. В последнее время стали внедряться центробежные противоточные непрерывно действующие экстракторы большой производительности.

Газовые смеси разделяют, используя различия компонентов смеси в температурах кипения, растворимости и других свойствах. Разные температуры кипения дают возможность при сжатии и сильном охлаждении последовательно конденсировать отдельные компоненты.

Широкое распространение в промышленности для разделения газовых смесей находят методы *сорбции* — избирательное поглощение компонентов смеси жидкими (абсорбция) или твердыми (адсорбция) веществами. Поглощенные компоненты выделяют (процесс десорбции) нагреванием, обработкой водяным паром и т. п. Примером адсорбционного метода служит непрерывный процесс селективного разделения газовых смесей при помощи движущегося адсорбента — активированного угля, который называется *гиперсорбцией*. Высокий коэффициент извлечения компонентов из смеси и низкий удельный расход пара на десорбцию обуславливают экономичность данного метода.

Основным аппаратом является адсорбер непрерывного действия (рис. 7.7). Газовую смесь через распределительную тарелку 3 подают в адсорбционную секцию 2, над которой находится трубчатая холодильная секция 1. Навстречу газу движется сверху вниз по трубкам холодильника гранулированный адсорбент, охлаждаемый водой, циркулирующей в межтрубном пространстве холодильника.

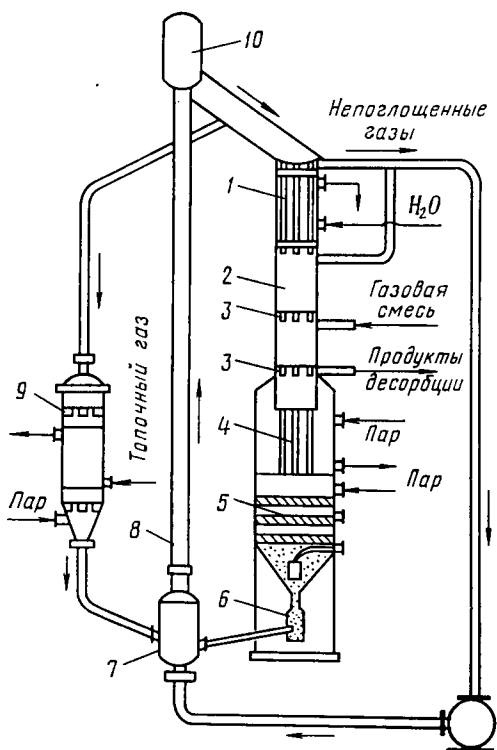


Рис. 7.7. Адсорбер с движущимся слоем сорбента:

1 — холодильная секция; 2 — адсорбционная секция; 3 — распределительная тарелка; 4 — десорбер; 5 — выгрузчик; 6 — клапан; 7 — башмак; 8 — подъемная труба; 9 — регенератор; 10 — бункер

Адсорбент, поглотивший определенные компоненты газовой смеси, попадает в десорбционную секцию 4, а непоглощенная часть газов отводится из верхней части аппарата. Десорбцию поглощенных газовых компонентов и регенерирование угля производят при помощи перегретого водяного пара, пропускаемого через адсорбент. Парогазовую смесь отводят через патрубок вывода газа, а регенерированный уголь посредством регулируемого выгрузного механизма 5 и клапанного устройства 6 пересыпается в башмак 7. Далее уголь по

трубе 8 поступает в бункер 10, откуда он возвращается в адсорбер. Часть угля из бункера отводят в регенератор 9 для восстановления его активности путем продувки острым паром при высокой температуре. Адсорбер с движущимся адсорбентом эффективно используют для селективного разделения природного газа (на фракции C_1 — C_2 , C_3 , C_4 , C_5 — C_6), газов переработки нефти, для выделения этилена из коксового газа и т. п.

Самым ответственным аппаратом при гиперсорбции является адсорбер, технологический расчет которого включает определение необходимого объема адсорбента, высоту его слоя, среднюю движущую силу процесса адсорбции. Производительность адсорбера

$$G = V_r (c_n - c_k), \quad (7.15)$$

где G — масса вещества, поглощаемая в единицу времени; V_r — объемный расход газа; c_n и c_k — начальная и конечная концентрации газа соответственно.

Необходимый объем адсорбента V_a для обеспечения указанной производительности определяют по формуле

$$V_a = \frac{V_r}{k} \int_{c_k}^{c_n} \frac{dc}{c - c^*}, \quad (7.16)$$

где k — коэффициент массопередачи, характеризующий количество вещества, адсорбируемого единицей объема адсорбента в единицу времени; c^* — равновесная концентрация адсорбата над адсорбентом.

Высота слоя адсорбента в адсорбере H из уравнений (7.15) и (7.16) найдется как

$$H = \frac{V_r}{S_k} \int_{c_k}^{c_n} \frac{dc}{c - c^*} = \frac{w_r}{k} \int_{c_k}^{c_n} \frac{dc}{c - c^*} = \frac{G}{kS\Delta\bar{c}}, \quad (7.17)$$

где S — площадь сечения адсорбера; w_r — линейная скорость газа в адсорбере; $\Delta\bar{c} = c_n - c_k / \int_{c_k}^{c_n} dc / (c - c^*)$ — средняя движущая сила процесса адсорбции.

В связи с появлением новых высокопрочных и достаточно емких адсорбентов гиперсорбция вновь начинает все больше внедряться в практику разделения попутных нефтяных газов, смесей этилена, ацетилен и др.

Для разделения около 360 м³/ч исходной газовой смеси используется колонна диаметром около 1,5 м и высотой 25 м. Для регенерации адсорбента после его заполнения адсорбатом в процессе работы такой колонны расходуется около 100 кг/ч водяного пара.

7.3. КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ

Почти все месторождения полезных ископаемых являются комплексными и обычно содержат целый ряд ценных компонентов. Например, в месторождениях железных руд часто присутствуют медь, никель, кобальт, цинк, свинец, платиноиды, серебро, золото, селен, теллур и др.

Комплексное использование минерального сырья с максимальным извлечением попутных полезных компонентов — важнейшая задача современности. Она является неотъемлемой частью решения глобальной задачи — защита окружающей среды и сохранения природы для будущих поколений.

Комплексное использование сырья особое значение имеет для вовлечения в промышленное производство бедных руд, переработка которых при условии извлечения из них всех ценных компонентов становится рентабельной, поскольку способствует увеличению ассортимента продукции предприятий, экономному расходованию капитальных вложений в народное хозяйство.

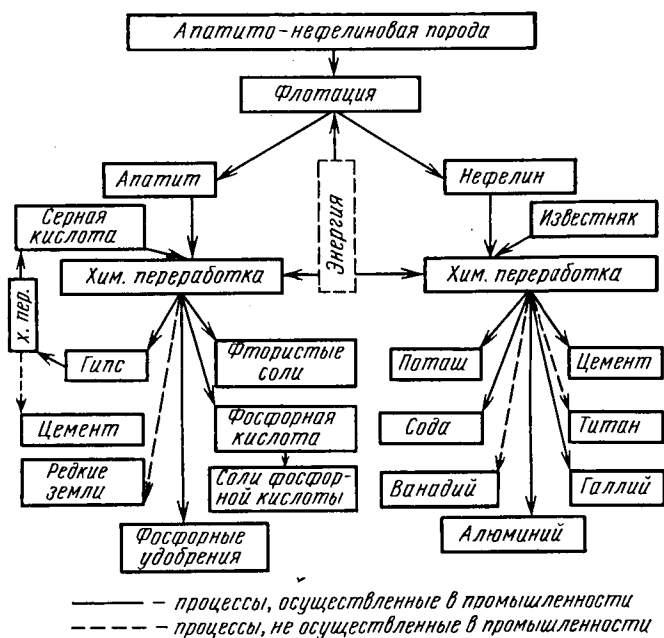


Рис. 7.8. Схема комплексной переработки апатито-нефелинового сырья

Сущность комплексного использования заключается в последовательной переработке сырья сложного состава в различные ценные продукты для наиболее полного использования всех компонентов сырья. Примером может служить переработка апатито-нефелиновой руды, добываемой на Кольском полуострове (рис. 7.8).

Комплексное использование полиметаллических сульфидных руд позволяет получать цветные металлы, серу, серную кислоту и оксид железа для выплавки чугуна. Примером комплексного использования органического сырья является термическая переработка топлива — угля, нефти, сланцев. Так, при коксовании угля кроме целевого продукта — металлургического кокса — получают коксовый газ и смолу, переработкой которых выделяют сотни ценных веществ: ароматические углеводороды, фенолы, пиридин, аммиак, водород, этилен и др. Применение указанных веществ в качестве продуктов народного хозяйства привело к снижению себестоимости кокса.

Комплексное использование сырья органически связано с наиболее прогрессивной и экономичной формой организации химического производства — комбинированием предприятий. Характерным примером комбинирования является использование отходов основного производства для вновь организуемых производств. Высокий

экономический эффект подобной связи обусловлен возможностью использования дешевого сырья — отходов и совместным ведением общезаводского хозяйства (централизованное подсобное обслуживание, транспорт, складирование материалов и пр.). При этом сокращаются на 60—70% капиталовложения на общезаводское хозяйство, снижается себестоимость продукции.

Уровень комплексности использования минерального сырья оценивается коэффициентом комплексности K_k , представляющим отношение суммарной стоимости извлеченных в товарную продукцию полезных компонентов, исчисляемой по действующим оптовым или условным ценам, к суммарной стоимости полезных компонентов в исходной руде, рассчитанной по тем же ценам, т. е.

$$K_k = \sum \omega_{т.п} C_c / \sum \omega_c C_c, \quad (7.18)$$

где $\omega_{т.п}$ — массовая доля ценных компонентов в товарной продукции; ω_c — то же, в сырье; C_c — единые оптовые цены, установленные на компоненты в товарном виде.

7.4. ВОЗДУХ И ВОДА КАК СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химическая промышленность использует воздух и воду в огромных количествах и для самых разнообразных целей. Это объясняется комплексом ценных свойств воздуха и воды, их доступностью и удобствами применения. Воздух имеется всюду. Химические предприятия строятся возле водных источников.

Воздух. В химической промышленности воздух применяют в основном как сырье или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей. Технологическое применение воздуха обусловлено химическим составом атмосферного воздуха; сухой, чистый воздух содержит (объемная доля в %): N_2 — 78,10; O_2 — 20,93; Ar — 0,93; CO_2 — 0,03 и незначительные количества He , Ne , Kr , Xe , H_2 , CH_4 , O_3 , NO . Чаще всего используют кислород воздуха в качестве окислителя: окислительный обжиг сульфидных руд цветных металлов, серосодержащего сырья при получении диоксида серы в сернокислотном, целлюлозно-бумажном производствах; окисление аммиака в производстве азотной кислоты; неполное окисление углеводов при получении спиртов, альдегидов, кислот и др.

Кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, в больших количествах расходуют для кислородной плавки металлов, в доменном процессе и т. п.; при ректификации получают также азот и благородные газы, в основном аргон. Азот используют в качестве сырья в производстве синтетического аммиака и других азотсодержащих веществ и как инертный газ.

Воздух, применяемый в качестве реагента, подвергается в зависимости от характера производства очистке от пыли, влаги и

контактных ядов. Для этого воздух пропускают через промывные башни с различными жидкими поглотителями (H_2O , щелочи, эта-ноламины и др.), мокрые и сухие электрофилтры, аппараты с влагопоглотительными сорбентами и пр.

Энергетическое применение воздуха связано прежде всего с использованием кислорода как окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив. Воздух используется также как хладагент при охлаждении газов и жидкостей через теплообменные поверхности холодильников или в аппаратах прямого контакта (например, охлаждение воды в градирнях), при грануляции расплавов некоторых соединений (например, аммиачной селитры).

В других случаях нагретый воздух используется как теплоноситель для нагрева газов или жидкостей. В пневматических барботажных смесителях используют сжатый воздух для перемешивания жидкостей и пульпы (см. флотацию), в форсунках — для распыления жидкостей в реакторах и топках.

Вода. Благодаря универсальным свойствам вода находит в народном хозяйстве разнообразное применение как сырье, в качестве химического реагента, как растворитель, тепло- и хладоноситель. Например, из воды получают водород различными способами, водяной пар в тепловой и атомной энергетике; вода служит реагентом в производстве минеральных кислот, щелочей и оснований, в производстве органических продуктов — спиртов, уксусного альдегида, фенола и других многочисленных реакциях гидратации и гидролиза. Воду широко применяют в промышленности как дешевый, доступный, неогнеопасный растворитель твердых, жидких и газообразных веществ (очистка газов, получение растворов и т. п.). Исключительно большую роль играет вода в текстильном производстве: при получении различных волокон — натуральных, искусственных и синтетических, в процессах отделки и крашения пряжи, суровых тканей и др. Расход воды на 1 т вискозного волокна составляет 2500 м³.

Как теплоноситель вода используется в различных системах теплообмена — в экзотермических и эндотермических процессах. Теплота фазового перехода Ж — Г воды значительно выше, чем для других веществ, вследствие чего конденсирующийся водяной пар является самым распространенным теплоносителем. Водяной пар и горячая вода имеют значительные преимущества перед другими теплоносителями — высокую теплоемкость, простоту регулирования температуры в зависимости от давления, высокую термическую стойкость и пр., вследствие чего являются уникальными теплоносителями при высоких температурах. Воду используют также как хладагент для отвода теплоты в экзотермических реакциях, для охлаждения атомных реакторов. В целях экономии расхода воды применяют так называемую оборотную воду, т. е. использованную и возвращенную в производственный цикл.

Природные воды содержат различные примеси минерального и органического происхождения. К минеральным примесям относятся газы N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 ; растворенные в воде соли, кислоты и основания находятся в основном в диссоциированном состоянии в виде катионов и анионов: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $HSiO_3^-$, F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} и др. К органическим примесям относятся коллоидные частицы белковых веществ и гуминовых кислот. Состав и количество примесей зависят главным образом от происхождения воды. По происхождению различают атмосферную, поверхностные и подземные воды.

Атмосферная вода — вода дождевых и снеговых осадков — характеризуется небольшим содержанием примесей. В этой воде содержатся в основном растворенные газы и почти полностью отсутствуют растворенные соли.

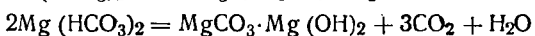
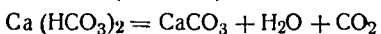
Поверхностные воды — воды речных, озерных и морских водоемов — отличаются разнообразным составом примесей — газы, соли, основания, кислоты. Наибольшим содержанием минеральных примесей отличается морская вода (солесодержание более 10 г/кг).

Подземные воды — воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров — характеризуются различным составом растворенных солей, который зависит от состава и структуры почв и горных пород. В подземных водах обычно отсутствуют примеси органического происхождения.

Качество воды определяется ее физическими и химическими характеристиками, такими, как прозрачность, цвет, запах, температура, общее солесодержание, жесткость, окисляемость и реакция воды. Эти характеристики показывают наличие или отсутствие тех или иных примесей.

Общее солесодержание характеризует присутствие в воде минеральных и органических примесей. Для большинства производств основным качественным показателем служит жесткость воды, обусловленная присутствием в воде солей кальция и магния. Жесткость выражается в миллимоль-эквивалентах ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} в 1 кг воды, т. е. за единицу жесткости принимают содержание 20,04 мг/кг ионов кальция или 12,16 мг/кг ионов магния. Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

Временная (карбонатная, или устранимая) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении воды переходят в нерастворимые средние или основные соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



Постоянная (некарбонатная, или неустраиваемая) жесткость обуславливается содержанием в воде всех других солей

кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии. Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью. Принята следующая классификация природной воды по значению общей жесткости (h_0 в мг-экв/кг): $h_0 < 1,5$ — малая жесткость, $h_0 = 1,5 \div 3,0$ — средняя, $h_0 = 3,0 \div 6,0$ — повышенная, $h_0 = 6,0 \div 12,0$ — высокая, $h_0 > 12,0$ — очень высокая.

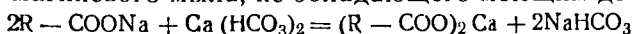
Окисляемость воды характеризуется наличием в воде органических примесей и выражается в миллиграммах кислорода, расходуемого на окисление веществ, содержащихся в 1 кг воды.

Активная реакция воды — ее кислотность или щелочность — характеризуется концентрацией водородных ионов. Реакция природных вод близка к нейтральной; pH — водородный показатель, равный $-\lg a_{H^+}$, колеблется в пределах 6,8—7,3.

Производства в зависимости от целевого назначения воды предъявляют строго определенные требования к ее качеству, к содержанию примесей в ней; допустимые количества примесей регламентируются соответствующими ГОСТами.

Вредность примесей зависит от их химического состояния или дисперсности, а также связана со спецификой производства, использующего воду. Грубодисперсные, механические взвеси засоряют трубопроводы и аппараты, уменьшая их производительность, образуют пробки, которые могут вызвать аварию. Примеси, находящиеся в виде коллоидных частиц, засоряют диафрагмы электролизеров, вызывают вспенивание воды и перебросы в котлах и аппаратах, ухудшают отделку тканей и т. п.

Огромный вред приносят растворенные в воде соли и газы, вызывающие образование накипи и поверхностное разрушение металлов вследствие коррозии. В текстильной промышленности соли, растворенные в воде, приводят к большому перерасходу мыла в процессах мойки и мыловки вследствие образования кальциевого и магниевого мыла, не обладающего моющим действием:



мыло

При мойке и мыловке в жесткой воде потери мыла достигают 8%. Образующиеся нерастворимые, клейкие кальциевое и магниевое мыла закрепляются на волокне и прочно удерживают адсорбированные частицы загрязнений, что резко ухудшает окраску (неравномерность окраски и тусклый тон), дает жесткий ломкий гриф и понижает прочность.

Химические и диффузионные процессы многих производств тесно связаны с активной реакцией воды. К ним относятся производство сахара, бумаги, текстильное производство и др. Особенно чувствительны к pH воды все биохимические процессы, например брожение, получение антибиотиков.

Природная вода, поступающая в производство, подвергается очистке различными методами в зависимости от характера примесей и требований, предъявляемых к воде данным производством.

7.5. ПРОМЫШЛЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА

Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды — удаление из нее вредных примесей, находящихся в молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Основные операции водоподготовки: очистка от взвешенных примесей отстаиванием и фильтрованием, умягчение, а в отдельных случаях — обессоливание, нейтрализация, дегазация и обеззараживание.

Отстаивание воды проводят в непрерывно действующих отстойных бетонированных резервуарах. Для достижения полного осветления и обесцвечивания декантируемую из отстойников воду подвергают коагуляции. Коагуляция — высокоэффективный процесс разделения гетерогенных систем, в частности выделения из воды коллоидно-дисперсных частиц глины, кварцевого песка, карбонатных и других пород, а также веществ органического происхождения, например белков. Суть процесса коагуляции сводится к введению в обрабатываемую воду коагулянтов, обычно различных электролитов. Ион-коагулянт, имеющий заряд, противоположный заряду коллоидной частицы, адсорбируется на поверхности. При этом нейтрализуется заряд частицы и сжимаются сольватные (гидратные) оболочки вокруг коллоидных частиц, которые могут объединяться друг с другом и седиментировать. Минимальная концентрация электролита, вызывающая за определенный промежуток времени явную коагуляцию, называется порогом коагуляции. Чем выше заряд иона-коагулянта, тем меньше порог коагуляции. Так, природные глинистые коллоидно-дисперсные системы имеют отрицательный заряд и для их коагуляции используют соединения алюминия в виде сульфата или двойных солей — квасцов. Одновременно с коагуляцией происходит процесс адсорбции коагулятом (осадком) различных органических красящих веществ, в результате чего вода обесцвечивается.

Часто, особенно когда в воде находятся не коллоидно-дисперсные вещества, а тонкодисперсные взвеси (т. е. более грубые по размерам частицы), которые, как правило, имеют очень слабый заряд, для водоподготовки используют процесс флокуляции. Вещества, вызывающие флокуляцию, называют флокулянтами. Флокулянты представляют собой растворимые в воде высокомолекулярные соединения (карбоксиметилцеллюлоза — КМЦ; полиакриламид — ПАА; полиоксипропилен — ПОЭ; крахмал и др.). Они образуют мостиковые соединения между отдельными частицами дисперсной фазы, после чего эти тяжелые агрегаты седиментируют. Флокуляция происходит обычно очень быстро, а расход флокулянтов весьма незначительный; это делает рентабельным использование такого процесса, несмотря на достаточно высокую стоимость флокулянтов. Образующийся при коагуляции или флокуляции осадок удаляется из воды отстаиванием или фильтрованием.

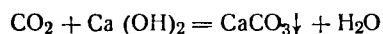
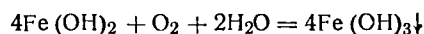
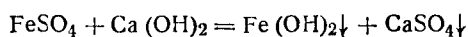
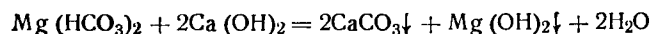
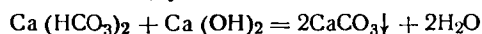
Фильтрование — наиболее универсальный метод разделения неоднородных систем. В технике фильтрования наибольшее значение имеет развитая поверхность фильтрующего материала. Эффект фильтрования выражается эмпирической формулой

$$d = c \sqrt{lw}, \quad (7.19)$$

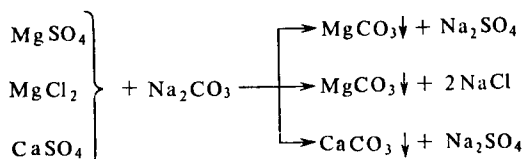
где d — диаметр наименьших частиц, задерживаемых фильтром, мм; l — эффективная величина частиц инертного зернистого материала, мм; w — скорость фильтрования, м/ч; c — коэффициент пропорциональности, который для кварцевого песка равен 0,0095.

Умягчение и обессоливание воды состоит в удалении солей кальция, магния и других металлов. В промышленности применяют различные методы умягчения, сущность которых заключается в связывании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} реагентами в нерастворимые и легко удаляемые соединения. По применяемым реагентам различают способы: известковый (гашеная известь), содовый (кальцинированная сода), натронный (гидроксид натрия) и фосфатный (тринатрийфосфат). Наиболее экономично применение комбинированного способа умягчения, обеспечивающего устранение временной и постоянной жесткости, а также связывание CO_2 , удаление ионов железа, коагулирование органических и других примесей. Одним из таких способов является известково-содовый в сочетании с фосфатным. Процесс умягчения основывается на следующих реакциях:

1. Обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2 :



2. Обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



3. Обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

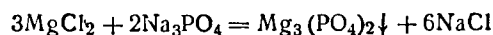
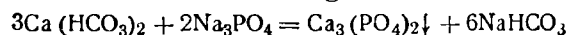
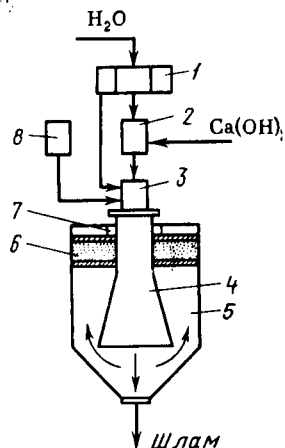


Рис. 7.9. Схема известково-содового способа умягчения воды:

1 — водораспределитель; 2 — сатуратор; 3 — смеситель; 4 — реакционная камера; 5 — отстойник; 6 — фильтр; 7 — кольцевой желоб; 8 — дозатор

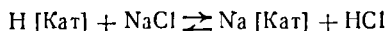
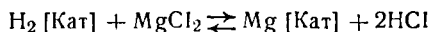
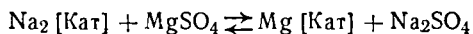
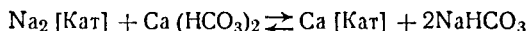


Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала; это обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

На рис. 7.9 представлена схема известково-содового способа умягчения воды. Вода через водораспределитель 1 подается в сатуратор 2, куда добавляется гашеная известь, и затем в смеситель 3. В смеситель из дозатора 8 поступает раствор соды, и поток очищаемой воды с реагентами идет в коническую трубу — реакционную камеру 4. Из реакционной камеры вода попадает в отстойник 5, где происходит отделение нерастворимого осадка — шлама, который удаляется из нижней части отстойника. Умягченная вода проходит фильтр 6, расположенный в верхней части отстойника, и через кольцевой желоб 7 отводится в сборные резервуары, а затем поступает на производство.

Значительный экономический эффект дает сочетание химического метода умягчения с физико-химическим, т. е. ионообменным способом. Сущность ионообменного способа умягчения состоит в удалении из воды ионов кальция и магния при помощи ионитов, способных обменивать свои ионы на ионы, содержащиеся в воде. Различают процессы катионного и анионного обмена; соответственно иониты называют катионитами и анионитами.

В основе катионного процесса умягчения лежит реакция обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода — H-катионированием:



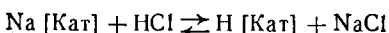
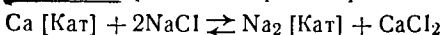
Приведенные реакции показывают, что ионообменный способ может обеспечить как умягчение воды, так и обессоливание, т. е. полное удаление солей из воды. Количество воды, направляемое на Na-катионирование и H-катионирование, определяется по уравнениям

$$L_{\text{Na}} = \frac{h_{\text{H}} + h_{\text{з}}}{h_{\text{общ}}} 100; \quad (7.20)$$

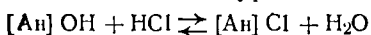
$$L_H = \frac{h_K - h_3}{h_{\text{общ}}} 100, \quad (7.21)$$

где L_{Na} и L_H — доля воды, направляемая соответственно на Na- и H-катионитовые фильтры, %; h_H , h_K , $h_{\text{общ}}$ — некарбонатная, карбонатная, общая жесткость исходной воды, град; h_3 — заданная щелочность умягченной воды, град.

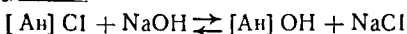
Реакции ионообмена обратимы, и для восстановления обменной способности ионитов проводят процесс регенерации. Регенерацию Na-катионитов осуществляют при помощи растворов поваренной соли, а H-катионитов — введением растворов минеральных кислот. Уравнения регенерации катионитов:



Примером анионного обмена может служить реакция обмена анионов OH^- по уравнению



Регенерацию анионита проводят при помощи растворов щелочей:



Значительный экономический эффект дает современный способ обессоливания воды, в основе которого лежит последовательное проведение процессов H-катионирования и OH^- -анионирования. Образующиеся в результате этих процессов ионы H^+ и OH^- взаимодействуют друг с другом с образованием молекул воды.

На рис. 7.10 представлена схема обессоливания воды с применением ионообмена (катионирование и анионирование). Вода равномерно подается в H-катионитовый фильтр, изображенный на рис. 7.11, где на слое крупного кварцевого песка расположены зерна катионита, обеспечивающие удаление из воды ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

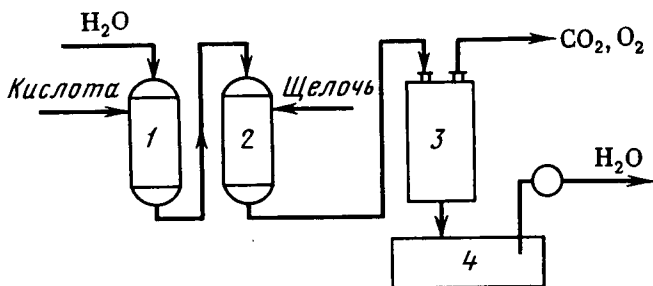


Рис. 7.10. Схема установки для обессоливания воды ионитами:

1 — катионитовый фильтр; 2 — анионитовый фильтр; 3 — дегазатор; 4 — сборник воды

Na^+ , NH_4^+ и др. Затем вода поступает в анионитовый фильтр для связывания анионов и далее в дегазатор, где происходит выделение растворенных в воде CO_2 , O_2 . Полное обессоливание воды может быть достигнуто также путем ее перегонки — дистилляции — на перегонных установках. Дистиллированная вода необходима в производстве химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, в лабораторной практике и т. п.

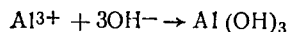
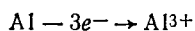
Повышение технико-экономического эффекта водоподготовки связано с применением комбинирования нескольких технологических процессов, например коагуляции, умягчения и осветления с помощью современных методов ионного обмена, сорбции, электрокоагуляции и др.

Для современной промышленной водоподготовки значительный интерес представляет возможность применения электрохимических методов, в частности электрокоагуляции. Электрокоагуляция — способ очистки воды в электролизерах с растворимыми электродами — основана на электрохимическом получении гидроксида алюминия, обладающего высокой сорбционной способностью по отношению к вредным примесям. Перенос электричества при внесении электродов в воду и пропускании тока осуществляют в основном ионы, находящиеся в природной воде (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} и др.). Степень участия ионов в переносе тока характеризуется их относительной концентрацией и подвижностью согласно уравнению

$$\lambda_{\infty} = F (\omega_k + \omega_a), \quad (7.22)$$

где λ_{∞} — эквивалентная электрическая проводимость; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл; ω_k , ω_a — абсолютные скорости движения катиона и аниона.

На растворимом алюминиевом аноде происходят два процесса — анодное и химическое (не связанное с протеканием электрического тока) растворение алюминия с последующим образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$:



На катоде происходит выделение пузырьков газа — водорода (водородная поляризация), поднимающих частицы веществ на поверхность воды.

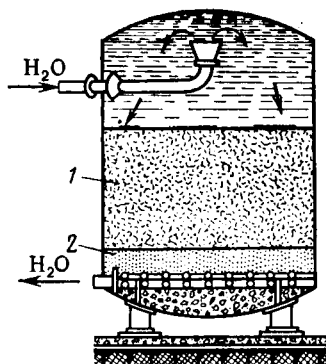


Рис. 7.11. Катионитовый фильтр:

1 — катионит; 2 — песок

Степень насыщения жидкости β пузырьками водорода прямо пропорциональна плотности тока i (мА/см²) и обратно пропорциональна скорости подъема пузырьков водорода w (см/с):

$$\beta = k\eta \frac{i}{\rho_r w}, \quad (7.23)$$

где k — электрохимический эквивалент водорода, г/Кл; η — выход по току, %; ρ_r — плотность газовых пузырьков, г/см³.

К достоинствам метода электрокоагуляции относятся: высокая сорбционная способность электрохимического $Al(OH)_3$, возможность механизации и автоматизации процесса, малые габариты очистных сооружений.

Для очистки главным образом кислых оборотных вод применяется нейтрализация — обработка воды оксидом или гидроксидом кальция. *СаО или Са(ОН)₂*

Важной частью водоподготовки является удаление из воды растворенных агрессивных газов (CO_2 , O_2) с целью уменьшения коррозии. Удаление газов осуществляют методом десорбции (термической деаэрации) путем нагревания паром. Термическую деаэрацию проводят в аппаратах, называемых деаэраторами (вакуумные, атмосферные, повышенного давления).

Воду, используемую для бытовых нужд, обязательно подвергают обеззараживанию — уничтожению болезнетворных бактерий и окислению органических примесей, в основном хлорированием при помощи газообразного хлора, а также хлорной извести и гипохлорита кальция.

Глава 8

Основы промышленной экологии

Природа планеты Земля представляет собой комплекс живой и неживой материи; неживые составляющие природы — это атмосфера, гидросфера (водная среда планеты) и литосфера (твердая оболочка Земли). Живые составляющие земной природы — растения, животные организмы и микроорганизмы. Область обитания живых организмов, точнее оболочку Земли, структура и энергетика которой определена прошлой или современной деятельностью живых организмов, называют биосферой. Биосфера занимает сравнительно тонкую оболочку Земли — нижнюю часть атмосферы, примерно 10—15 км, всю гидросферу и верхнюю часть литосферы до глубины 2—3 км. Область биосферы искусственно расширяется с развитием науки и техники, например с использованием высотных самолетов и космических кораблей, с проникновением человека в земные недра путем бурения нефтяных и других разведоч-

ных скважин на все большую глубину, вплоть до мантии Земли (Кольская скважина — 10 км, Техасская — 9,85 км, Шевченковская на Украине — 7 км).

Науку, изучающую взаимосвязь между живой и неживой природой, закономерности круговорота веществ в природе и изменения этих закономерностей из-за воздействия деятельности человека, называют экологией. Глобальная задача экологии — охрана биосферы от диспропорций, связанных с деятельностью человека, — охрана воздушного и водного бассейнов, защита пахотных земель, сохранение и воспроизводство флоры и фауны.

8.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЭКОЛОГИИ

До определенного этапа развития человеческого общества, в частности индустрии, в природе существовало экологическое равновесие, т. е. деятельность человека не нарушала природных процессов или очень незначительно влияла на них. Экологическое равновесие в природе с сохранением естественных экологических систем* существовало миллионы лет и после появления человека на Земле. Так продолжалось до конца XIX в. Двадцатый век вошел в историю как век небывалого технического прогресса, бурного развития науки, промышленности, энергетики, сельского хозяйства. Одновременно как сопровождающий фактор росло и продолжает расти вредное воздействие индустриальной деятельности человека на окружающую среду. В результате происходит в значительной мере непредсказуемое изменение экосистем и всего облика планеты Земля.

Основные источники загрязнений и вредных воздействий на окружающую среду — это энергетические устройства, сжигающие твердое, жидкое и газообразное топлива, транспорт, предприятия черной и цветной металлургии, химическая, целлюлозно-бумажная и нефтеперерабатывающая промышленность, сельское хозяйство.

Состав промышленных выбросов в атмосферу чрезвычайно разнообразен; в них содержатся сотни химических соединений в виде газов, аэрозолей или паров. Сжигание топлива и многие промышленные процессы поглощают из атмосферы содержащийся в ней кислород. Выбросы в атмосферу и извлечение из нее кислорода приводят к глобальным и локальным изменениям воздушной среды. Изменение основных компонентов атмосферы — азота, кислорода и диоксида углерода — пока незначительны, но они уже существуют и свидетельствуют о нарушении природного равновесия в атмосфере Земли. Повышение концентрации CO_2 может в ближайшем будущем вызвать изменение климата Земли; расчеты показывают, что к 2000 г. температура воздуха должна возрасти на

* Экологической системой (экосистемой) называют совокупность взаимодействующих между собой живых и неживых компонентов в том или ином участке природной среды.

0,5 град. Уже сейчас расход кислорода на сжигание топлива превышает естественное поступление O_2 в атмосферу, что ведет к нарушению природного углекислотно-кислородного баланса. Всевозрастающее загрязнение атмосферы оксидами углерода и азота, фреонами и другими галогенметанами (CF_2Cl_2 , CF_2Cl_3 , CCl_4) ведет к глобальным изменениям в природе; разрушается слой озона, находящийся в стратосфере и защищающий все живое на Земле от жестких излучений коротковолновой части солнечного спектра.

Выделение аэрозолей от предприятий и транспортных машин создает над современными промышленными городами и районами шапки мглы, препятствующие проникновению солнечных лучей. Высокая концентрация загрязнителей в воздухе над многими крупными городами опасна для здоровья людей, зеленых насаждений, а также служит причиной разрушения зданий. Около 85% от общего количества вредных веществ в выбросах в атмосферу приходится на долю диоксида серы, оксидов углерода и азота, углеводородов, а также пыли. Во второй половине XX в. появился новый вид токсичных загрязнителей — радиоактивные вещества.

Газопылевые промышленные выбросы часто мигрируют, распространяясь на большие расстояния; общезвестен факт выпадения кислотных дождей от выбросов SO_2 и тумана H_2SO_4 предприятиями одной страны на территории другой.

В табл. 8.1 представлены приближенные сведения о количестве газопылевых выбросов в атмосферу по отраслям мировой промышленности:

Загрязнение и отравление водных бассейнов земного шара — Мирового океана — вызывает не меньшую тревогу, чем загрязнение атмосферы. Мировой океан представляет собой бессточный пруд, скорость загрязнения которого быстро возрастает. Он играет первостепенную роль во всеобщем круговороте элементов — углерода, азота, кислорода, серы, фосфора, водорода и др., — который, как уже отмечалось, составляет основу жизни на Земле.

Центральным звеном в круговороте углерода следует считать автоматическое поддержание концентрации CO_2 в атмосфере на определенном уровне за счет буферной системы: $CaCO_3$ — $Ca(HCO_3)_2$ — CO_2 . Диоксид углерода извлекается из атмосферы в результате фотосинтеза, который за счет водорослей,

Таблица 8.1. Количество газовых выбросов в атмосферу

Отрасли	Количество выбросов от их общей суммы, %
Энергетика (тепловые электростанции)	43,0
Черная и цветная металлургия	23,1
Нефтеперерабатывающая промышленность	10,8
Прочие отрасли	23,1

водных растений, фитопланктона в 8 раз производительнее, чем фотосинтез с участием наземной растительности. Таким образом, отравление Мирового океана приводит к снижению содержания кислорода в атмосфере.

Промышленные предприятия сбрасывают в водоемы огромные количества сточных вод, содержащих разнообразные токсичные вещества. Опасно загрязнение водоемов металлами — ртутью, свинцом, кадмием, цинком, хромом. Из промышленных отходов в воду попадает свыше миллиона наименований химических соединений, причем ежегодно появляются десятки тысяч новых веществ.

Химическая промышленность, а также целлюлозно-бумажная промышленность и металлургия наиболее водоемки. На 1 т готовой продукции расходуется вода (м^3): синтетического волокна — 2500—5000; пластмассы — 50—100; бумаги — 400—800; никеля — 4000.

Другой причиной загрязнения водоемов является сельское хозяйство, при нерациональном ведении которого в реки и озера попадают удобрения и ядохимикаты. В результате широкого применения трудноразлагаемых ядохимикатов, содержащих ртуть и свинец, и попадания этих веществ в водоемы происходит накопление токсичных соединений в растениях и организмах, в то время как вредители сельского хозяйства успевают адаптироваться к ядам. Применение пестицидов допустимо только при строгом контроле и под руководством высококвалифицированных специалистов.

Среди особо токсичных и трудноразлагаемых загрязнителей вод следует назвать нефть и отходы, содержащие радиоактивные вещества. Нефть попадает в Мировой океан при ее добыче и транспортировке танкерами. Она образует на поверхности воды тонкую пленку, изолирующую воду от воздуха, что изменяет режим кислородно-углеродного обмена, затрудняет испарение воды, т. е. нарушает экологическое равновесие в этом районе. Радиоактивные вещества попадают в Мировой океан с осадками из атмосферы, со сточными водами при авариях на атомных электростанциях, но больше всего в результате захоронения в океане контейнеров с радиоактивными отходами промышленных предприятий. Бетонные контейнеры со временем разрушаются и вызывают локальное загрязнение вод радиоактивными веществами, губительно действующими на все живое.

Твердые отходы производства, сельского хозяйства и быта все в большей степени засоряют поверхность Земли. Промышленные отходы — различного рода шлаки, зола, пески, огарки, порода, фосфогипс — отчуждают и отравляют огромные площади Земли, в том числе пахотные. Особо большие количества твердых отходов дают предприятия черной и цветной металлургии, начиная со стадии горных и обогащательных работ, химические производства, добыча и переработка твердого топлива. Производство синтетических материалов засоряет поверхность Земли, а также водоемы

биологически неразлагаемыми отходами, в частности упаковочными материалами. Стоки и вредные выбросы в атмосферу также попадают в почву, отравляя ее гумусовый слой.

Защита воздуха, воды, почвы, всей окружающей нас природной среды является глобальной политической задачей первоочередной важности. Негативные последствия научно-технической революции XX в. очевидны для всех, причем особенно опасны генетические последствия загрязнения окружающей среды. Благодаря усилиям ученых, общественных и политических деятелей правительства ряда стран принимают меры по защите окружающей среды, разрабатывают специальные программы.

Сброс сточных вод допускается лишь с выполнением требований, установленных законодательством, с соблюдением утвержденных предельно допустимых концентраций токсичных веществ. В СССР запрещено производство и применение ряда токсичных препаратов (в частности, некоторых пестицидов), а также биологически неразрушаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Ученые-гигиенисты разработали и утвердили нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воздухе, воде и в почве.

Под предельно допустимой концентрацией химических веществ понимают такую концентрацию, которая не оказывает на человека прямого или косвенного влияния, не снижает его работоспособности, не сказывается отрицательно на самочувствии и настроении.

Развернутые таблицы ПДК химических веществ в атмосферном воздухе, в воздухе производственных помещений и в воде различного рода водоемов приведены в монографиях и справочниках. Установленные в СССР нормативы на ПДК химических соединений в воздухе и воде являются одними из самых жестких.

В нашей и других странах введена помимо ПДК величина *предельно допустимых выбросов* (ПДВ), представляющая собой контролируемый технический показатель деятельности предприятий. Предельно допустимые выбросы устанавливаются санитарно-гигиеническими органами для каждого источника загрязнения.

Основной путь для защиты природы от вредных воздействий промышленных производств — это создание экологически безвредных технологических процессов и безотходных, на первых порах малоотходных, химических производств.

8.2. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В основных направлениях экономического и социального развития на 1986—1990 гг. и на период до 2000 г. в разделе XI «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных

ресурсов» указано: «Шире развивать безотходные и малоотходные производства».

Термин «безотходная технология» впервые предложен акад. Н. Н. Семеновым. Под безотходным производством понимается создание оптимальных технологических систем с замкнутыми материальными и энергетическими потоками. Такое производство не должно иметь сточных вод, вредных выбросов в атмосферу и твердых отходов и не должно потреблять воду из природных водоемов.

Понятие «безотходное производство» имеет несколько условный характер; это идеальная модель производства, так как в реальных условиях нельзя полностью ликвидировать отходы и избавиться от влияния производства на окружающую среду. Точнее следует называть такие системы малоотходными, дающими минимальные выбросы, при которых в результате самоочищающей способности природы сохраняется экологическое равновесие. Только создание безотходных производств служит радикальной мерой охраны природы и оно оптимально с точки зрения экономики химического производства, т. е. позволяет решить проблему охраны окружающей среды не только технически, но и с экономически разумными затратами.

В схеме химико-технологического процесса сырье — химические реакции — готовый продукт отходы образуются: а) за счет примесей в сырье; б) за счет побочных химических реакций и в) за счет неполноты протекания химических реакций. Все пути уменьшения отходов на каждой стадии технологического процесса ведут, как правило, к его интенсификации.

Сейчас промышленные выбросы не являются неизбежностью, они лишь следствие несовершенства всего производства или его отдельных звеньев. Заводы будущего должны работать практически без внешних выбросов благодаря комплексному использованию всех компонентов сырья, комбинированию предприятий, коренному изменению технологии с созданием новых технологических методов и систем (в частности, замкнутых систем) и применению оптимальных технологических режимов, отвечающих максимальному выходу целевых продуктов.

Сейчас определилось несколько основных направлений охраны биосферы, которые в конечном счете ведут к созданию безотходной технологии: 1) разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов и систем, работающих по замкнутому циклу, позволяющих исключить образование основного количества отходов; 2) создание бессточных технологических систем и водооборотных циклов на базе наиболее эффективных методов очистки сточных вод; 3) переработка отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья; 4) создание территориально-промышленных комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса.

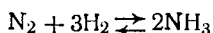
Разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов и систем, работающих по замкнутому циклу, позволяющих исключить образование основного количества отходов, является основным направлением технического прогресса.

Значительные успехи в этом направлении достигнуты в черной и цветной металлургии, при переработке материалов для ядерной техники, в химической промышленности. В черной металлургии, например, внедряется бескоксый, бездоменный метод получения железа прямым восстановлением концентратов железной руды водородом или синтез-газом; таким путем устраняются стадии металлургического процесса, наиболее загрязняющие биосферу, — производство кокса и доменный процесс. В новом способе полностью исключены вредные выбросы в атмосферу и твердые отходы, резко (почти втрое) уменьшается потребление свежей воды. Первое в СССР металлургическое предприятие бескоксовых и доменных печей планируется в Белгородской области на базе высокосортных железных руд.

Примером создания новых малоотходных процессов в цветной металлургии может служить кислородная плавка концентратов цветных металлов (свинцово-цинковых руд). Мелкодисперсный концентрат окисляют во взвешенном слое техническим кислородом. При этом от сплава сульфидов отделяются шлаки, которые восстанавливают коксом в электротермической части системы; при высокотемпературном восстановлении происходит возгонка паров металла (Zn) с последующим его улавливанием. В результате проведения процессов в относительно малом объеме реакторов и применения кислорода общее количество отходящих газов уменьшается и повышается содержание в них SO₂; это позволяет эффективно и рентабельно перерабатывать отходящие газы на серную кислоту. Выброс вредных газов исключен, количество стоков и твердых отходов минимально.

Экологически безвредны металлургические (и другие) процессы, осуществляемые при высоких температурах с помощью плазмы (инертный газ, нагретый до 30 000 К в высокотемпературной электрической дуге). Применение плазменного нагрева в металлургических плавильных агрегатах позволит получать высококачественные металлы практически без отходов.

В химической промышленности давно применяют малоотходные рециркуляционные химико-технологические системы с практически полным использованием исходных реагентов. Это прежде всего каталитические процессы в газовой фазе с небольшим выходом продукта за один цикл — синтез аммиака (см. гл. 10), синтез метилового и этилового спиртов (см. гл. 14) и др. Например, при синтезе аммиака по обратимой экзотермической реакции



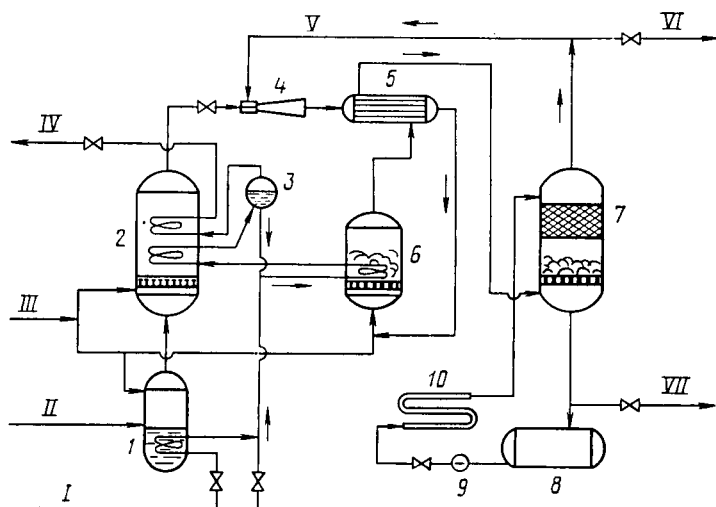


Рис. 8.1. Рециркуляционная энерготехнологическая система производства серной кислоты:

1 — испаритель серы; 2 — печь для сжигания паров серы; 3 — сепаратор-пароотделитель; 4 — инжектор; 5 — теплообменник; 6 — контактный аппарат; 7 — абсорбер триоксида серы; 8 — сборник серной кислоты; 9 — кислотный насос; 10 — холодильник; I — водный конденсат; II — жидкая сера от насоса; III — технический кислород; IV — перегретый пар потребителя; V — циркуляционный газ; VI — газ на вторую санитарную ступень контактирования и абсорбции; VII — продукция серная кислота

фактическая степень превращения не выше 14—20%. Полное использование исходных реагентов и приближение к безотходности достигается многократным возвращением непрореагировавшей азотоводородной смеси в каталитический реактор, т. е. применением замкнутой (рециркуляционной) системы.

Принцип безотходности стремятся осуществить и в производствах, издавна осуществляемых по последовательной технологической связи, например в производстве серной кислоты. В новых технологических системах производства серной кислоты использован метод двойного контактирования, двойной абсорбции (см. гл. 11), что дало возможность сократить вредные выбросы в атмосферу в 5—6 раз. Еще безопаснее экологически рециркуляционная система производства серной кислоты, практически исключая выбросы в атмосферу (рис. 8.1). В рециркуляционной системе серную кислоту получают из серы под давлением, при высокой концентрации SO_2 в исходном газе. Пары серы окисляют в SO_2 частично в испарителе и полностью в камерной печи. Диоксид серы из печи подается в контактный аппарат совместно с циркуляционным газом при помощи инжектора. В контактном аппарате во взвешенном слое ванадиевого катализатора происходит окисление SO_2 в SO_3 ; газовая смесь проходит теплообменник и абсорбер, где триоксид серы поглощается концентрированной

серной кислотой с образованием продукционной серной кислоты, а газ, содержащий непрореагировавший SO_2 , вновь подается в контактный аппарат для окисления. Основные аппараты схемы — печь для сжигания серы и контактный аппарат — совмещают функции химического реактора и котла-утилизатора. В результате за счет тепловой энергии химических реакций вырабатывается товарный перегретый пар и одновременно из зоны реакции отводится излишняя теплота.

Создание бессточных технологических систем и водооборотных циклов на базе наиболее эффективных методов очистки сточных вод — важнейшее направление охраны гидросферы и снижения потребления природной воды промышленностью. Эта задача решается широким внедрением систем водооборота в промышленности. Потребление воды в промышленности сокращается путем совершенствования технологии и замены водяного охлаждения воздушным. В СССР разработаны системы замкнутого водооборота практически без стоков и расхода свежей воды.

Основные решения, принятые в вариантах комплексных схем очистки и повторного использования сточных вод, примерно одинаковы и отличаются лишь набором и последовательностью очистных установок в соответствии с составом сточных вод. Эти решения следующие: 1) во всех системах предусмотрены рециклы сточных вод в основных водоемких производствах с наличием локальных очистных установок на определенной ступени рецикла; 2) в общезаводскую канализацию разрешен сброс только тех стоков, которые невозможно или невыгодно повторно использовать в данном производстве, но которые можно очистить на общезаводских очистных установках; 3) все сточные воды разделены на самостоятельные потоки: хозяйственно-бытовые, organoзагрязненные, сильноминерализованные, слабоминерализованные и ливневые.

Хозяйственно-бытовые и organoзагрязненные стоки проходят совместную очистку на биологических очистных сооружениях; слабоминерализованные стоки подвергаются физико-химической очистке; сильноминерализованные — физико-химической очистке, а затем термическому опреснению. Дистиллят установок опреснения используется на ТЭЦ, а рассол — как сырье для электролиза или подлежит захоронению. Для стоков, загрязненных особо токсичными веществами, содержащих биологически неразлагаемые соединения, например «жесткие» ПАВ, или при необходимости строгой корректировки состава оборотной воды (флотация, электрохимические производства), применяют локальные приемы тонкой очистки данного стока. Для этого разработаны новые методы очистки сточных вод — радиационные, фотохимические, обратный осмос, озонирование и др. Однако наиболее целесообразный прием обезвреживания локальных стоков, содержащих особо токсичные, трудно разлагаемые соединения, — это изыскание путей

исключения такого стока или его сокращения до минимума чисто технологическими приемами.

Водооборотные циклы одновременно с очисткой воды используют и для ее охлаждения в тех производствах, где вода нагревается. Для этого сточные воды после очистки охлаждают в градирнях, теплообменниках воздушного охлаждения или других теплообменных устройствах, после чего вновь возвращаются в циклы.

В последние годы водооборотные системы предприятий химической промышленности и смежных отраслей СССР составляют около 90% от их общего водопотребления. Ряд заводов, например некоторые нефтеперерабатывающие предприятия в маловодных районах, работают без сброса сточных вод в водоемы, сточные воды после биологической и физико-химической очистки полностью используются в замкнутом цикле.

Переработка отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья — самый распространенный способ уменьшения промышленных выбросов. Разработкой отдельных мероприятий по сокращению отходов и очистке выбросов занимаются многие научно-исследовательские и проектные организации, а также практически все предприятия, имеющие вредные выбросы. Для уменьшения количества отходов на действующих предприятиях часто осуществляют полную или частичную утилизацию отходов путем химической переработки; иногда отбросы производства уничтожают, а в некоторых случаях подвергают биологической переработке в условиях, моделирующих естественные. Существует много способов утилизации отходов различных предприятий.

Наибольшее количество отходов использует в качестве сырья промышленность строительных материалов — цемента, кирпича, плит, блоков, труб, строительных растворов. Сырьем для производства строительных материалов в первую очередь служат отходы добычи полезных ископаемых — углей, сланцев и руд (скальные породы, песок), а также зола и шлаки переработки твердого топлива и металлургических предприятий. Гранулированные металлургические шлаки служат традиционным сырьем производства портландцемента, бетона, труб, плит, кирпича. Цементные заводы строят вблизи металлургических, в одном территориально-промышленном комплексе, вырабатывая на основе отходов высококачественные строительные материалы.

Для производства цемента и других строительных материалов используют многие отходы химической промышленности — нефелиновый шлак, колчеданные огарки, фосфогипс и др. Фосфогипс, т. е. гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содержащий некоторое количество фосфорной кислоты, является отходом предприятий, производящих фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Фосфогипс образуется в больших количествах (4,5—8,4 т на 1 т фосфорной кислоты), занимая огромные поверхности земли (в том числе и плодо-

родные площади). На складирование фосфогипса тратятся большие средства (около 4 руб. на 1 т). Фосфогипс частично используют для химической мелiorации солонцовых почв взамен природного гипса, в производстве гипсовых вяжущих средств. Фосфогипс перерабатывают на цемент и серную кислоту, на сульфат аммония и мел. Рациональное использование фосфогипса — задача большого народнохозяйственного значения.

Аммиачный способ, доминирующий в мировом производстве соды, дает огромное количество жидких отходов — дистиллерную жидкость, содержащую хлорид кальция, натриевые и аммонийные соли. Дальнейшая судьба аммиачного способа зависит от утилизации этой отбросной жидкости, скапливающейся вокруг содовых заводов в виде мертвых пространств (так называемых белых морей) и проникающей в естественные водоемы. Экологические недостатки аммиачного способа производства соды совмещены с малым коэффициентом использования основного сырья — хлорида натрия: натрий используется всего на 70%, а хлор полностью попадает в отвал. Определено несколько направлений частичной утилизации дистиллерной жидкости. Наиболее эффективна ее комплексная переработка в хлорид кальция, хлорид аммония и поваренную соль. На некоторых заводах имеются цехи, выпускающие эти вещества в качестве товарных продуктов.

Помимо технологических мероприятий по утилизации и сокращению выбросов применяют и другие приемы — захоронение отходов под землей, уничтожение их сжиганием, термохимическую обработку и, наконец, биологический метод переработки отходов; он основан на доведении отходов до такой формы, которая либо доступна действию микроорганизмов, либо самостоятельно быстро распадается или полностью окисляется, т. е. включается в общий круговорот природы. Захоронение, т. е. длительная изоляция твердых и жидких производственных отходов в полостях литосферы (скважинах, отработанных шахтах и др.), помимо загрязнения почвы связано с возможностью проникновения токсичных веществ в подземные воды. К сожалению, этот прием еще довольно широко используется на действующих предприятиях.

Часто твердые и жидкие промышленные и бытовые отходы сжигают и подвергают их термохимической переработке. Эти приемы применяют в масштабах городов и крупных промышленных комплексов, причем образующаяся при сжигании тепловая энергия используется для отопительных целей или для выработки электроэнергии.

Создание территориально-промышленных комплексов (ТПК) с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса основано на комплексном использовании сырья. Такие ТПК позволяют получать из каждой составной части добываемого сырья ценные продукты и поэтому в значительной степени обеспечивать охрану окружающей среды. Объединение ряда

производств в единый комплекс облегчает переработку отходящих газов и сточных вод, позволяет создать замкнутые системы с полным использованием отходов и теплоты.

Территориально-промышленные комплексы создают на базе природных ресурсов, специфичных для данного региона. Различные производства региона кооперируются в ТПК с использованием отходов одних предприятий в качестве сырья для других. Классический пример комбинирования предприятий в ТПК — это комплексная переработка апатито-нефелиновой руды на Кольском полуострове (см. рис. 7.8).

Комплексное энерготехнологическое использование низкосортного твердого топлива (угли, сланцы) может резко снизить загрязнение окружающей среды выбросами ТЭС и другими отходами. Канско-Ачинский топливно-энергетический территориальный комплекс формируется в соответствии с программой энергогазохимической малоотходной переработки низкосортных углей (см. гл. 9). Программой «Энергия» предусмотрена глубокая технологическая переработка углей в ценное жидкое и газообразное топливо, химические продукты и электроэнергию с минимальным количеством отходов. Использование золы ТЭС для производства строительных материалов способствует созданию безотходных электростанций. Примером комплексной малоотходной переработки топлива в территориально-промышленном комплексе может служить энерготехнологический метод использования прибалтийских (эстонских) сланцев с твердым теплоносителем. По этой схеме до 90% S связывается зольным остатком, содержащим MgO и CaO , в $MgSO_4$ и $CaSO_4$. Электростанции снабжаются высококалорийным газообразным и жидким топливом, практически не содержащим серы. Зольный остаток переработки сланцев используют в производстве строительных материалов и в сельском хозяйстве для раскисления почвы. Химической переработкой сланцевого газа и сланцевой смолы получают многие ценные продукты — серу, тиосульфат, бензол, толуол, ксилолы, фенолы, флотореагенты, пропиточные масла, электродный кокс и др. Территориально-промышленные комплексы формируются также для малоотходной переработки твердых бытовых и промышленных отходов в крупных городах, например в Ленинграде.

Все сказанное приводит к выводу, что единственное радикальное решение проблемы дальнейшей производственной деятельности человечества без нарушения равновесия в природе — это создание безотходных или малоотходных производств, работающих по замкнутому циклу, без расхода свежей воды. Все остальные направления могут рассматриваться либо как временные, переходные меры, либо как элемент безотходной технологии в пределах данного предприятия или комбинированного территориального промышленного комплекса. Безотходная технология не только единственное надежное средство охраны биосферы — она обеспе-

чивает большие экономические выгоды, в частности, от повышения эффективности капиталовложений, снижения затрат на очистные сооружения, уменьшения или полного снятия вторичного экономического ущерба в результате действия загрязнителей.

8.3. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

Промышленные сточные воды можно классифицировать по происхождению, т. е. по отраслям промышленности, по характеру технологических процессов, по фазово-дисперсному признаку и по составу. В табл. 8.2 показаны отрасли промышленности, сточные воды которых содержат наибольшее количество примесей, опасных для живой природы.

Из табл. 8.2, в которой приведены лишь выборочные данные, видно, что в промышленных сточных водах может содержаться большое количество неорганических и органических соединений.

В СССР основные требования к охране гидросферы регламентируются «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами», принятыми в 1974 г. Требования к составу и свойствам воды, утвержденные этими Правилами, приведены в табл. 8.3.

В табл. 8.4 приведены примеры ПДК некоторых токсичных веществ в водоемах санитарно-бытового и рыбохозяйственного значения. Однако и в тех количествах, которые допускаются санитарными нормами (ПДК), токсичные вещества отравляют и засо-

Таблица 8.2. Основные токсические примеси в промышленных стоках

Происхождение сточных вод	Основные токсичные примеси
Нефтеперерабатывающая промышленность	Нафтеновые кислоты, нефтепродукты, фенолы, сульфиды (H_2S), хлориды, сульфаты, ПАВ, органические взвеси
Коксохимическая промышленность	Фенолы, сероводород, смолы, углеводороды, тиоцианиды, аммиак, цианиды, органические взвеси
Целлюлозно-бумажная промышленность	Меркаптаны, сульфиды, спирты, альдегиды, кетоны, органические взвеси
Производство синтетических полимеров и пластмасс	Стирол, акрилонитрил, акрилаты, сульфаты, фенолы, ароматические углеводороды, альдегиды, спирты, циклогексан, органические кислоты, взвеси и др.
Производство синтетического каучука	Бутилен, бутадиен, ацетон, органические кислоты и их соли, ацетонитрил, аммиак, альдегиды, спирты, углеводороды и др.
Производство экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений	Серная, фосфорная, кремнефтористоводородная кислоты, соединения фтора, хлороводород
Хлорная промышленность	Ртуть, хлор, хлориды

Таблица 8.3. Требования к составу и свойствам воды

Показатели состава и свойства воды	Критерии по категориям водопользования	
	В водных объектах для хозяйственно-бытового снабжения	В водных объектах для рыбохозяйственного водопользования
Взвешенные вещества	Не должны превышать 0,25 мг/л	
Плавающие вещества	На поверхности воды не должны обнаруживаться пленки нефтепродуктов, масел и других примесей	должны обнаруживаться и других примесей
Запах, привкус, окраска	Вода не должна приобретать запаха и привкуса, интенсивность которых более 2 баллов. Окраска не должна обнаруживаться	Вода не должна приобретать посторонние запахи, привкусы и окраску и сообщать их мясу рыбы
Температура	Летняя температура воды не должна повышаться более чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца за последние 10 лет	Температура не должна повышаться по сравнению с естественной температурой водоема более чем на 5 °С
Реакция	pH воды не должна выходить за пределы 6,5—8,5	
Минеральный состав	Количество сухого остатка не должно превышать 1000 мг/л	не должно превышать
Растворенный кислород	Содержание не меньше 4 мг/л в любой период года	В зимний (подледный) период не менее 6 мг/л; в летний—не менее 6 мг/л в пробе, отобранной до 12 часов дня
Ядовитые вещества	Не должны содержаться в концентрациях, могущих оказать вредное влияние на здоровье населения	Не должны содержаться в концентрациях, могущих оказать вредное влияние на рыб и на организмы, которые служат для рыб кормовой базой

ряют гидросферу. Из табл. 8.4 видно, что по составу сточные воды делят на две группы: 1) содержащие неорганические примеси, в том числе токсичные, и 2) содержащие органические примеси, в том числе токсичные.

Сточные воды, содержащие органические примеси, оказывают особо вредное влияние на биосферу. Вредное воздействие органических примесей промышленных стоков на водоемы и прилегающие к ним районы весьма разнообразно и оценивается, в частности, химическим и биохимическим потреблением кислорода. Органические примеси, попадая в водоемы, связывают растворенный в воде кислород на различные окислительные процессы и в первую очередь на аэробное* биологическое

* Аэробными называются процессы биологического разложения органических примесей стоков, происходящие с участием кислорода воздуха, а анаэробными — без участия кислорода.

Таблица 8.4. Предельно допустимые концентрации некоторых соединений в водоемах

Соединение	ПДК, мг/м³	Соединение	ПДК, мг/м³
Неорганические вещества			
Кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl)	30	Сульфиды	0,1
Мышьяк и его соединения	0,05	Фтор и его соединения	1,5
Соединения ртути (II)	0,005	Хлор свободный	Отсутствие
		Цианиды	0,1
Органические вещества			
Бензол	0,5	Стирол	0,1
Ксилолы	0,05	Толуол	0,5
Меркаптаны	0,01	Фенол	0,002
Нефть и нефтепродукты	0,05	Формальдегид	0,5
Смолы	20—50	Хлорбензол	0,1

разложение примесей. Таким образом, сброс стоков, содержащих органические вещества, приводит к дефициту кислорода, необходимого для существования живых организмов и растений в водоемах. Косвенными показателями загрязненности сточных вод (и водоемов) органическими веществами служат окисляемость или химическое потребление кислорода (ХПК) и биохимическое потребление кислорода (БПК).

Под ХПК принимают массу кислорода (мг), необходимую для окисления 1 мг вещества в CO_2 , H_2O , NO_3 или для окисления органических примесей, содержащихся в 1 $дм^3$ воды.

Для определения ХПК применяется стандартная методика, по которой в качестве окислителя используется дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в присутствии катализатора — сульфата серебра. БПК — главный показатель загрязненности воды органическими примесями, а также эффективности очистки воды.

Под БПК принимают содержание кислорода ($мг/дм^3$), израсходованного за определенный промежуток времени на аэробное биохимическое окисление (разложение) нестойких органических веществ, содержащихся в воде.

В зависимости от периода времени, за которое определяют БПК, различают БПК₅ (за пять суток), БПК₁₀ (за десять суток) и т. д., вплоть до БПК_{полн} (полное), когда все биологически окисляемые вещества разложились микроорганизмами.

Существующие методы очистки сточных вод (рис. 8.2) по их основному принципу разделяют на механические, физико-химические, биологические и термические. На рис. 8.2 дана классификация методов очистки сточных вод по фазово-дисперсной характеристике и химическому составу примесей. Ввиду многочисленно-

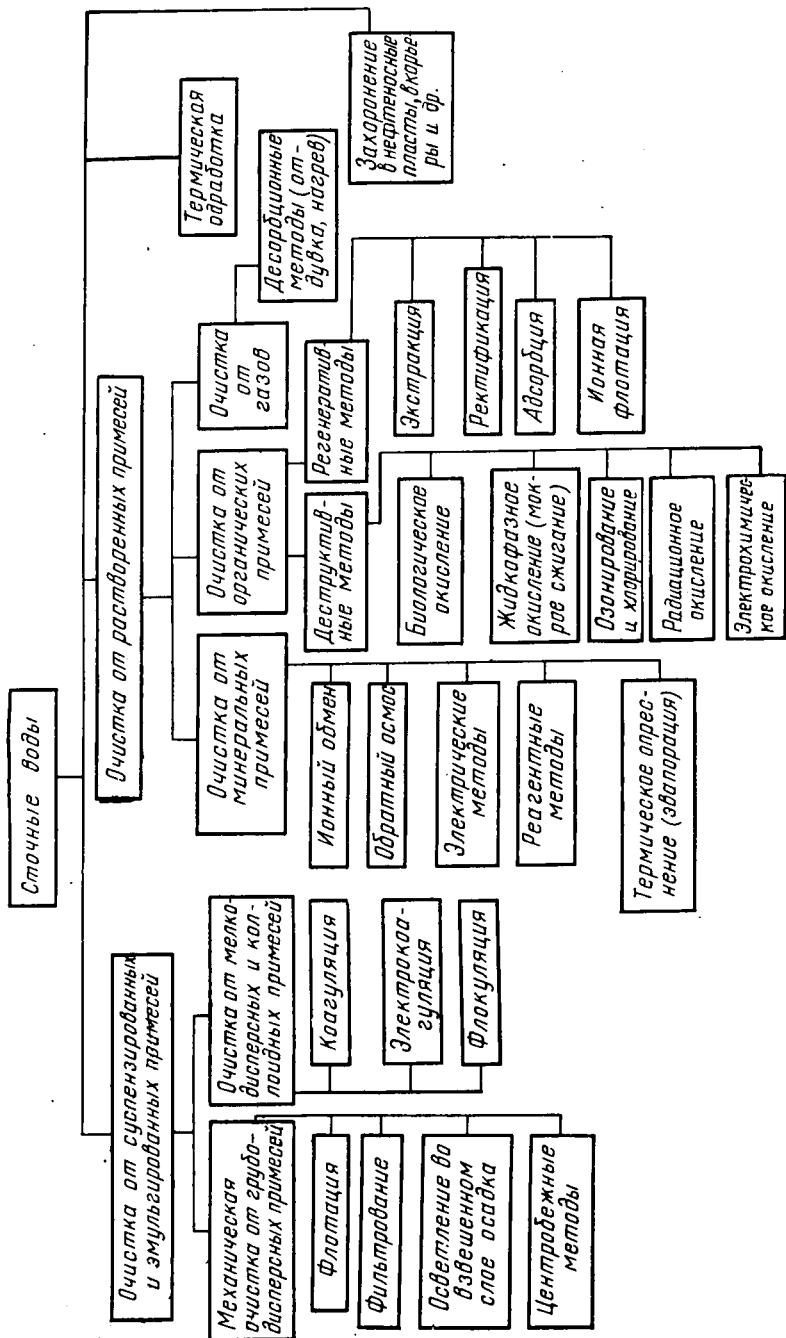


Рис. 8.2. Классификация основных методов очистки сточных вод химических производств

сти примесей и их сложного состава методы очистки сточных вод, как правило, применяются комплексно.

Механические методы очистки включают в основном отстаивание, осветление и фильтрацию. Эти наиболее доступные приемы очистки от крупнодисперсных взвесей применяются как первая стадия в общей схеме очистки сточных вод. Для этих операций применяют типовое оборудование — отстойники, решетки, фильтры. Центробежную очистку от грубых взвесей проводят главным образом в гидроциклонах различных типов (см. гл. 7, рис. 2).

Физико-химические методы применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ. Это флотация, коагуляция и флокуляция, экстракция растворителями, дистилляция и ректификация, адсорбция, обратный осмос и др.

Флотация применяется для очистки от грубо- и мелкодисперсных взвесей. Принцип флотационной очистки, так же как и при обогащении твердого сырья (см. гл. 7), заключается в образовании комплексов частица — пузырек воздуха, всплывании пузырьков и удалении образовавшегося слоя насыщенной примесью пены с поверхности воды.

Для очистки стоков от мелкодисперсных и коллоидных примесей используют их удаление с помощью коагулянтов и флокулянтов (см. гл. 7), а также другие приемы, например электрокоагуляцию, т. е. электролиз с растворимыми катодами, выполненными из металлов (алюминия и железа), служащих коагулянтами. Коагуляцию осуществляют непосредственно после удаления крупных взвесей.

Для очистки от растворенных примесей применяют обратный осмос, ультрафильтрацию, электродиализ, ионный обмен, абсорбцию, экстракцию, радиационно-химический метод.

Обратный осмос (гиперфильтрация) — это процесс разделения растворов фильтрованием через мембраны, поры которых диаметром около 1 нм пропускают молекулы воды, но непроницаемы (или полупроницаемы) для гидратированных ионов солей или недиссоциированных молекул. **Ультрафильтрация** — разделение растворов, содержащих высокомолекулярные соединения, мембранами, поры которых имеют диаметр 5—200 нм.

Гиперфильтрацию производят с помощью полимерных мембран — ацетилцеллюлозных, полиамидных и др. При фильтрации через мембрану должно быть приложено давление, превышающее осмотическое; наиболее высокое рабочее давление применяется при гиперфильтрации солевых растворов, обладающих высоким осмотическим давлением, и составляет 5—10 МПа при концентрации солей 20—30 г/дм³.

Интенсивность работы мембран определяют по формуле

$$\pi = \frac{v_{\phi}}{F\tau}, \quad (8.1)$$

а их селективность выражают в процентах и рассчитывают по формуле

$$S = \frac{c_{исх} - c_{\phi}}{c_{исх}} 100, \quad (8.2)$$

где v_{ϕ} — объем фильтрата; F — рабочая поверхность мембраны; τ — время фильтрации; $c_{исх}$ и c_{ϕ} — концентрация компонента в исходном растворе и в фильтрате.

Для очистки стоков химических, целлюлозно-бумажных, нефтехимических заводов методы гипер- и ультрафильтрации конкурентоспособны с традиционными способами и перспективны, так как энергозатраты сравнительно невелики (причем энергия может быть регенерирована), установки просты и компактны; высока селективность мембран, достигающая 99% и обеспечивающая получение чистой воды, которую можно возвратить в оборотную систему водоснабжения.

Сконцентрированные в мембранных фильтрах примеси — соли, индивидуальные органические соединения могут быть утилизированы.

Электродиализ применяется для опреснения воды, т. е. для удаления растворенных минеральных солей, кислот, щелочей, а также радиоактивных веществ из сточных вод. Это процесс разделения ионов неорганических соединений, проводимый в многокамерном мембранном аппарате (электродиализаторе) под действием постоянного электрического тока. Электродиализатор (рис. 8.3) разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими чередующиеся концентрирующие и обессоливающие камеры. Под действием постоянного тока катионы в движении к катоду проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми, а анионы, двигаясь к аноду, проходят анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. В результате, как это показано на рис. 8.3, ионы обоих знаков выводятся из одного ряда камер в смежный ряд камер, т. е. из одного ряда камер выводится концентрированный рассол, а из другого — обессоленная вода. При очистке сточных вод, содержащих соли кислот и оснований, можно получить в чистом виде и утилизировать эти кислоты и основания. Ионитовые мембраны изготавливают в виде композиций из термопластичного полимерного связующего (полиэтилен, полипропилен) и порошка ионообменных смол, а электроды — из платинированного титана. При производительности электродиализатора 15—20 м³/ч очищаемой сточной воды съем соли за один проход составляет 25—30%

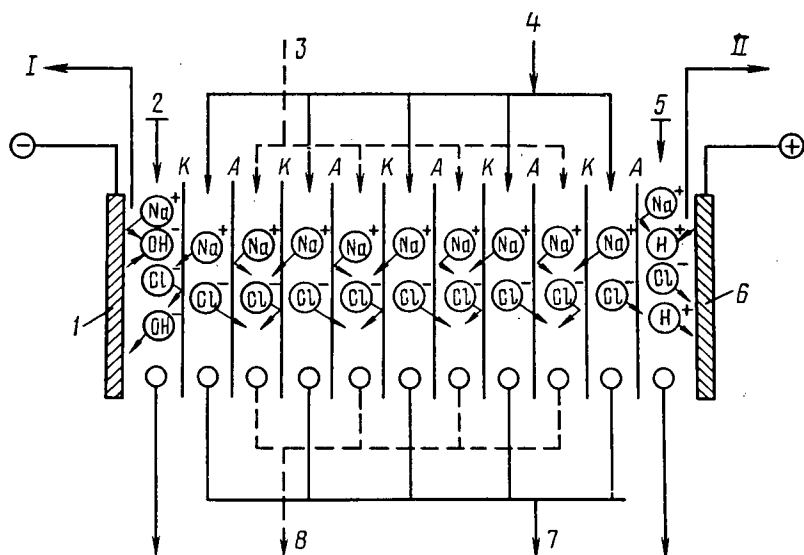


Рис. 8.3. Схема процесса электродиализа:

1 — катод; 2 — подача промывочной воды в катодную камеру; 3, 4 — подача очищаемой воды в рассольные и опреснительные камеры; 5 — подача промывочной воды в анодную камеру; 6 — анод; 7 — отвод обессоленной воды; 8 — отвод концентрированного рассола; I — выход водорода; II — выход кислорода и хлора

(т. е. степень обессоливания $\eta = 25 \div 30\%$). Удельный расход энергии на сепарацию электролита можно рассчитать по формуле

$$W = \frac{26,8 (c_n - c_k) E}{n \eta_3 10^6}, \quad (8.3)$$

где c_n и c_k — солесодержание исходной и очищенной воды; η_3 — выход по току; E — напряжение на электродах; n — число парных камер в аппарате.

В формуле (8.3) не учтен дополнительный расход энергии на преодоление сопротивлений, обратный перенос ионов и др. Недостаток электродиализа — значительный расход электроэнергии.

Физико-химические методы обессоливания сильноминерализованных сточных вод наряду с очищенной водой дают значительные количества концентрированных растворов солей — рассолов и рапы, которые накапливаются в системе замкнутого водооборота. Безотходная технология и экономика производства требуют утилизации этих рассолов с получением твердых солей, кислот или щелочей. В некоторых странах (Япония, США) имеются установки электродиализа для переработки рассолов, полученных при очистке стоков, в твердые соли в виде товарного продукта. С помощью биполярных мембран в установках электродиализа возможно получение из рассолов кислот и щелочей. Другим времен-

ным приемом избавления от рассолов, накапливающихся в водооборотных системах, является закачивание их в пласты и скважины на нефтепромыслах для поддержания пластового давления.

Ионообменный способ очистки сточных вод, содержащих растворенные примеси минерального и органического происхождения, получает все большее распространение, так как он позволяет регенерировать ценные вещества и глубоко очищать воду перед ее повторным использованием в оборотных системах водоснабжения. Ионообмен целесообразен как завершающая стадия доочистки и корректировки оборотной воды, а также для полного извлечения и утилизации таких токсичных веществ, как анилин, формальдегид, ртуть и др. Метод ионообмена и регенерации ионитов рассмотрен в гл. 7.

Адсорбционный метод — один из наиболее доступных и эффективных способов глубокой очистки (доочистки) сточных вод от растворенных органических веществ. Применяя активные сорбенты, можно полностью очистить воду от органических примесей, даже при весьма малых их концентрациях, когда другие приемы очистки неэффективны.

Сорбентами могут служить мелкодисперсные вещества с развитой поверхностью — опилки, зола, торф, глины, коксовая мелочь. Наиболее эффективные сорбенты — активные угли различных марок. Адсорбцию осуществляют перемешиванием очищаемой воды с сорбентами. Наиболее экономичны многоступенчатые установки с противоточным введением сорбента. Такие установки представляют собой каскад реакторов смешения (см. гл. 3 и 4). Расчет некоторых параметров противоточной сорбционной установки можно производить по следующим формулам: концентрация вещества в очищаемых сточных водах после n -й ступени c_n определяется по уравнению

$$c_n = \frac{K \frac{c_{\text{сорб}}}{L} - 1}{\left(K \frac{c_{\text{сорб}}}{L} \right)^{n+1} - 1} c_{\text{исх}}, \quad (8.4)$$

где $c_{\text{сорб}}$ — концентрация сорбента в очищаемой сточной воде, г/дм³; L — объем сточной воды; n — число ступеней адсорбции; $K = a/c$, где a — удельная адсорбция; c — концентрация примесей, устанавливающаяся в воде после перемешивания с адсорбентом за время τ ; $c_{\text{исх}}$ — начальная концентрация примесей.

Доза сорбента $c_{\text{сорб}_1}$, вводимого на каждой ступени установки,

$$c_{\text{сорб}_1} = \frac{L}{K} \sqrt[n]{\frac{c_{\text{исх}}}{c_n} - 1}. \quad (8.5)$$

Доза сорбента $c_{\text{сорб}_n}$, вводимого на последней ступени установки, определяется из уравнения

$$\alpha c_{\text{сорб}}^{n+1} - \beta c_{\text{сорб}} - \gamma = 0, \quad (8.6)$$

$$\text{где } \alpha = \left(\frac{K}{L}\right)^{n+1}; \quad \beta = \frac{K c_{\text{исх}}}{L c_{\text{сорб}n}}; \quad \gamma = \frac{c_{\text{исх}}}{c_{\text{сорб}n}} - 1;$$

число ступеней очистки n определяется по формуле

$$n = \frac{\lg \left[c_{\text{исх}} \left(K \frac{c_{\text{сорб}}}{L} - 1 \right) + c_{\text{сорб}n} \right] - \lg c_{\text{сорб}n}}{\lg \frac{c_{\text{сорб}}}{L} K}. \quad (8.7)$$

Уравнение (8.6) удобно решать графически. Для этого записывают

$$y = \alpha c_{\text{сорб}}^{n-1} - \beta c_{\text{сорб}} - \gamma \quad (8.8)$$

и, задаваясь различными значениями $c_{\text{сорб}}$, получают кривую, на которой находят искомое значение $c_{\text{сорб}}$ на пересечении с осью $c_{\text{сорб}}$.

Химические (реагентные) методы применяют главным образом для обезвреживания и удаления неорганических примесей. К реагентным методам относятся нейтрализация кислот и щелочей, переводение ионов в малорастворимые соединения, соосаждение неорганических веществ. Чаще всего применяется нейтрализация кислых стоков основаниями — едкими щелочами, известью, известняком, магнезитом, щелочными отходами. Наиболее широко применяется гидроксид кальция (гашеная известь). Одновременно с нейтрализацией происходит осаждение гидроксидов основных солей и карбонатов соответствующих металлов. Поэтому нейтрализация сопровождается отстаиванием, уплотнением и обезвоживанием полученных осадков. Химические методы очистки стоков характеризуются высокими расходными коэффициентами по реагентам и громоздкой аппаратурой, особенно отстойной. Помимо небольших экономических показателей недостатком реагентного метода является образование новых соединений — осадков, которые приходится направлять в накопители осадков и на шламовые площадки, т. е. дополнительно загрязнять почву и занимать земельные участки отвалами.

Радиационно-химический метод очистки сточных вод находится в стадии разработки и внедрения. Исследована радиационно-химическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, ряда предприятий химической промышленности (производство пластических масс, синтетических волокон), а также городских сточных вод, прошедших биологическую очистку. Метод основан на радиолизе воды при ее облучении с помощью мощных и эффективных источников облучения — ускоренных электронов. Продукты радиолиза воды — ионы, пероксиды

водород, свободные электроны обладают высокой реакционной способностью по отношению ко многим органическим соединениям — вредным примесям. При определенном уровне поглощенной энергии возможна либо полная деструкция органических соединений до диоксида углерода и воды, либо трансформация в нетоксичные или менее токсичные вещества.

В особую группу химических методов следует выделить хлорирование и озонирование сточных вод, содержащих органические примеси, а также цианиды и дурно пахнущие неорганические вещества. Хлорирование и озонирование наиболее часто применяют для доочистки и обеззараживания питьевой воды на городских водопроводных станциях.

Биологическая очистка — крупномасштабный и наиболее распространенный способ очистки промышленных и хозяйственно-бытовых стоков. Метод основан на биологическом окислении органических и некоторых неорганических веществ в результате деятельности микроорганизмов, использующих примеси сточных вод как питательный субстрат, образуя при этом безвредные продукты окисления — воду, диоксид углерода, нитрат- и сульфат-ионы, а также биологическую массу (активный ил), включающую различные группы бактерий. Характеристикой глубины распада органических соединений при биологической очистке служит соотношение БПК/ХПК. Чем глубже происходит биологическое окисление данной примеси, тем выше этот показатель. Удовлетворительно окисляются те вещества, для которых $\text{БПК/ХПК} \geq 0,6$, например альдегиды, органические спирты, кислоты, анилины, этилацетат и др.

Биологическая очистка требует строгого соблюдения технологического режима, так как жизнедеятельность и достаточно высокий КПД микроорганизмов возможны только в определенных условиях — при температуре 30—40 °С и рН 5,5—8,5; при нормировании концентрации веществ, оказывающих вредное действие на микроорганизмы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) отдельных веществ в смеси бытовых и сточных вод перед биологической очисткой (мг/дм³) следующие: фенол — 1000; формальдегид — 25; синтетические ПАВ (биологически разложимые) — 20—50; метанол — 5000; цианиды — 1,5; сульфиды — 1; ионы тяжелых металлов (Zn, Ni, Co) — 0,5—1; ртуть — 0,005; минеральные соли — не более 10 г/дм³.

Некоторые органические вещества, например «биологически жесткие» ПАВ, не подвержены биологическому окислению, и их следует удалять перед биологической очисткой другими приемами, например адсорбцией. При концентрации примесей, превышающей ПДК биологической очистки, сточные воды соответственно разбавляют перед направлением их в очистную аппаратуру.

Существует два основных приема биологической очистки сточных вод — аэробный — при непрерывном притоке кислорода

воздуха и анаэробный — в отсутствие кислорода. Универсален и повсеместно распространен аэробный метод, позволяющий достигнуть максимальной скорости биологических очистительных процессов и максимальной эффективности обезвреживания примесей. Анаэробный метод используется как предварительная ступень перед аэробной очисткой для понижения концентрации органических примесей до ПДК. На анаэробную очистку направляют сточные воды с высокой концентрацией органических примесей; снижение их концентрации на этой ступени в 10—20 раз создает благоприятные условия для последующей аэробной очистки.

При аэробном методе показатели очистки (скорость окисления ω , эффективность очистки η) зависят от температуры, pH, интенсивности перемешивания, концентрации кислорода в воде, содержания токсичных примесей и биогенных элементов (азот и фосфор), степени рециркуляции активного ила и др. Все эти факторы влияют на биологическую деятельность микроорганизмов, населяющих активный ил или биопленку. Активный ил или биопленка образуются в аэробных биологических процессах; эти образования включают различные группы микроорганизмов — аэробов, анаэробов, мезофилов, термофилов* и др. Оптимальные условия, отвечающие высокой биологической активности микроорганизмов (аэробных и термофильных) и, следовательно, максимальной мощности очистных сооружений, — достаточное снабжение кислородом (аэрация) до содержания его в воде не менее 1 мг в 1 дм³ и температура около 40°C.

Перемешивание сточной воды с активным илом, обеспечивающее поддержание ила во взвешенном состоянии, и турбулизация смеси увеличивают скорость биохимического окисления; при перемешивании возрастает скорость лимитирующей стадии массообмена — доставки питательных веществ и кислорода к поверхности микробных клеток. Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов при аэробной очистке необходимо достаточное количество биогенных элементов клеточного материала — азота и фосфора. Поэтому в сточные воды вводят биогенные добавки — сульфат и нитрат аммония, карбамид, суперфосфат. При совместной очистке промышленных и бытовых вод потребность в азоте и фосфоре частично или полностью покрывается за счет присутствия этих элементов в бытовых водах.

Аэробную биологическую очистку проводят на сельскохозяйственных полях орошения, в биологических прудах, биофильтрах, аэротенках и других сооружениях.

Земледельческие поля орошения (ЗПО) — вид очистных сооружений, основанных на очищающих свойствах почвы и почвенной микрофлоры, воздействии воздуха, солнца и жизне-

* Биологическая деятельность термофильных микроорганизмов наиболее активна при повышенной температуре (30—40°C), а мезофильные микроорганизмы нуждаются в более низкой температуре (10—20°C).

деятельности растений. Сточные воды после механической очистки поступают в накопители и биологические пруды, а затем — на орошение сельскохозяйственных полей.

Биологические пруды часто используют для очистки и доочистки сточных вод в комплексе с другими очистными сооружениями. Благодаря небольшой стоимости строительства и эксплуатации биологические пруды позволяют повысить эффективность и надежность всего комплекса очистки сточных вод. Пруды представляют собой каскад неглубоких (до 1 м) искусственных водоемов с естественной или принудительной аэрацией, через которые с очень малой скоростью протекает очищаемая вода. Органические примеси окисляются с помощью бактерий, а продукты распада усваиваются водными организмами — микроводорослями, водными растениями. Водоросли и планктон улучшают кислородный режим, интенсифицируют процесс окисления и нитрификации. Из-за малой скорости окисления органических примесей время пребывания сточных вод в прудах с естественной аэрацией составляет более 60 сут. В прудах с искусственной аэрацией (механической или пневматической) требуемая степень очистки стоков достигается за 1—3 сут. Однако время полного окисления примесей составляет 10—20 сут. Скорость движения сточных вод в прудах с искусственной аэрацией около 0,1 м/с, и такие пруды имеют значительно меньший объем, чем естественные.

Биологические фильтры (рис. 8.4) представляют собой резервуары, загруженные фильтрующим материалом (насадка), на поверхности которого образуется биопленка, состоящая из микроорганизмов, простейших водорослей и др. Насадкой биофильтров служат прочные пористые материалы — шлаки, щебень, кокс,

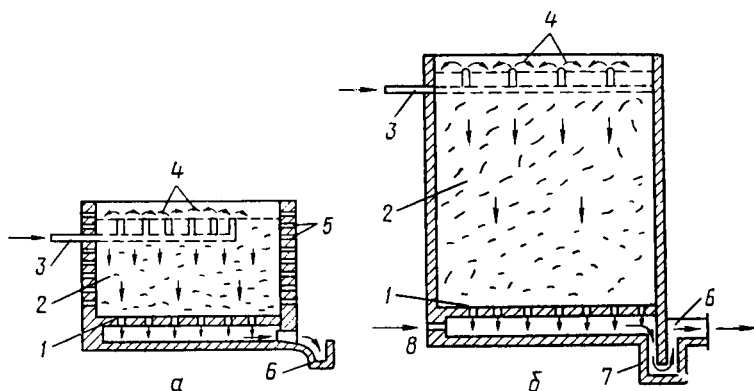


Рис. 8.4. Схема биофильтров с естественной (а) и принудительной (б) аэрацией:

1 — опорная решетка; 2 — загрузка фильтра; 3 — трубы для подачи сточной воды; 4 — водораспределительные устройства; 5 — воздухопроницаемые стенки фильтра; 6 — лоток для отвода очищенной воды; 7 — гидрозатвор; 8 — трубы для подвода воздуха

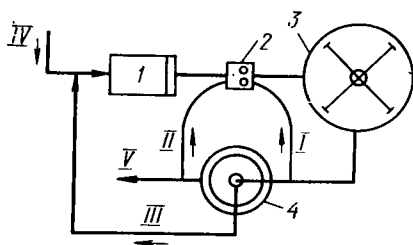


Рис. 8.5. Схема установки биофильтра с рециркуляцией сточных вод:

1 — первичный отстойник; 2 — насос; 3 — биофильтр; 4 — вторичный отстойник; I, II, III — рециркуляция сточной воды; IV — сточная вода на очистку; V — очищенная сточная вода

керамзит, блоки из пластмасс. Биологическая пленка адсорбирует, а затем окисляет растворенные и взвешенные органические вещества сточной воды, непрерывно протекающей через загрузку фильтра. Биофильтры работают при режиме идеального вытеснения по очищаемой воде. В высокозагруженных биофильтрах и в аэрофильтрах очищаемая вода многократно циркулирует через реактор и применяется искусственная аэрация с помощью вентиляторов. На рис. 8.5 приведена схема установки биофильтра с различными направлениями рециркуляции сточной воды. Рециркуляция необходима не только для повышения степени очистки воды, но и для интенсивного вымывания отработанной биопленки (продуктов разложения) с поверхности насадки фильтра.

Эффективность биофильтров зависит от нагрузки по БПК, параметров насадки, скорости протекания воды, равномерности распределения сточных вод по загрузке фильтра, температуры стоков и окружающего воздуха, интенсивности аэрации и др. Обычно остаточное БПК после биофильтров составляет 10—25 мг/дм³ (при БПК перед очисткой 150—1500 мг/дм³). Интенсивность работы аэрофильтров $\sim 10 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м}^2)$, а удельная нагрузка по БПК составляет $\sim 2200\text{—}2500 \text{ мг/дм}^3$. Производительность биофильтров диаметром 6—30 м составляет соответственно 1000—40 000 м³/сут очищаемых сточных вод. Биофильтры принадлежат к трудно регулируемым реакторам и чаще всего используются как вспомогательная ступень очистки в комплексе с другими биологическими сооружениями — биологическими прудами и аэротенками.

Аэротенки — высокопроизводительные и сравнительно легко управляемые реакторы для биологической очистки сточных вод, обладающие сравнительно высокой интенсивностью и окислительной мощностью*. Это железобетонные резервуары с непрерывно протекающей сточной водой, во всем объеме которой развиваются микроорганизмы (активный ил). В аэротенк непрерывно подается и равномерно распределяется воздух, для диспергирования которого применяются различные устройства — перфорированные (фильтровальные) пластины, дырчатые трубки, форсун-

* Под окислительной мощностью понимают количество кислорода, которое может быть перенесено за сутки 1 м³ биопленки или активного ила.

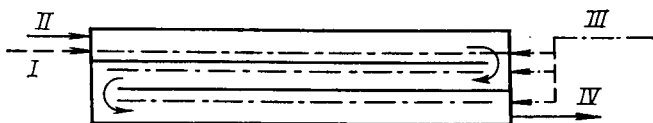


Рис. 8.6. Схема коридорного аэротенка идеального вытеснения:

I — циркуляционный активный ил; *II* — очищенная сточная вода; *III* — воздух; *IV* — иловая смесь в отстойник

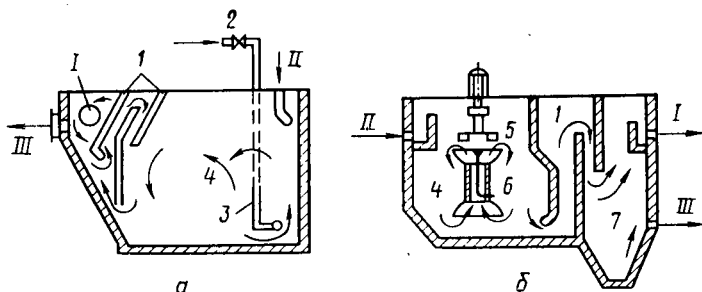


Рис. 8.7. Схема аэротенков-смесителей с пневматической аэрацией (а) и с механической аэрацией (б):

I — отделение дегазации; *2* — трубопровод для подачи сжатого воздуха; *3* — пневматический аэратор; *4* — зона аэрации; *5* — механический центробежный аэратор; *6* — стабилизатор потока; *7* — зона отстаивания; *1* — выход очищенной воды; *II* — сточные воды на очистку; *III* — отвод избыточного ила

ки, аэраторы со съёмными диффузорами из пористого пластика. Системы аэрации предназначены для снабжения реакционной смеси воздухом, а также для поддержания активного ила во взвешенном состоянии. Концентрация кислорода, растворенного в реакционной среде, должна быть не менее 2 г/м^3 . Применяют аэротенки с пневматической, пневмомеханической, механической и эжекционной системой аэрации и перемешивания.

Аэротенки, работающие при режиме идеального вытеснения по очищаемой воде (рис. 8.6), представляют собой соединенные между собой коридоры, оборудованные системой аэрации. Как в любом реакторе вытеснения, в аэротенке-вытеснителе все параметры процесса меняются по длине реактора, потребление кислорода неравномерно и для наилучшего развития и КПД микроорганизмов требуется создавать различные условия (например, различную интенсивность аэрации) на каждой ступени. Длина коридоров 20—100 м, а их рабочая глубина — 3,5 м.

Аэротенки-смесители (рис. 8.7), работающие при режиме, близком к полному смешению, — сооружения с пневматической или механической аэрацией; поступающая в реактор сточная вода мгновенно перемешивается со всей массой жидкости и активного ила. В аэротенке-смесителе концентрация органических при-

месей и растворенного кислорода одинакова во всем объеме реактора и потребление субстрата бактериями также происходит равномерно. Таким образом, аэротенк-смеситель работает при постоянных условиях и высоких нагрузках, но остаточная концентрация примесей в очищаемой воде выше, чем в аэротенках-вытеснителях.

В условиях биологической очистки, как правило, комбинируют аэротенки разных типов — вытеснители, смесители и отстойную аппаратуру. Очистку обычно проводят в несколько ступеней. Аэротенки-смесители целесообразны на первой ступени очистки для быстрого окисления основной массы примесей и облегчения работы последующих очистных реакторов.

Скорость биологических окислительных процессов и, следовательно, интенсивность реакторов невелики; одна из наиболее медленных стадий очистки в аэротенках — растворение кислорода воздуха в воде. Для интенсификации биологической очистки начали применять аэрирование сточных вод кислородом в герметически закрытых аэротенках (окситенках). Этот прием позволяет повысить окислительную мощность аэротенков до $5 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$.

При биологической очистке происходит непрерывный прирост биологической массы, в частности активного ила аэротенков. Избыточный активный ил, а также осадки из отстойников подают в уплотнители и затем на обезвоживание и сушку. Подсушенные осадки либо сжигают, либо используют как удобрение в сельском хозяйстве. При использовании в качестве удобрения осадки и активный ил проходят санитарно-гигиеническое обеззараживание химическими реагентами, термическими или радиационными методами (на установках с ускорителями электронов). Разрабатываются новые методы обеззараживания отходов очистных сооружений с применением низкотемпературной плазмы или лазерных лучей. После обезвоживания и обеззараживания осадки из отстойников представляют собой высокоценные органоминеральные удобрения; обезвреженный активный ил можно использовать также как кормовой концентрат для сельскохозяйственных животных.

Биологический метод очистки сточных вод получил широкое распространение благодаря возможности полного окисления и обезвреживания многих примесей, в том числе токсичных, простому аппаратурному оформлению, сравнительно небольшим эксплуатационным расходам. Недостаток метода — малая скорость биологических окислительных процессов, для завершения которых необходимы большие объемы очистных сооружений.

Термический способ обезвреживания сточных вод заключается в полном окислении (сжигании) органических примесей с образованием CO_2 , H_2O , N_2 и зольного остатка. «Огневой метод» применяется для небольших объемов сточных вод, содержащих особо токсичные примеси, при извлечении ценных растворенных минеральных примесей или для горючих отходов, кото-

рые могут быть использованы как топливо. Сточная вода вводится в распыленном виде в печь, где приходит в соприкосновение с продуктами горения топлива; вода испаряется, органические примеси сгорают, а минеральные образуют твердый или расплавленный остаток, который выводится из печи. Для огневого метода наиболее эффективны циклонные печи или печи КС. Недостаток метода — большой расход топлива на испарение воды и большой объем печей.

Метод жидкофазного окисления (мокрого сжигания) состоит в окислении органических примесей сточных вод кислородом воздуха под давлением 15 МПа и при 350°C. При этих условиях увеличиваются растворимость кислорода в воде и скорость окислительных процессов. При достаточно высоком содержании органических загрязнений (более 6%) теплоты, выделяющейся при их окислении, достаточно для поддержания температуры на заданном уровне. В таких условиях сточная вода служит топливом, т. е. возможно не только самообеспечение установки энергией, но и использование избыточной энергии на других объектах.

На рис. 8.8 показана энерготехнологическая схема мокрого сжигания отработанных сульфитных щелоков целлюлозно-бумажного производства, содержащих 6—8% органических веществ. Сточные воды, нагретые до 150°C в теплообменнике, вводятся в реактор типа автоклава, куда компрессором подается сжатый воздух. В реакторе происходит полное окисление органических

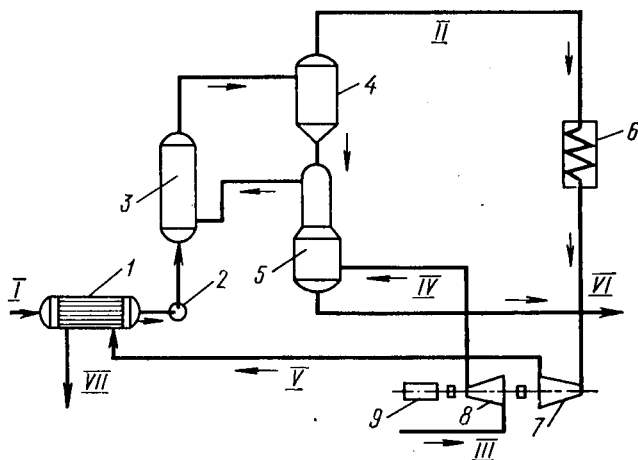


Рис. 8.8. Энерготехнологическая система мокрого сжигания сульфитных щелоков:

1 — теплообменник; 2 — насос; 3 — реактор мокрого сжигания; 4 — сепаратор; 5 — конденсатор; 6 — перегреватель; 7 — турбина; 8 — компрессор; 9 — генератор; I — сульфитные щелоки; II — парогазовая смесь; III — воздух; IV — сжатый воздух; V — отходящий газ; VI — сточные воды без органических примесей; VII — конденсат

веществ до CO_2 и H_2O . Парогазовая смесь высокого давления проходит циклоны и паропреобразователи. В циклонах отделяется зола; в паропреобразователях образуется вторичный пар, используемый в паровых турбинах, и конденсат, отделяемый в сепараторах жидкости и вновь направляемый в паропреобразователи. Теплота парогазовой смеси превращается с помощью паровых турбин в работу, которая передается компрессорам и другим машинам.

Термические методы неэкономичны, особенно при больших объемах стоков; их применение лимитируется составом стоков и целесообразно лишь при содержании более 6% токсичных органических примесей, удаление которых другими методами затруднительно, например при наличии биологически неразлагаемых органических веществ.

8.4. ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

В газообразных промышленных выбросах вредные примеси можно разделить на две группы: а) взвешенные частицы (аэрозоли) твердых веществ — пыль, дым; жидкостей — туман и б) газообразные и парообразные вещества. К аэрозолям относятся взвешенные твердые частицы неорганического и органического происхождения, а также взвешенные частицы жидкости (тумана). Пыль — это дисперсная малоустойчивая система, содержащая больше крупных частиц, чем дымы и туманы. Счетная концентрация (число частиц в 1 см^3) мала по сравнению с дымами и туманами. Неорганическая пыль в промышленных газовых выбросах образуется при горных разработках, переработке руд, металлов, минеральных солей и удобрений, строительных материалов, карбидов и других неорганических веществ. Промышленная пыль органического происхождения — это, например, угольная, древесная, торфяная, сланцевая, сажа и др. К дымам относятся аэродисперсные системы с малой скоростью осаждения под действием силы тяжести. Дымы образуются при сжигании топлива и его деструктивной переработке, а также в результате химических реакций, например при взаимодействии аммиака и хлороводорода, при окислении паров металлов в электрической дуге и т. д. Размеры частиц в дымах много меньше, чем в пыли и туманах, и составляют от 5 мкм до субмикронных размеров, т. е. менее 0,1 мкм. Туманы состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации паров или распылении жидкости. В промышленных выхлопах туманы образуются главным образом из кислоты: серной, фосфорной и др. Вторая группа — газообразные и парообразные вещества, содержащиеся в промышленных газовых выхлопах, гораздо более многочисленна. К ней относятся кислоты, галогены и галогенопроизводные, газообразные оксиды, альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, амины, нитросоединения, пары металлов,

Таблица 8.5. Предельно допустимые концентрации некоторых токсичных веществ в воздухе атмосферы

Вещества	ПДК, мг/м³		Вещества	ПДК, мг/м³	
	максимальная разовая	среднесуточная		максимальная разовая	среднесуточная
Аммиак	0,2	0,2	Оксиды фосфора (в пересчете на P ₂ O ₅)	0,15	0,05
Ацетальдегид	0,1	0,1	Ртуть	0,0003	0,0003
Ацетон	0,35	0,35	Свинец	—	0,0007
Бензол	1,5	1,5	Сероводород	0,008	0,008
Гексахлоран	0,03	0,03	Сероуглерод	0,03	0,005
Ксилолы	0,2	0,2	Серы диоксид SO ₂	0,5	0,05
Марганец и его соединения	—	0,01	Фенол	0,01	0,01
Мышьяк и его соединения	—	0,003	Формальдегид	0,035	0,012
Метанол	1,0	0,5	Фтороводород	0,05	0,005
Нитробензол	0,008	0,008	Хлор	0,1	0,03
Оксид углерода СО	3,0	1,0	Хлороводород	0,2	0,2
Оксиды азота (в пересчете на N ₂ O ₅)	0,085	0,085	Тетрахлорид углерода	4,0	2,0

пиридины, меркаптаны и многие другие компоненты газообразных промышленных отходов.

В настоящее время, когда безотходная технология находится в периоде становления и полностью безотходных предприятий еще нет, основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых примесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами. В табл. 8.5 выборочно приведены ПДК атмосферных загрязнителей.

При содержании в воздухе нескольких токсичных соединений их суммарная концентрация не должна превышать 1, т. е.

$$c_1/\text{ПДК}_1 + c_2/\text{ПДК}_2 + \dots + c_n/\text{ПДК}_n = 1, \quad (8.9)$$

где $c_1, c_2, \dots, c_n$ — фактическая концентрация загрязнителей в воздухе, мг/м³; $\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$ — предельно допустимая концентрация, мг/м³.

При невозможности достигнуть ПДК очисткой иногда применяют многократное разбавление токсичных веществ или выброс газов через высокие дымовые трубы для рассеивания примесей в верхних слоях атмосферы. Теоретическое определение концентрации примесей в нижних слоях атмосферы в зависимости от высоты трубы и других факторов связано с законами турбулентной диффузии в атмосфере и пока не полностью разработано. Высоту трубы, необходимую, чтобы обеспечить ПДК токсичных веществ

в нижних слоях атмосферы, на уровне дыхания, определяют по приближенным формулам, например:

$$\text{ПДВ} = \frac{\text{ПДК} H^2 \sqrt[3]{V \Delta t}}{A F m}, \quad (8.10)$$

где ПДВ — предельно допустимый выброс вредных примесей в атмосферу, обеспечивающий концентрацию этих веществ в приземном слое воздуха не выше ПДК, г/с; H — высота трубы, м; V — объем газового выброса, м³/с; Δt — разность между температурами газового выброса и окружающего воздуха, °С; A — коэффициент, определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в воздухе, с^{2/3} · (°С)^{1/3} (например, для района Урала $A=160$); F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость седиментации вредных веществ в атмосфере (для Cl_2 , HCl , HF $F=1$); m — коэффициент, учитывающий условия выхода газа из устья трубы, его определяют графически или приближенно по формуле

$$m = \frac{1,5 \cdot 10^3 \omega_r^2 D_r}{H^2 \Delta t}, \quad (8.11)$$

где ω_r — средняя скорость на выходе из трубы, м/с; D_r — диаметр трубы, м.

Метод достижения ПДК с помощью «высоких труб» служит лишь паллиативом, так как не предохраняет атмосферу, а лишь переносит загрязнения из одного района в другие.

В соответствии с характером вредных примесей различают методы очистки газов от аэрозолей и от газообразных и парообразных примесей. Все способы очистки газов определяются в первую очередь физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и др. Разнообразие вредных примесей в промышленных газовых выбросах приводит к большому разнообразию методов очистки, применяемых реакторов и химических реагентов.

Очистка газов от аэрозолей. Методы очистки по их основному принципу можно разделить на механическую очистку, электростатическую очистку и очистку с помощью звуковой и ультразвуковой коагуляции.

Механическая очистка газов включает сухие и мокрые методы. К сухим методам относятся: 1) гравитационное осаждение; 2) инерционное и центробежное пылеулавливание; 3) фильтрация. В большинстве промышленных газоочистительных установок комбинируется несколько приемов очистки от аэрозолей, причем конструкции очистных аппаратов весьма многочисленны.

Гравитационное осаждение основано на осаждении взвешенных частиц под действием силы тяжести при движении запыленного газа с малой скоростью без изменения направления

потока. Процесс проводят в отстойных газоходах и пылеосадительных камерах. Для уменьшения высоты осаждения частиц в осадительных камерах установлено на расстоянии 40—100 мм множество горизонтальных полок, разбивающих газовый поток на плоские струи. Производительность осадительных камер $\Pi = S\omega_0$, где S — площадь горизонтального сечения камеры, или общая площадь полок, м²; ω_0 — скорость осаждения частиц, м/с. Гравитационное осаждение действительно лишь для крупных частиц диаметром более 50—100 мкм, причем степень очистки составляет не выше 40—50%. Метод пригоден лишь для предварительной, грубой очистки газов.

Инерционное осаждение основано на стремлении взвешенных частиц сохранять первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Среди инерционных аппаратов наиболее часто применяют жалюзийные пылеуловители с большим числом щелей (жалюзи). Газы обеспыливаются, выходя через щели и меняя при этом направление движения, скорость газа на входе в аппарат составляет 10—15 м/с. Гидравлическое сопротивление аппарата 100—400 Па (10—40 мм вод. ст.). Частицы пыли с $d < 20$ мкм в жалюзийных аппаратах не улавливаются. Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20—70%. Инерционный метод можно применять лишь для грубой очистки газа. Помимо малой эффективности недостаток этого метода — быстрое истирание или забивание щелей.

Центробежные методы очистки газов основаны на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в очистном аппарате или при вращении частей самого аппарата. В качестве центробежных аппаратов пылеочистки применяют циклоны различных типов: батарейные циклоны, вращающиеся пылеуловители (ротоклоны) и др. Циклоны наиболее часто применяют в промышленности для осаждения твердых аэрозолей. Газовый поток подается в цилиндрическую часть циклона тангенциально, описывает спираль по направлению к дну конической части и затем устремляется вверх через турбулизированное ядро потока у оси циклона на выход. Циклоны характеризуются высокой производительностью по газу, простотой устройства, надежностью в работе. Степень очистки от пыли зависит от размеров частиц. Для циклонов высокой производительности, в частности батарейных циклонов (производительностью более 20 000 м³/ч), степень очистки составляет около 90% при диаметре частиц $d > 30$ мкм. Для частиц с $d = 5 \div 30$ мкм степень очистки снижается до 80%, а при $d = 2 \div 5$ мкм она составляет менее 40%. Диаметр частиц, улавливаемых циклоном на 50%, можно определить по эмпирической формуле

$$d = \sqrt{\frac{9\mu D_{\text{ц}}}{2\pi N_{\text{об}} \omega_r (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})}}, \quad (8.12)$$

где μ — вязкость газа, Па·с; D_c — диаметр выходного патрубка циклонов, м; $N_{об}$ — эффективное число оборотов газа в циклоне; w_r — средняя входная скорость газа, м/с; ρ_c , ρ_r — плотность частиц и газа, кг/м³.

Гидравлическое сопротивление высокопроизводительных циклонов составляет около 1080 Па. Циклоны широко применяют при грубой и средней очистке газа от аэрозолей. Другим типом центробежного пылеуловителя служит ротоклон, состоящий из ротора и вентилятора, помещенного в осадительный кожух. Лопастей вентилятора, вращаясь, направляют пыль в канал, который ведет в приемник пыли.

Фильтрация основана на прохождении очищаемого газа через различные фильтрующие ткани (хлопок, шерсть, химические волокна, стекловолокно и др.) или через другие фильтрующие материалы (керамика, металлокерамика, пористые перегородки из пластмассы и др.). Наиболее часто для фильтрации применяют специально изготовленные волокнистые материалы — стекловолокно, шерсть или хлопок с асбестом, асбоцеллюлозу. В зависимости от фильтрующего материала различают тканевые фильтры (в том числе рукавные), волокнистые, из зернистых материалов (керамика, металлокерамика, пористые пластмассы). Тканевые фильтры, чаще всего рукавные, применяются при температуре очищаемого газа не выше 60—65°C. В зависимости от гранулометрического состава пылей и начальной запыленности степень очистки составляет 85—99%. Гидравлическое сопротивление фильтра ΔP около 1000 Па; расход энергии ~ 1 кВт·ч на 1000 м³ очищаемого газа. Для непрерывной очистки ткани продувают воздушными струями, которые создаются различными устройствами — соплами, расположенными против каждого рукава, движущимися наружными продувочными кольцами и др. Сейчас применяют автоматическое управление рукавными фильтрами с продувкой их импульсами сжатого воздуха.

Волокнистые фильтры, имеющие поры, равномерно распределенные между тонкими волокнами, работают с высокой эффективностью; степень очистки $\eta = 99,5 \div 99,9\%$ при скорости фильтруемого газа 0,15—1,0 м/с и $\Delta P = 500 \div 1000$ Па.

На фильтрах из стекловолокнистых материалов возможна очистка агрессивных газов при температуре до 275°C. Для тонкой очистки газов при повышенных температурах применяют фильтры из керамики, тонковолокнистой ваты из нержавеющей стали, обладающие высокой прочностью и устойчивостью к переменным нагрузкам; однако их гидравлическое сопротивление велико — 1000 Па.

Фильтрация — весьма распространенный прием тонкой очистки газов. Ее преимущества — сравнительная низкая стоимость оборудования (за исключением металлокерамических фильтров) и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки фильтрации —

высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание фильтрующего материала пылью.

Мокрая очистка газов от аэрозолей основана на промывке газа жидкостью (обычной водой) при возможно более развитой поверхности контакта жидкости с частицами аэрозоля и возможно более интенсивном перемешивании очищаемого газа с жидкостью. Этот универсальный метод очистки газов от частиц пыли, дыма и тумана любых размеров является наиболее распространенным приемом заключительной стадии механической очистки, в особенности для газов, подлежащих охлаждению. В аппаратах мокрой очистки применяют различные приемы развития поверхности соприкосновения жидкости и газа (см. гл. 2).

Башни с насадкой (насадочные скрубберы) отличаются простотой конструкции и эксплуатации, устойчивостью в работе, малым гидравлическим сопротивлением ($\Delta P = 300 \div 800$ Па) и сравнительно малым расходом энергии. В насадочном скруббере возможна очистка газов с начальной запыленностью до $5\text{--}6$ г/м³. Эффективность одной ступени очистки для пылей с $d > 5$ мкм не превышает $70\text{--}80\%$. Насадка быстро забивается пылью, особенно при высокой начальной запыленности.

Орошаемые циклоны (центробежные скрубберы) применяют для очистки больших объемов газа. Они имеют сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление — $400\text{--}850$ Па. Для частиц размером $2\text{--}5$ мкм степень очистки составляет $\sim 50\%$. Центробежные скрубберы высокопроизводительны благодаря большой скорости газа; во входном патрубке $w_r = 18 \div 20$ м/с, а в сечении скруббера $w_r = 4 \div 5$ м/с.

Пенные аппараты применяют для очистки газа от аэрозолей полидисперсного состава. Интенсивный пенный режим создается на полках аппарата при линейной скорости газа в его полном сечении $1\text{--}4$ м/с. Пенные газоочистители обладают высокой производительностью по газу и сравнительно небольшим гидравлическим сопротивлением (ΔP одной полки около 600 Па). Для частиц с диаметром $d > 5$ мкм эффективность их улавливания на одной полке аппарата $90\text{--}99\%$; при $d < 5$ мкм $\eta = 75 \div 90\%$. Для повышения η устанавливают двух- и трехполочные аппараты.

Скрубберы Вентури (см. рис. 3.11) — высокоинтенсивные газоочистительные аппараты, но работающие с большим расходом энергии. Скорость газа в сужении трубы (горловине скруббера) составляет $100\text{--}200$ м/с, а в некоторых установках — до 1200 м/с. При такой скорости очищаемый газ разбивает на мельчайшие капли завесу жидкости, впрыскиваемой по периметру трубы. Это приводит к интенсивному столкновению частиц аэрозоля с каплями и улавливанию частиц под действием сил инерции. Скруббер Вентури — универсальный малогабаритный аппарат, обеспечивающий улавливание тумана на $99\text{--}100\%$, частиц пыли с $d = 0,01 \div 0,35$ мкм — на $50\text{--}85\%$ и частиц пыли с $d =$

$= 0,5 \div 2$ мкм — на 97%. Для аэрозолей с $d = 0,3 \div 10$ мкм эффективность улавливания определяется в основном силами инерции и может быть оценена по формуле

$$\eta = 1 - e^{-KL\sqrt{\psi}}, \quad (8.13)$$

где K — константа; L — объем жидкости, подаваемой в газ, $\text{дм}^3/\text{м}^3$; ψ — инерционный параметр, отнесенный к скорости газа в горловине; при $\eta \geq 90\%$ ψ является однозначной функцией перепада давления в скруббере.

Главный дефект скруббера Вентури — большой расход энергии по преодолению высокого гидравлического сопротивления, которое в зависимости от скорости газа в горловине может составлять $0,002 - 0,013$ МПа. Помимо того, аппарат не отличается надежностью в эксплуатации, управление им сложное.

Основной недостаток всех методов мокрой очистки газов от аэрозолей — это образование больших объемов жидких отходов (шлама). Таким образом, если не предусмотрены замкнутая система водооборота и утилизация всех компонентов шлама, то мокрые способы газоочистки по существу только переносят загрязнители из газовых выбросов в сточные воды, т. е. из атмосферы в водоемы.

Электростатическая очистка газов служит универсальным средством, пригодным для любых аэрозолей, включая туманы кислот, и при любых размерах частиц. Метод основан на ионизации и зарядке частиц аэрозоля при прохождении газа через электрическое поле высокого напряжения, создаваемое коронирующими электродами. Осаждение частиц происходит на заземленных осадительных электродах. Промышленные электрофилтры состоят из ряда заземленных пластин или труб, через которые пропускается очищаемый газ. Между осадительными электродами подвешены проволочные коронирующие электроды, к которым подводится напряжение $25 - 100$ кВ. Теоретическое выражение для степени улавливания аэрозолей в трубчатых электрофилтрах имеет вид

$$\eta = 1 - e^{-v}, \quad (8.14)$$

$$v = \frac{2ul}{r\omega_r}, \quad (8.15)$$

где u — скорость дрейфа частиц к электроду; l — длина электрода; r — радиус осадительного электрода; ω_r — скорость очищаемого газа.

На рис. 8.9 приведены идеальные кривые зависимости степени улавливания аэрозолей в электрофилтре от размеров частиц. Кривые на рис. 8.9 отвечают разным значениям произведения pEE_0 , где p — коэффициент, для непроводящих частиц $p = 1,5 \div 2$, для проводящих частиц $p = 3$; E — напряженность электрического поля; E_0 — критическое значение напряженности поля. Фактически

кая зависимость степени улавливания аэрозолей η от диаметра частиц d для промышленных электрофильтров определяется экспериментально. Очистка осложнена прилипанием частиц к электроду, аномальным (пониженным) сопротивлением слоя пыли на электродах и др.

При очистке от пыли сухих газов электрофильтры могут работать в широком диапазоне температур (от 20 до 500°C) и давлений. Их гидравлическое сопротивление невелико — 100—150 Па. Степень очистки от аэрозолей — выше 90, достигая 99,9% на многослойных электрофильтрах при $d > 1$ мкм. Недостаток этого метода — большие затраты средств на сооружение и содержание очистных установок и значительный расход энергии на создание электрического поля. Расход электроэнергии на электростатическую очистку — 0,1—0,5 кВт на 1000 м³ очищаемого газа.

Звуковая и ультразвуковая коагуляция, а также предварительная электризация пока мало применяются в промышленности и находятся в основном в стадии разработки. Они основаны на укрупнении аэрозольных частиц, облегчающем их улавливание традиционными методами. Аппаратура звуковой коагуляции состоит из генератора звука, коагуляционной камеры и осадителя. Звуковые и ультразвуковые методы применимы для агрегирования мелкодисперсных аэрозольных частиц (тумана серной кислоты, сажи) перед их улавливанием другими методами. Начальная концентрация частиц аэрозоля для звуковой коагуляции должна быть не менее 2 г/м³ (для частиц $d = 1 \div 10$ мкм).

Коагуляцию аэрозолей методом предварительной электризации производят, например, пропуская газ через электризацию

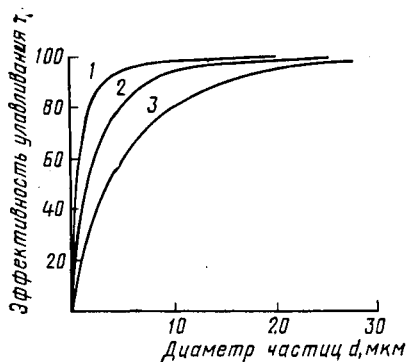


Рис. 8.9. Кривые зависимости степени улавливания пыли в электрофильтре от размеров частиц:

1 — $pEE_0 = 160$; 2 — $pEE_0 = 80$; 3 — $pEE_0 = 40$

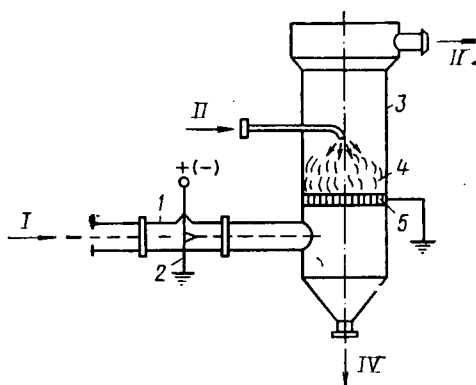


Рис. 8.10. Схема мокрого пылеулавливания с предварительной электризацией:

1 — камера электризации; 2 — коронирующий электрод; 3 — пенный аппарат; 4 — газожидкостной (пенный) слой; 5 — заземленная решетка; I — очищаемый газ; II — вода; III — очищенный газ; IV — слив шлама

онную камеру с коронирующими электродами, где происходит зарядка и коагуляция частиц, а затем через мокрый газоочиститель, в котором газожидкостный слой служит осадительным электродом (рис. 8.10). Осадительным электродом может служить пенный слой в пенных аппаратах, слой газожидкостной эмульсии в насадочных скрубберах и других мокрых газопромывателях, в которых решетки или другие соответствующие детали должны быть заземлены.

Очистка газов от парообразных и газообразных примесей. Газы в химической промышленности обычно загрязнены вредными примесями, поэтому очистка широко применяется на химических заводах для технологических и санитарных (экологических) целей. Промышленные способы очистки газовых выбросов от газо- и парообразных токсичных примесей можно разделить на три основные группы: 1) абсорбция жидкостями; 2) адсорбция твердыми поглотителями и 3) каталитическая очистка. В меньших масштабах применяются термические методы сжигания (или дожигания) горючих загрязнений, способ химического взаимодействия примесей с сухими поглотителями и окисление примесей озоном.

Абсорбция жидкостями применяется в промышленности для извлечения из газов диоксида серы, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот (HCl , HF , H_2SO_4), диоксида и оксида углерода, разнообразных органических соединений (фенол, формальдегид, летучие растворители и др.).

Абсорбционные методы служат для технологической и санитарной очистки газов. Они основаны на избирательной растворимости газо- и парообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). Абсорбционная очистка — непрерывный и, как правило, циклический процесс, так как поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора и его возвращением в начале цикла очистки. При физической абсорбции (и в некоторых хемосорбционных процессах) регенерацию абсорбента проводят нагреванием и снижением давления, в результате чего происходит десорбция поглощенной газовой примеси и ее концентрирование (рис. 8.11).

Некоторые формулы для расчета абсорбционных и хемосорбционных процессов приведены в гл. 4. Показатели абсорбционной очистки: степень очистки (КПД) и коэффициент массопередачи k зависят от растворимости газа в абсорбенте, технологического режима в реакторе (ω , T , p) и от других факторов, например от равновесия и скорости химических реакций при хемосорбции. В хемосорбционных процессах, где в жидкой фазе происходят химические реакции, коэффициент массопередачи увеличивается по сравнению с физической абсорбцией. Большинство хемосорб-

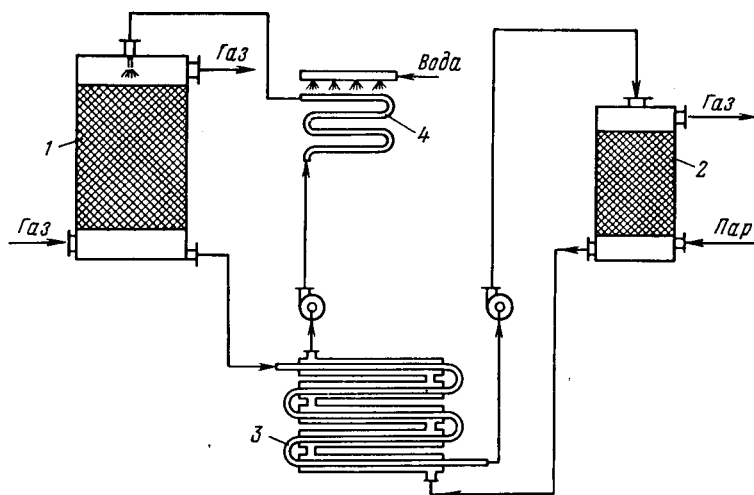


Рис. 8.11. Схема установки для абсорбционно-десорбционного метода разделения газов:

1 — абсорбер; 2 — десорбер; 3 — теплообменник; 4 — холодильник

ционных процессов газоочистки обратимы, т. е. при повышении температуры поглотительного раствора химические соединения, образовавшиеся при хемосорбции, разлагаются с регенерацией активных компонентов поглотительного раствора и с десорбцией поглощенной из газа примеси. Этот прием положен в основу регенерации хемосорбентов в циклических системах газоочистки. Хемосорбция в особенности применима для тонкой очистки газов при сравнительно небольшой начальной концентрации примесей.

Абсорбенты, применяемые в промышленности, оцениваются по следующим показателям: 1) абсорбционная емкость, т. е. растворимость извлекаемого компонента в поглотителе в зависимости от температуры и давления; 2) селективность, характеризующаяся соотношением растворимостей разделяемых газов и скоростей их абсорбции; 3) минимальное давление паров во избежание загрязнения очищаемого газа парами абсорбента; 4) дешевизна; 5) отсутствие коррозирующего действия на аппаратуру. В качестве абсорбентов применяют воду, растворы аммиака, едких и карбонатных щелочей, солей марганца, этаноламины, масла, суспензии гидроксида кальция, оксидов марганца и магния, сульфат магния и др.

Очистная аппаратура аналогична уже рассмотренной аппаратуре мокрого улавливания аэрозолей. Наиболее распространен насадочный скруббер, применяемый для очистки газов от диоксида серы, сероводорода, хлороводорода, хлора, оксида и диоксида углерода, фенолов и т. д. В насадочных скрубберах скорость массообменных процессов мала из-за малоинтенсивного гидродинами-

ческого режима этих реакторов, работающих при скорости газа $w_r = 0,02 \div 0,7$ м/с. Объемы аппаратов поэтому велики и установки громоздки.

Для очистки выбросов от газообразных и парообразных примесей применяют и интенсивную массообменную аппаратуру — пенные аппараты, безнасадочный форсуночный абсорбер, скруббер Вентури, работающие при более высоких скоростях газа. Пенные абсорберы работают при $w_r = 1 \div 4$ м/с и обеспечивают сравнительно высокую скорость абсорбционно-десорбционных процессов; их габариты в несколько раз меньше, чем насадочных скрубберов. При достаточном числе ступеней очистки (многополочный пенный аппарат) достигаются высокие показатели глубины очистки: для некоторых процессов до 99,9%. Особенно перспективны для очистки газов от аэрозолей и вредных газообразных примесей пенные аппараты со стабилизатором пенного слоя. Они сравнительно просты по конструкции и работают в режиме высокой турбулентности при линейной скорости газа до 4—5 м/с.

Примером безотходной абсорбционно-десорбционной циклической схемы может служить поглощение диоксида углерода из отходящих газов растворами моноэтаноламина с последующей регенерацией поглотителя при десорбции CO_2 . На рис. 8.12 приведена схема абсорции CO_2 в пенных абсорберах; десорбция CO_2 проводится также при пенном режиме. Установка безотходна, так как чистый диоксид углерода после сжижения передается потребителю в виде товарного продукта.

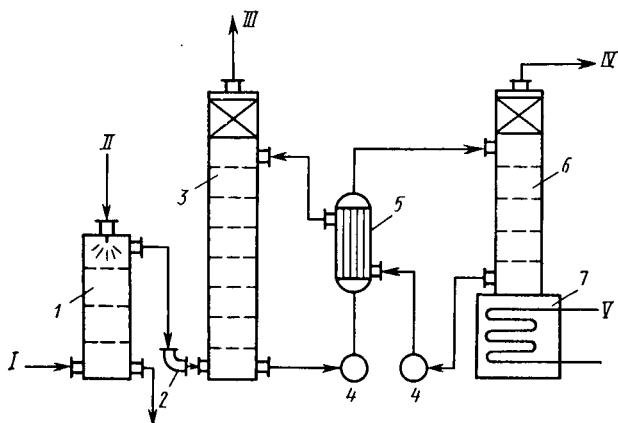


Рис. 8.12. Схема абсорбционной очистки газов от CO_2 с получением товарного диоксида углерода:

1 — холодильник; 2 — воздуховодка; 3 — пенный абсорбер; 4 — насос; 5 — теплообменник; 6 — пенный десорбер; 7 — кипятильник десорбера; I — газ на очистку; II — вода; III — очищенный газ; IV — диоксид углерода потребителю; V — пар

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью и универсальностью процесса, экономичностью и возможностью извлечения больших количеств примесей из газов. Недостаток этого метода в том, что насадочные скрубберы, барботажные и даже пенные аппараты обеспечивают достаточно высокую степень извлечения вредных примесей (до ПДК) и полную регенерацию поглотителей только при большом числе ступеней очистки. Поэтому технологические схемы мокрой очистки, как правило, сложны, многоступенчаты и очистные реакторы (особенно скрубберы) имеют большие объемы.

Любой процесс мокрой абсорбционной очистки выхлопных газов от газо- и парообразных примесей целесообразен только в случае его цикличности и безотходности. Но и циклические системы мокрой очистки конкурентоспособны только тогда, когда они совмещены с пылеочисткой и охлаждением газа.

Адсорбционные методы применяют для различных технологических целей — разделение парогазовых смесей на компоненты с выделением фракций, осушка газов и для санитарной очистки газовых выхлопов. В последнее время адсорбционные методы выходят на первый план как надежное средство защиты атмосферы от токсичных газообразных веществ, обеспечивающее возможность концентрирования и утилизации этих веществ.

Адсорбционные методы основаны на избирательном извлечении из парогазовой смеси определенных компонентов при помощи адсорбентов — твердых высокопористых материалов, обладающих развитой удельной поверхностью $S_{уд}$ ($S_{уд}$ — отношение поверхности к массе, $м^2/г$). Промышленные адсорбенты, чаще всего применяемые в газоочистке, — это активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Основные требования к промышленным сорбентам — высокая поглотительная способность, избирательность действия (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Чаще всего для санитарной очистки газов применяют активный уголь благодаря его высокой поглотительной способности и легкости регенерации.

Адсорбцию газовых примесей обычно ведут в полочных реакторах периодического действия без теплообменных устройств; адсорбент расположен на полках реактора. Когда необходим теплообмен (например, требуется получить при регенерации десорбат в концентрированном виде), используют адсорберы с встроенными теплообменными элементами или выполняют реактор в виде рубчатых теплообменников; адсорбент засыпан в трубки, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

Очищаемый газ проходит адсорбер со скоростью 0,05—0,3 м/с. После очистки адсорбер переключается на регенерацию. Адсорбционная установка, состоящая из нескольких реакторов, работает

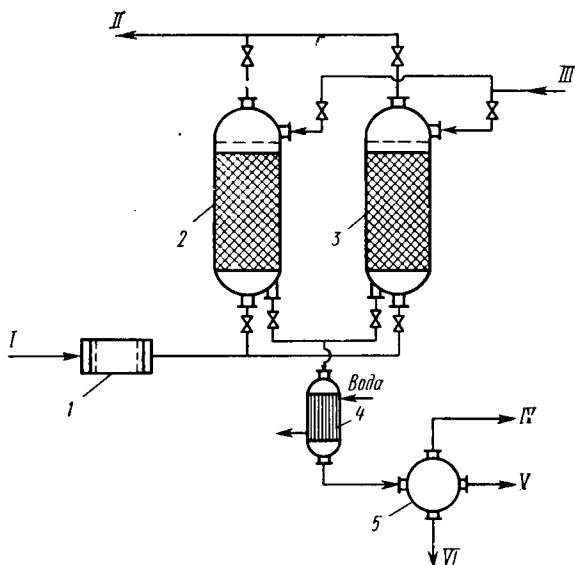


Рис. 8.13. Схема адсорбционной газоочистной установки:

1 — фильтр; *2, 3* — адсорберы; *4* — конденсатор; *5* — сепаратор; *I* — очищаемый газ; *II* — очищенный газ; *III* — водяной пар; *IV* — неконденсируемые пары; *V* — сконденсированный адсорбтив в хранилище; *VI* — водный конденсат

в целом непрерывно, так как одновременно одни реакторы находятся на стадии очистки, а другие — на стадиях регенерации, охлаждения и др. (рис. 8.13). Регенерацию проводят нагреванием, например выжиганием органических веществ, пропусканием острого или перегретого пара, воздуха, инертного газа (азота). Иногда адсорбент, потерявший активность (эранированный пылью, смолой), полностью заменяют.

Наиболее перспективны непрерывные циклические процессы адсорбционной очистки газов в реакторах с движущимся или взвешенным слоем адсорбента, которые характеризуются высокими скоростями газового потока (на порядок выше, чем в периодических реакторах), высокой производительностью по газу и интенсивностью работы (см. гл. 7, рис. 7.11).

Общие достоинства адсорбционных методов очистки газов

- 1) глубокая очистка газов от токсичных примесей;
- 2) сравнительная легкость регенерации этих примесей с превращением их в товарный продукт или возвратом в производство; таким образом осуществляется принцип безотходной технологии. Адсорбционный метод особенно рационален для удаления токсических примесей (органических соединений, паров ртути и др.), содержащихся в малых концентрациях, т. е. как завершающий этап санитарно-очистки отходящих газов.

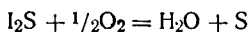
Недостатки большинства адсорбционных установок — периодичность процесса и связанная с этим малая интенсивность реакторов, высокая стоимость периодической регенерации адсорбентов. Применение непрерывных способов очистки в движущемся и кипящем слое адсорбента частично устраняет эти недостатки, но требует высокопрочных промышленных сорбентов, разработка которых для большинства процессов еще не завершена.

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, т. е. на закономерностях гетерогенного катализа (см. гл. 5). В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т. е. в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствие которых допустимо в выхлопном газе, либо в соединении, легко удаляемые из газового потока. Если образовавшиеся вещества подлежат удалению, то требуются дополнительные операции (например, извлечение жидкими или твердыми сорбентами).

Трудно провести границу между адсорбционными и каталитическими методами газоочистки, так как такие традиционные адсорбенты, как активированный уголь, цеолиты, служат активными катализаторами для многих химических реакций. Очистку газов на адсорбентах-катализаторах называют адсорбционно-каталитической. Этот прием очистки выхлопных газов весьма перспективен ввиду высокой эффективности очистки от примесей и возможности очищать большие объемы газов, содержащих малые доли примесей (например, 0,1—0,2 в объемных долях SO_2). Но методы утилизации соединений, полученных при катализе, иные, чем в адсорбционных процессах.

Адсорбционно-каталитические методы применяют для очистки промышленных выбросов от диоксида серы, сероводорода и сероорганических соединений. Катализатором окисления диоксида серы в триоксид и сероводорода в серу служат модифицированный добавками активированный уголь и другие углеродные сорбенты. В присутствии паров воды на поверхности угля в результате окисления SO_2 образуется серная кислота, концентрация которой в адсорбенте составляет в зависимости от количества водяного пара при регенерации угля от 15 до 70%.

Схема каталитического окисления H_2S во взвешенном слое высокопрочного активного угля* приведена на рис. 8.14. Окисление H_2S происходит по реакции



активаторами этой каталитической реакции служат водяной пар аммиак, добавляемый к очищаемому газу в количестве $\sim 0,2 \text{ г/м}^3$.

* В Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета предложен метод получения панцирных гранул активного угля.

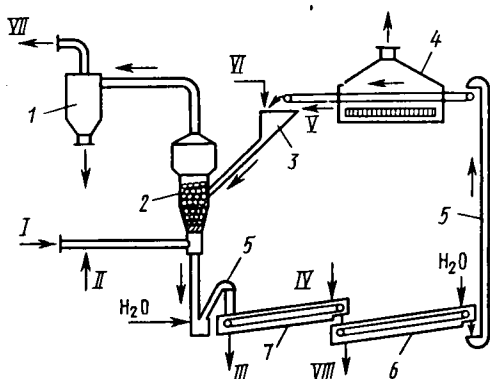


Рис. 8.14. Схема каталитической очистки газа от сероводорода во взвешенном слое активного угля:

1 — циклон-пылеуловитель; 2 — реактор со взвешенным слоем; 3 — бункер с питателем; 4 — сушильная камера; 5 — элеватор; 6 — реактор промывки катализатора (шнек); 7 — реактор экстракции серы (шнек-растворитель); 8 — газ на очистку; 9 — воздух с добавкой NH_3 ; 10 — раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ на регенерацию; 11 — раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 12 — регенерированный уголь; 13 — свежий активный уголь; 14 — очищенный газ; 15 — промывные воды

Активность катализатора снижается по мере заполнения его пор серой и когда масса S достигает 70—80% от массы угля, катализатор регенерируют промывкой раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Промывной раствор полисульфида аммония разлагают острым паром с получением жидкой серы.

Представляет большой интерес очистка дымовых газов ТЭЦ или других отходящих газов, содержащих SO_2 (концентрацией 1—2% SO_2), во взвешенном слое высокопрочного активного угля с получением в качестве товарного продукта серной кислоты и серы.

Другим примером адсорбционно-каталитического метода может служить очистка газов от сероводорода окислением на активном угле или на цеолитах во взвешенном слое адсорбента-катализатора.

Широко распространен способ каталитического окисления токсичных органических соединений и оксида углерода в составе отходящих газов с применением активных катализаторов, не требующих высокой температуры зажигания, например металлов группы платины, нанесенных на носители.

В промышленности применяют также каталитическое восстановление и гидрирование токсичных примесей в выхлопных газах. На селективных катализаторах гидрируют CO до CH_4 и H_2O оксиды азота — до N_2 и H_2O и т. д. Применяют восстановление оксидов азота в элементарный азот на палладиевом или платиновом катализаторах.

Каталитические методы получают все большее распространение благодаря глубокой очистке газов от токсичных примесей (до 99,9%) при сравнительно невысоких температурах и обычном давлении, а также при весьма малых начальных концентрациях примесей. Каталитические методы позволяют утилизировать реакционную теплоту, т. е. создавать энерготехнологические системы. Установки каталитической очистки просты в эксплуатации и малогабаритны.

Недостаток многих процессов каталитической очистки — образование новых веществ, которые подлежат удалению из газа другими методами (абсорбция, адсорбция), что усложняет установку и снижает общий экономический эффект.

Термические методы обезвреживания газовых выбросов применимы при высокой концентрации горючих органических загрязнителей или оксида углерода. Простейший метод — факельное сжигание — возможен, когда концентрация горючих загрязнителей близка к нижнему пределу воспламенения. В этом случае примеси служат топливом, температура процесса 750—900 °C и теплоту горения примесей можно утилизировать.

Когда концентрация горючих примесей меньше нижнего предела воспламенения, то необходимо подводить некоторое количество теплоты извне. Чаще всего теплоту подводят добавкой горючего газа и его сжиганием в очищаемом газе. Горючие газы проходят систему утилизации теплоты и выбрасываются в атмосферу. Такие энерготехнологические схемы применяют при достаточно высоком содержании горючих примесей, иначе возрастает расход добавляемого горючего газа.

Для полноценной очистки газовых выбросов целесообразны комбинированные методы, в которых применяется оптимальное для каждого конкретного случая сочетание грубой, средней и тонкой очистки газов и паров. На первых стадиях, когда содержание токсичной примеси велико, более подходят абсорбционные методы, а для доочистки — адсорбционные или каталитические.

Наиболее надежным и самым экономичным способом охраны биосферы от вредных газовых выбросов является переход к безотходному производству.

8.5. УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

В химической промышленности и смежных отраслях образуется большое количество твердых отходов, сокращающих земельный фонд и отравляющих почву. Направления утилизации ряда крупнотоннажных отходов металлургической и химической промышленности (шлаки, зола, пустая порода, фосфогипс) указаны на с. 227—228. Важным условием охраны почвы является строгое соблюдение научно обоснованных методик внесения удобрений и обработки растений ядохимикатами.

Одним из самых многотоннажных отходов химической промышленности является пиритный огарок, образующийся в производстве серной кислоты (см. гл. 11). На сернокислотных заводах накоплено около 40 млн. т пиритных огарков, причем ежегодно добавляется 7 млн. т. Огарок состоит из оксидов железа, сульфатов и оксидов других металлов, кварца, алюмосиликатов и неокисленного FeS_2 . В огарке содержится около 58% Fe, до 2% Cu, небольшие количества серебра, золота и других ценных компонен-

тов. Пиритные огарки могут быть использованы в цементной и стекольной промышленности. Наиболее перспективна комплексная переработка огарков с высоким содержанием Cu , Zn , Pb , Ag и S путем хлорирующего обжига, позволяющего извлечь и использовать ценные компоненты этого отхода. После извлечения ценных металлов хлорирующим обжигом огарок представляет собой сырье для получения железа. В качестве хлорирующего агента можно применить отход производства соды — раствор хлорида кальция. Огарок смешивают и гранулируют с этим раствором, и полученные гранулы обжигают при 1500 К. При этом происходит возгонка цветных металлов и образование прочных гранул — сырье для доменного производства чугуна.

Значительное количество твердых отходов образуется в производстве калийных удобрений из сильвинита ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$). На 1 т хлорида калия образуется 1,8—2,6 т так называемых галитовых отходов — хлорида натрия с примесями KCl и других солей. Складирование галитовых отходов занимает большие площади сельскохозяйственных угодий и ведет к засолению почвы, повышению содержания минеральных солей в подземных водах. Галитовые отходы можно перерабатывать на поваренную соль. Но в настоящее время на заводах калийных удобрений накоплено около 500 млн. т галитовых отходов (ежегодно добавляется 50 млн. т), а их использование составляет не более 5,6 млн. т в год. Производят и планируют захоронение галитовых отходов в выработанные рудники.

В производстве фосфорных удобрений при обогащении фосфорного сырья флотацией образуется большое количество хвостов обогащения — 1,7—2 т на 1 т фосфора. Комплексная переработка этих отходов необходима с экологической точки зрения и с целью получения цветных и редких металлов (Al , Ti , V , Ga), а также ценных неметаллических продуктов — соды, поташа, цемента и т. д. (см. гл. 7).

Другой из самых крупнотоннажных отходов химической промышленности — это фосфогипс, сбрасываемый предприятиями, вырабатывающими фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. О путях утилизации фосфогипса говорилось выше.

Большие количества твердых отходов сбрасывают предприятия азотной промышленности, производства высокополимерных материалов и многие другие химические производства. Отходы химической промышленности все в большей степени утилизируют как вторичное сырье. Однако целый ряд химических заводов, построенных без учета требований экологии, до перевода их на замкнутый производственный цикл еще длительное время будут наращивать мощности и сбрасывать все возрастающее количество твердых отходов. Необходимо в короткие сроки полностью утилизировать отходы, доводя их до товарной продукции, либо применяя как вторичное сырье. Неутилизируемые твердые отходы

необходимо обезвреживать и подвергать захоронению. Пахотные и лесные участки почвы, занятые ранее твердыми промышленными отходами, следует подвергать рекультивации, т. е. восстановлению природных ландшафтов. Для сохранения литосферы необходимо постоянно производить рекультивацию земель вокруг промышленных предприятий, а также при вскрытии земной поверхности с целью добычи полезных ископаемых, при прокладке газопроводов и др.

Существуют следующие методы обезвреживания и захоронения твердых промышленных отходов: 1) биологическое окисление в условиях, моделирующих естественные; 2) термическая обработка; 3) складирование отходов на поверхности земли и 4) захоронение особо вредных отходов на участках, не имеющих хозяйственного значения — овраги, карьеры, шурфы, траншеи, скважины.

Биологическое окисление рассмотрено в разд. 3 этой главы. Оно применяется для обезвреживания твердых отходов, в том числе осадков, образующихся в системах биологической очистки.

Термическая обработка — наиболее надежный способ обезвреживания и утилизации твердых отходов. Сжигание осуществляют в высокотемпературных химических реакторах — печах, обеспечивающих: 1) хорошее перемешивание для развития поверхности контакта фаз и для ускорения внешней и внутренней диффузии кислорода с целью максимального окисления органической части отходов; 2) высокую температуру, достаточную для полного обезвреживания токсичной части отходов. Применяются чаще всего барабанные и камерные печи (см. гл. 4), но также циклонные и со взвешенным (кипящим) слоем твердого металла. В барабанных печах отходы проходят несколько температурных зон — подсушивания, подготовки к сжиганию, воспламенения, горения, дожигания. В зоне подсушки применяют отходящие дымовые газы с температурой 800—1000 °С. В зоне подготовки твердого материала происходит частичная отгонка летучих органических продуктов; температура образующейся смолы достигает 300 °С — температуры воспламенения отдельных составляющих отходов. Горение твердой массы (во всех типах печей) начинается при ~600 °С. Температуру в зоне горения поддерживают в пределах 1100—1500 °С. Наиболее полно и интенсивно происходит сжигание в циклонных печах и печах взвешенного слоя благодаря энергичному перемешиванию твердого материала с воздухом.

Весьма перспективна термическая обработка твердых отходов методом пиролиза; продукты пиролиза могут служить энергетическим топливом, а также сырьем для органического синтеза. Пиролиз проводят в вертикальных цилиндрических печах (ретортных). Нагрев обеспечивают с помощью электрической дуги, токов высокой частоты или применением твердых теплоносителей — расплавов солей, продуктов пиролиза твердого топлива (полукокс) и др. Пиролиз ведут при 300—900 °С в зависимости от требуемого сос-

тава газообразных продуктов. Состав газов зависит от состава перерабатываемых отходов и от содержания кислорода в зоне пиролиза. Для предупреждения образования сажи и токсичных продуктов в реакционную зону вводят водяной пар. Твердый остаток пиролиза может быть утилизирован, как наполнитель для пластических масс и резин, как сорбент.

Твердые отходы перерабатывают также под высоким давлением, под действием которого образуются спрессованные спекшиеся материалы, которые может использовать промышленность строительных материалов; таким методом обрабатывают отходы древесины, отвалы золы, отходы обогащения минерального сырья.

Захоронение твердых промышленных отходов в поверхностных хранилищах — наиболее распространенный пока способ их обезвреживания. Такой способ приводит к отчуждению больших участков земли, которые могли бы полезно использоваться, и к загрязнению поверхностных и подземных вод. Ранее уже приводились сведения о хранилищах фосфогипса около суперфосфатных заводов, пиритного огарка сернокислотных предприятий, шламонакопителях дистиллерной жидкости содовых заводов, других свалках отходов. Основной тип поверхностных хранилищ — шламонакопители, которые строят по каскадному принципу. Шламохранилища включают чашу, берега, плотину и дренажную систему, защищающую грунты под сооружением от фильтрационных деформаций и отводящую из хранилища загрязненные стоки для обезвреживания.

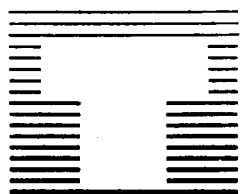
Захоронение промышленных токсичных отходов на участках, не имеющих хозяйственного значения, производят после их стабилизации обработкой связующими или цементирующими веществами — жидким стеклом, цементными растворами, битумами. Полученные блоки закладывают в карьеры, скважины, шурфы и другие естественные или искусственные углубления в поверхностных слоях земли. Такой прием применяют для отходов, содержащих соединения ртути, мышьяка, цианидов, а также для слабо радиоактивных отходов.

Все способы консервации и захоронения твердых отходов отнюдь не безопасны, ведут к отчуждению полезных земель и связаны со значительными затратами. Такие приемы в дальнейшем нецелесообразны и должны заменяться полной утилизацией твердых отходов, в первую очередь в качестве вторичного сырья.

Одна из важных экологических проблем — удаление и использование твердых отходов крупных промышленных городов. Технически решен вопрос использования бытовых отходов. Например, в Ленинграде завод механической переработки бытовых отходов перерабатывает более 450 млн. т в год бытового мусора. Отходы доставляют на завод в контейнерах и сортируют на конвейерах. Металлический лом отделяют с помощью магнитных сепараторов; металлы прессуют в блоки массой 60—100 кг. Затем отходы из-

мельчают и подают в биологические барабаны, где происходят обезвреживание и переработка отходов в компост. Биобарабан — вращающийся реактор, в который противотоком твердому материалу подают воздух. За 1—3 сут аэрации при 50—60°C (температура повышается за счет жизнедеятельности микроорганизмов) отходы обезвреживаются и превращаются в рыхлый компост, используемый как удобрение на полях и в теплицах. Некомпостируемая часть отходов (текстиль, резина, пластмассы, древесина и др.) может быть подвергнута термической обработке — пиролизу — с получением газа и смолы — топлива или химического сырья.

Заводы по переработке твердых бытовых отходов работают или строятся во многих городах СССР и за рубежом.



Важнейшие химические производства

Описанные в первой части учебника основные закономерности протекания химико-технологических процессов в этом разделе будут применены к конкретным, наиболее типичным химическим производствам, таким, как переработка различных видов топлива, синтез аммиака, производства азотной и серной кислот, некоторых солей и удобрений, пластических масс, синтетических волокон, продуктов основного органического синтеза.

Выбор именно этих производств, иллюстрирующих на практике применение основных закономерностей химической технологии, продиктован еще и тем, что их продукция относится к разряду наиболее крупнотоннажной и имеющей огромное народнохозяйственное значение.

Глава 9

Энергетические проблемы химической технологии и переработка горючих ископаемых

Химическая промышленность и ее смежные отрасли, основанные на химических процессах (нефтепереработка, нефтехимия, металлургия, целлюлозно-бумажная промышленность), являются крупнейшими потребителями энергии. Химическая промышленность и нефтеперерабатывающие производства потребляют около 20% от энергопотребления всей промышленности. По расходу тепловой энергии химическая промышленность занимает второе место среди других отраслей народного хозяйства, а по расходу электроэнергии — третье.

9.1. ПОТРЕБЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Химические процессы происходят с поглощением теплоты (эндотермические) и с выделением теплоты (экзотермические); производства, основанные на эндотермических процессах, потребляют значительное количество энергии на непосредственно осуществление химических реакций. В химических производствах энергия расходуется также на проведение вспомогательных операций, таких, как подготовка сырья, транспортировка сырья, реагентов, продукции, физические операции дробления, фильтрации, смешения и др. Расход энергии оценивается количеством электроэнергии (кВт·ч) или условного топлива*, израсходованного на производство единицы конечного продукта (кг или т). Расход электроэнергии на получение 1 т продуктов эндотермических процессов (кВт·ч) составляет, например: алюминия — 18 000—20 000, фосфора — 13 000—20 000. Для производств, основанных на экзотермических процессах, расход энергии на эти же цели меньше: синтетического аммиака — 3200; серной кислоты — 60—100; аммиачной селитры — 7—15; суперфосфата — 2—10. Расход же условного топлива на получение 1 т продукта составляет: фосфора — 35, а синтетического аммиака — 18. Но в производстве синтетического аммиака (и ряда других, основанных на экзотермических процессах) энергоемки не центральный узел химико-технологической системы (ХТС), а процессы подготовки исходных реагентов и получения товарного продукта.

Тепловая энергия, выделяющаяся в экзотермических процессах, служит дополнительным источником энергии, за счет которой частично или полностью обеспечивается энергоснабжение ХТС, т. е. осуществляется подогрев исходных реагентов до температуры реакции и вырабатывается пар для проведения вспомогательных операций.

Чтобы снизить расход энергии в эндотермических процессах, требуется рациональный подбор источника энергии и приемов подвода теплоты в реактор; наиболее эффективно сочетание в одной ХТС реакторов, в которых ведутся процессы, потребляющие и выделяющие тепловую энергию. Наука, исследующая оптимальное сочетание процессов химической технологии и энергетики, обеспечивающее минимальный расход энергии, называется энерготехнологией, а химико-технологические системы, рационально использующие все возможности снижения расхода энергии, — энерготехнологическими.

В химической технологии используются почти все виды энер-

* Условное топливо — это величина, равная 29,33 МДж/кг, которую принимают для оценки теплотворной способности топлив и других источников энергии; 1 т условного топлива по теплотворной способности эквивалентна 1 т каменного угля, 2,5 т бурого, 0,7 т нефти и 770—850 м³ природного газа.

гии: электрическая, тепловая, ядерная, химическая, световая и др. Наиболее широко используются электроэнергия и тепловая энергия.

Электрическая энергия расходуется непосредственно на осуществление электрохимических процессов (электролиз растворов и расплавов) и электротермических процессов — нагревание, плавление, возгонка, синтез при высоких температурах, а также в электромагнитных операциях (обогащение руд) и процессах, связанных с электростатическими явлениями (осаждение пыли и тумана в электрофильтрах). Большие количества электроэнергии расходуются на вспомогательные физические операции, требующие механической энергии; особенно велик расход электроэнергии на обеспечение работы электродвигателей. Электроэнергия расходуется и на освещение предприятий. Предприятия снабжаются электроэнергией в основном от тепловых электростанций (ТЭС), работающих за счет сжигания топлива — угля, мазута, природного газа. Источниками электроэнергии для промышленности и быта служат также гидроэлектростанции (ГЭС) и атомные электростанции (АЭС).

Тепловая энергия рассматривается, как энергия высокого потенциала (более 630 К), среднего (373—623 К) и низкого потенциала (323—423 К). Тепловую энергию высокого потенциала получают сжиганием различных видов топлива (в первую очередь природного газа) непосредственно в печах и других технологических аппаратах с целью обжига и расплавления сырья или полупродуктов и для осуществления эндотермических реакций и физико-химических процессов (металлургия, переработка топлива, производство силикатных материалов). Тепловую энергию среднего и низкого потенциалов широко применяют для реализации химических, физико-химических процессов, а также для механических операций — сушка, выпарка, дистилляция, дробление, перемешивание, центрифугирование, транспортировка материалов и потоков. Низкопотенциальная энергия используется для обогрева и вентиляции помещений. Носителями тепловой энергии низкого и среднего потенциалов служат горячая вода и водяной пар низкого (до 0,6 МПа), среднего (0,6—4 МПа) и высокого (более 4 МПа) давления, полученные от ТЭС, АЭС или от заводских котельных установок, в том числе использующих теплоту экзотермических реакций.

Ядерная энергия непосредственно используется при проведении радиационно-химических процессов, протекающих при действии электромагнитных излучений (рентгеновское излучение, γ -излучение) и заряженных частиц высокой энергии (ускоренные электроны, β - и α -частицы, нейтроны); радиационно-химическим путем осуществляются некоторые реакции полимеризации, твердения или упрочнения изделий из полимеров (например, вулканизация каучука), некоторые процессы органического синтеза — галогенирование, сульфирование, окисление и др. Большое будущее имеет ком-

бинирование предприятий атомной энергетики с химико-технологическими системами с целью использования отбросной теплоты, вырабатываемой газоохлаждаемым ядерным реактором для реализации энергоемких химических производств. В настоящее время ядерная энергия используется главным образом для выработки электроэнергии.

Химическая энергия преобразуется в электрическую в гальванических элементах и аккумуляторах.

Световая энергия — ультрафиолетовое, инфракрасное, лазерное излучение применяется для ускорения реакций в промышленности органического синтеза — галогенирования углеводов, синтеза высокомолекулярных соединений, сульфохлорирования парафинов, изомеризация и др. Эти фотокаталитические процессы происходят в результате суммарного воздействия световой энергии и катализаторов, поглощающих фотоны. Фотоэлектрические устройства, в которых световая энергия преобразуется в электрическую, применяются для автоматического контроля и управления химико-технологическими процессами.

9.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Топливо-энергетические ресурсы разделяют на топливные и нетопливные, возобновляемые и невозобновляемые, первичные и вторичные. Топливные ресурсы — это горючие ископаемые — уголь, нефть, торф, сланцы и природный газ. Нетопливные — атомная и термоядерная энергия, солнечная энергия, гидроэнергия (энергия рек), тепловая энергия земных недр (геотермальная), энергия океанских приливов и отливов, ветровая энергия. К возобновляемым источникам энергии относятся все нетопливные источники (за исключением атомной), а также биомасса (древесина и другое растительное сырье). Невозобновляемыми называются те энергоресурсы, запасы которых по мере их добычи из земной коры необратимо уменьшаются; к ним относятся все горючие ископаемые и «топливо» атомной энергии — уран. Все перечисленные выше источники энергии называют первичными.

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) — это энергия, которая может быть получена при использовании энергетического потенциала конечных, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в химико-технологической системе. ВЭР могут быть частично или полностью использованы для энергоснабжения всего производства в целом.

Энергетика химической промышленности и ее смежных отраслей базируется в основном на топливных невозобновляемых ресурсах.

Топливом называют природные или искусственные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем химической промышленности.

Топливо разделяют по агрегатному состоянию на твердое, жидкое и газообразное, а по происхождению — на естественное и искусственное. Естественные топлива: твердые — бурые и каменные угли, дрова и горючие сланцы, торф; жидкие — нефть; газообразные — природный газ и попутные газы добычи нефти. Искусственные топлива — продукты переработки естественных; твердые — кокс, полукокс, торфяные и угольные брикеты, древесный уголь; жидкие — бензин, керосин и другие жидкие продукты переработки нефти; газообразные — генераторный газ, коксовый газ, газ полукоксования, углеводородные продукты нефтепереработки, водород. Различают энергетическое и технологическое топливо. Энергетическое сжигают на ТЭС и в котельных для выработки электрической и тепловой энергии. Технологическое топливо непосредственно используется в промышленных установках и в печах для проведения технологических процессов и операций, например для коксования и газификации твердого топлива, выплавки чугуна и стали, обжига силикатных материалов, в процессах сушки, выпарки, термообработки и др.

Основные технологические характеристики топлива — его теплота сгорания (теплотворная способность) и энергоемкость. Теплотворная способность — это количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы массы твердого или жидкого топлива (МДж/кг) или единицы объема газообразного топлива (МДж/м³) и охлаждении продуктов сгорания до нормальной температуры.

Энергоемкость — количество потенциальной тепловой энергии, заключенное в единице объема топлива, измеряется как объем топлива (м³), отвечающий 1 т условного топлива, теплота сгорания которого составляет 29,33 МДж/кг.

Твердые и жидкие топлива содержат горючую органическую массу и негорючие вещества — балласт. Органическая масса топлив состоит в основном из углерода, кислорода и водорода; кроме того, в органической массе топлив могут содержаться азот и сера. Негорючая, балластная часть топлив состоит из влаги и минеральных веществ. Минеральную часть топлив составляют карбонаты, силикаты, сульфаты металлов — кальция, железа, магния, алюминия, натрия и др. Минеральные вещества при сжигании твердого топлива и нефтей переходят в оксиды и образуют твердый остаток — золу. Сера является вредной примесью в топливе; при его сжигании сера образует диоксид, отравляющий атмосферу.

Естественные газообразные топлива — природный и нефтяной газы — наиболее ценны, они содержат в горючей массе только углерод и водород, обладают максимальной теплотворной способностью и при полном сгорании выделяют в атмосферу только H₂O и CO₂. В табл. 9.1 приведены усредненный элементный состав (массовые доли в %) и теплотворная способность некоторых видов топлив.

Таблица 9.1. Состав и теплотворная способность топлив

Топливо	Массовая доля органической части, %				Теплота сгорания, МДж/кг
	С	Н	О+Н	С	
Торф	59	6	35	0,4	10,0—20,0
Сланцы горючие	76	9	14	1,5—11	11,0—25,0
Бурий уголь:					
Подмосковный	70	5	20	1—6	11,0—12,0
Канско-Ачинский	70—72	5	23	0,3—0,8	13,4—17,1
Каменный уголь:					
Кузнецкий	78—90	4—6	2—13	0,3—0,8	24,3—28,9
Экибастузский	75—80	4—5,5	12—16	1,2—1,8	12,5—12,3
Антрацит	92—98	2	1—2	0,3—3,0	27,6—34,0
Гриродный газ	75	25	—	—*	39,7 МДж/м ³
Мазут малосернистый	88	11—12	0,02	0,5—3	43,9

* В стальных месторождениях (Астрахань, Оренбург) газ содержит значительные количества сероводорода.

9.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Мировое потребление энергии прогрессивно растет; темпы этого роста определяются развитием техники и промышленности, а также увеличением народонаселения. В начале XX в. потребление энергии удваивалось за 50 лет, а теперь только потребление электроэнергии удваивается каждые 10—15 лет, причем значение электрификации в общем энергопотреблении постоянно возрастает. Расход природных энергоресурсов распределяется примерно так: 20% — на производство электроэнергии, 20% — на транспорт (авиация, автотранспорт, флот и т. д.), 30% — на промышленность, в том числе на добычу полезных ископаемых, 30% — на отопление зданий и другие бытовые нужды.

В настоящее время мировая энергетика базируется главным образом на невозобновляемых природных ресурсах. Соотношение между твердым, жидким и газообразным топливами в мировом энергетическом балансе меняется; вторая половина XX в. характеризуется преобладающим применением нефти и природного газа, покрывающих сейчас около 70% мирового энергопотребления. Преимущества нефти и газа перед твердым топливом очевидны: меньшая себестоимость, транспортабельность (перекачивание по газо- и нефтепроводам), сравнительная легкость добычи и потребления. При добыче и сжигании газа и нефтепродуктов меньше загрязняется окружающая среда. Но мировые запасы нефти и газа ограничены и при интенсивном, всевозрастающем их потреблении настанет время, когда природные кладовые опустеют. Кроме того, на природном газе и газах добычи и переработки нефти базируется химическая промышленность (производство синтетического ам-

миака, удобрений, органический синтез, производство высокомолекулярных соединений), а также промышленность микробиологического синтеза. Химическая промышленность развивается во всем мире опережающими темпами. Поэтому масштабы потребления химического нефтегазового сырья уже сейчас сопоставимы с потреблением нефти и газа в энергетике. Необходимо сохранить для будущего нефть и газ именно в качестве химического сырья, заменив эти виды топлива другими источниками энергии.

Энергетическая проблема конца XX и начала XXI вв. состоит в ускоренном изыскании источников энергии, способных полностью заменить нефть и газ, расходуемых для выработки электроэнергии, а также применяемых на транспорте и в быту.

Перестройка энергетики с переходом на новые источники энергии имеет две наиболее реальные перспективы: широкое развитие атомной и термоядерной энергетики и увеличение потребления твердого топлива, мировые запасы которого во много раз превышают запасы нефти и газа. Если вести расчет в тоннах условного топлива, то доля нефти в общих запасах горючих ископаемых составляет 6%, а природного газа — около 2%.

Энергетические установки, использующие нетрадиционные источники энергии — теплоту земных недр, солнечную энергию, энергию ветра, морских приливов, а также гидравлическую энергию, — по всем показателям пока не могут конкурировать с атомной и термоядерной энергетикой. В настоящее время такие установки могут применяться избирательно там, где это экономически оправдано, например использование солнечной энергии в тех районах, где длительность солнечного сияния не менее 1700—2200 ч в год (Средняя Азия, Ближний Восток, Африка). Усиленное расширение сети гидроэлектростанций недопустимо по экологическим причинам, поскольку сооружение дамб и плотин ведет к затоплению жилых районов и пахотных земель, к нарушению самоочищения рек и их рыбопродуктивности. Предполагается, что к 2000 г. около 30% мирового энергопотребления будет покрываться за счет твердого топлива и около 20% — за счет атомной энергии.

Среди возобновляемых источников энергии большие перспективы имеет солнечная энергетика, хотя сегодня стоимость полупроводниковых солнечных электростанций примерно в десять раз выше, чем АЭС, так как мал КПД фотоэлементов, преобразующих световую энергию в электрическую и дороги накопители энергии. Но устройство фотоэлементов постоянно совершенствуется и их КПД возрастает. Успехи исследований высокотемпературной сверхпроводимости обещают в дальнейшем создание экономичных сверхпроводниковых накопителей энергии, аккумулирующих ее при солнечном сиянии и отдающих в любое время в энергосистему. Огромное преимущество солнечной энергетики — ее полная экологическая безвредность, а также неисчерпаемость источника энергии.

Советский Союз полностью обеспечивает себя энергией за счет

собственных природных ресурсов. В нашей стране имеются мощные запасы твердого топлива практически во всех районах страны (Донецкие, Кузбасские, Экибастузские, Канско-Ачинские бурые и каменные угли, Эстонские, Казахские сланцы и т. д.), богатейшие месторождения нефти, газа (Западная Сибирь, Заполярье, Прикаспийская низменность и др.), значительные запасы урана для атомной энергетики. Однако на долю европейской части СССР, где находится около 70% потребителей энергии, приходится всего 10% природных энергоресурсов. Ученые установили, что энергообеспечение европейского района СССР наиболее целесообразно за счет крупных атомных электростанций (АЭС), атомных станций теплоснабжения (АСТ) и атомных теплоэлектроцентралей (АТЭЦ), в том числе с использованием реакторов размножителей на быстрых нейтронах. Атомные энергетические установки при строгом соблюдении правил эксплуатации и техники безопасности имеют большие экологические преимущества; они не загрязняют окружающую среду продуктами сгорания и не потребляют кислород из атмосферы. Но атомная энергетика имеет существенный недостаток — необходимость длительного захоронения радиоактивных отходов. Хранение в недрах земли всевозрастающего количества контейнеров с радиоактивными отходами может в будущем привести к заражению почвы и вод радиоактивными веществами. Выходом может служить только немедленная переработка отходов АЭС с извлечением из них урана и других радиоактивных элементов. В настоящее время лишь небольшая часть отходов АЭС подвергается переработке. Во многих странах мира разрабатывается другое направление ядерной энергетики — управляемый термоядерный синтез на основе водорода и дейтерия, природные запасы которых практически неограничены. Но термоядерные электростанции потенциально небезопасны, так же как и АЭС.

В перспективе расширения энергетических ресурсов — создание экологически чистой водородной энергетики (см. разд. 7 этой главы). Водород и продукты его переработки (метанол) рассматривают как оптимальное топливо будущего для транспорта и быта.

Альтернативой нефти и природному газу может служить также угольная энергетика. Расширение масштабов потребления угля в СССР идет по линии использования мощных месторождений дешевых низкосортных углей восточных районов — Канско-Ачинского и Экибастузского месторождений. В этих малонаселенных районах допустимо прямое сжигание угля на ТЭЦ и передача электроэнергии в другие районы страны по дальним высоковольтным линиям электропередачи (ЛЭП). Методы высокотемпературной переработки углей с водяным паром или с водородом, а также низко- и среднетемпературного пиролиза твердого топлива должны широко развиваться. Этими методами можно получить жидкое топливо для транспорта, смазочные масла, водород и другие восстановительные газы, углеводородное сырье. Теплота для высокотемпера-

турных эндотермических процессов глубокой переработки твердого топлива доставляется за счет частичного сжигания полученных полукокса или газа в энерготехнологических комплексах, а также комбинирования химических предприятий с атомными электростанциями.

Важнейший аспект топливно-энергетической проблемы — это рациональное использование всех видов энергии, стратегия энергосбережения в промышленности, на транспорте и в быту. В настоящее время средний КПД использования топливных ресурсов в промышленности, на транспорте и в быту составляет около 30—40%; остальная часть энергии безвозвратно теряется. Энергетическая программа СССР предусматривает активную энергосберегающую политику, а также всемерную экономию топлива и энергии.

9.4. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ И ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЯ

Энергосбережение в химической промышленности заключается в совершенствовании технологии с возможно более полным использованием первичных и утилизацией вторичных энергетических ресурсов. Использование вторичных энергетических ресурсов (ВЭР) — важнейшая задача химической технологии. Химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, металлургия, производство строительных материалов имеют большие ВЭР, так как в них превращается значительная доля первичных энергоресурсов. Наиболее широко распространена утилизация тепловых ВЭР — теплоты отходящих и технологических газов или продуктов химических реакций (а также холода, вырабатываемого в холодильных установках).

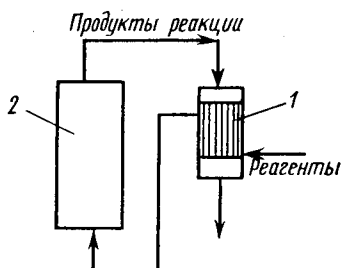


Рис. 9.1. Принцип рекуперации теплоты продуктов реакции или отходящих газов:

1 — теплообменник; 2 — реакционный аппарат

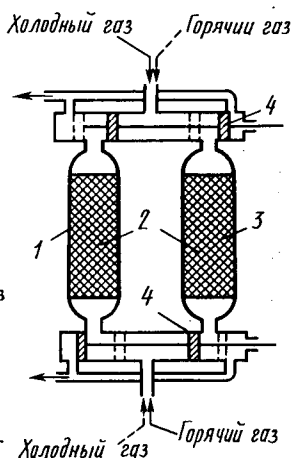


Рис. 9.2. Принцип работы регенераторов:

1, 3 — регенераторы; 2 — насадка регенератора; 4 — за-
слонка

Тепловые ВЭР применяют прежде всего для предварительного подогрева реагентов, поступающих в реактор. Теплообмен между продуктами реакции и исходными реагентами, а также между промежуточными продуктами производят в различного рода теплообменниках — рекуператорах теплоты (рис. 9.1). Для утилизации теплоты отходящих, дымовых газов высокотемпературных процессов (коксование, производство стали и др.) применяют регенераторы (рис. 9.2) — камеры, заполненные насадкой из огнеупорного кирпича; насадку периодически нагревают, пропуская через нее горячие газы, а затем за счет теплоты насадки нагревают холодные исходные реагенты — воздух или газ. Несколько регенераторов, работающих параллельно, обеспечивают непрерывность процесса.

Теплота химических реакций широко используется в котлах утилизаторах и экономайзерах. Котлы-утилизаторы (рис.

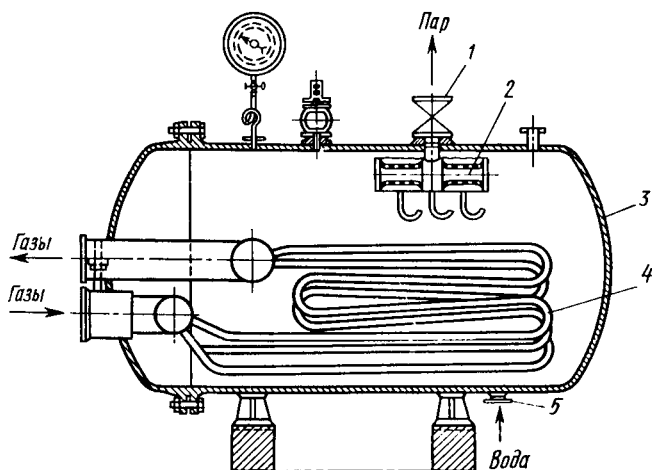


Рис. 9.3. Котел-утилизатор:

1 — вентиль; 2 — влагоотделитель; 3 — корпус; 4 — трубы; 5 — штуцер

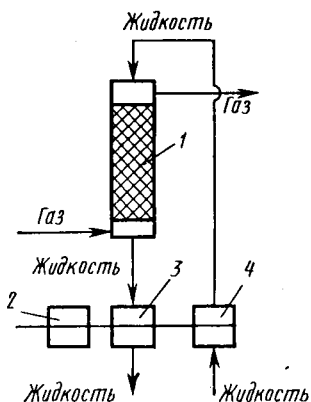


Рис. 9.4. Схема агрегата электродвигатель — насос — турбина:

1 — реактор; 2 — электродвигатель; 3 — турбина; 4 — насос

9.3), использующие теплоту дымовых и технологических газов, устанавливают для выработки водяного пара различных параметров.

В водяных экономайзерах и воздухонагревателях теплота дымовых газов используется для подогрева питательной воды котлов и воздушного дутья.

Помимо тепловых ВЭР в химических производствах утилизируют энергию сжатых газов в системах, работающих при высоком давлении. На рис. 9.4 показана схема агрегата электродвигатель — насос — турбина для системы Ж — Г. Сжатый газ, подаваемый в реактор снизу, взаимодействует с жидкостью, подаваемой сверху. Жидкость под давлением на выходе из реактора подают на рабочее колесо турбины, находящейся на одном валу с многоступенчатым насосом и электродвигателем. Турбина вращает рабочее колесо насоса, который перекачивает жидкость на орошение реактора. Потери энергии в системе компенсируются за счет электродвигателя. Аналогичные схемы применяются для использования энергии сжатых газов, отходящих из реактора.

Для химических производств большие возможности энергоснабжения заключаются в совершенствовании технологических процессов — изыскании наиболее рациональных видов сырья и методов его подготовки, комплексном использовании сырья, применении наиболее активных катализаторов, организации энерготехнологических установок и систем, применении энергосберегающего оборудования.

Правильный выбор сырья и методов его подготовки оказывает большое влияние на расход энергии. Классическим примером могут служить результаты применения природного газа взамен бурого угля в качестве сырья для производства синтетического аммиака. Расходный коэффициент по энергии в производстве аммиака на основе газификации буроугольного полукокса составлял 1780 кВт·ч на 1 т связанного азота. На современных установках, использующих природный газ в качестве сырья, расходный коэффициент по энергии составляет 60—100 кВт·ч/т N_2 .

Применение более активных катализаторов, обладающих высокой селективностью и устойчивостью, оказывает большое влияние на энергозатраты; повышение активности катализатора позволяет вести процесс в менее жестких условиях, при более низких температурах и давлении, т. е. при меньших энергозатратах. Повышение стабильности катализатора увеличивает длительность его рабочего пробега без регенерации, т. е. снижает эксплуатационные расходы, в том числе расход энергии. В производстве ароматических углеводородов использование новых, более активных и устойчивых катализаторов понизило расход энергии на каждую тонну продукта на 0,26 т условного топлива, а в каталитическом риформинге повышение активности катализатора на 1% приводит к снижению энергозатрат на 2,9%.

Важнейшим направлением рационального использования энергии в химической промышленности и ее смежных отраслях является организация энерготехнологических систем — агрегатов, установок, крупных производств, в которых полностью используется теплота химических реакций и физико-химических процессов. Наиболее эффективно комбинирование крупнотоннажных установок и производств, в которых энергопотребляющие устройства сочетаются с энерговыведящими. Характерными примерами энерготехнологических систем в химической промышленности могут служить современные высокопроизводительные системы синтеза аммиака и производства слабой азотной кислоты (см. гл. 10), карбамида (см. гл. 12), метанола (см. гл. 14). В этих системах низко- и высокопотенциальная теплота дымовых и технологических газов утилизируется с максимальной полнотой, в том числе с передачей выработанного пара другим потребителям.

Энерготехнологические системы разрабатываются и внедряются на основе комплексного использования топлива, в частности на основе глубокой технологической переработки низкосортных углей.

Развитие химической технологии связано с утилизацией теплоты высокотемпературных ядерных реакторов с гелиевым охлаждением для химических производств. Наиболее целесообразно сочетание АЭС с крупными многотоннажными производствами — синтетического аммиака, метанола, водорода в европейской части СССР. На рис. 9.5 показан принцип построения энерготехнологических систем с включением ядерного реактора.

Для экономии энергии должны быть использованы все возможные направления, в том числе совершенствование самих энергетических устройств и применение наиболее экономических методов преобразования одних видов энергии в другие. Так, например, известно, что КПД ТЭС составляет не более 40% и $\frac{2}{3}$ тепловой энергии выбрасывается с отходящими газами, загрязняющими атмосферу. Находится в стадии разработки новый метод преобразования тепловой энергии в электрическую на основе магнитогидродинамического принципа — МГД-генератор. Принцип действия МГД-генераторов заключается в возникновении электрического тока в струе раскаленного газа (плазмы), пропускаемого через магнитное поле. С установкой МГД-генераторов КПД электростанций повышается до 50—60%. В СССР проектируются электростанции на природном газе и угле с установкой МГД-генераторов.

Весьма перспективна возможность применения тепловых насосов — принципиально новых энергетических устройств для обогрева промышленных зданий. Принцип действия и устройство тепловых насосов аналогичны холодильным машинам, но они предназначены для выработки теплоты. Теплонасосные станции, уже существующие в ряде стран, отбирают теплоту морских, речных (а также сточных) вод и обогревают объекты, где требуется умеренная температура, не выше 60—80°C. Тепловые насосы не загрязняют окру-

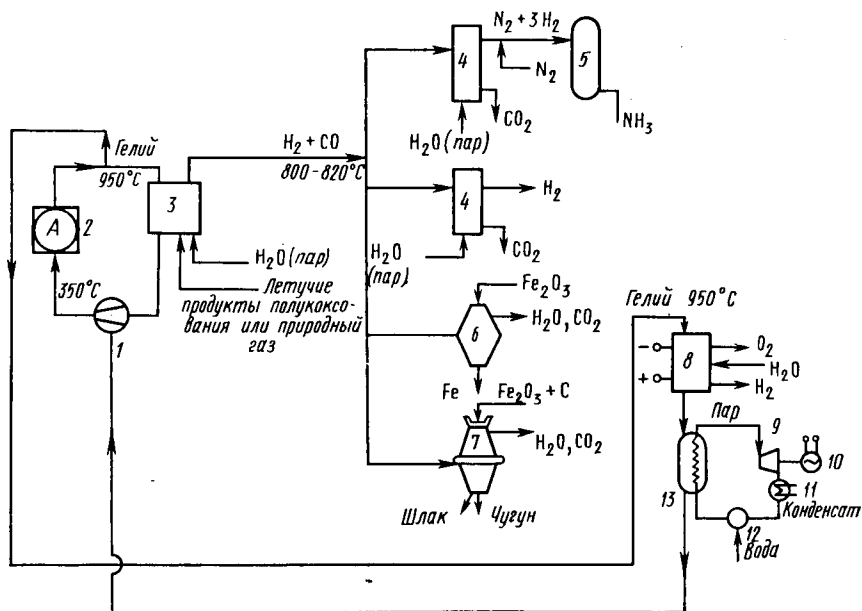


Рис. 9.5. Принцип создания энерготехнологических систем с включением атомного реактора:

1 — циркуляционная газодувка; 2 — газоохлаждаемый атомный реактор; 3 — агрегат высокотемпературной конверсии углеводородных газов; 4 — агрегат конверсии CO и очистки газов; 5 — колонна синтеза NH_3 ; 6 — шахтная печь прямого восстановления железной руды; 7 — доменная печь; 8 — высокотемпературный электролизер воды; 9 — паровая турбина; 10 — электродвигатель; 11 — холодильник; 12 — насос; 13 — котел-утилизатор

жающую среду и являются экономичными, так как используют незначительные количества электроэнергии.

В нашей стране создается единая энергосберегающая система энерго-, газо- и нефтеснабжения. В будущем, при практической реализации открытия высокотемпературной сверхпроводимости, возможно существенное изменение облика энергетики, в частности снижение расхода электроэнергии на транспорте, в промышленности и быту.

9.5. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА

Нефть и жидкие продукты, получаемые при ее переработке, служат основополагающими жидкими топливами. В развитии топливно-энергетического комплекса СССР определяющая роль пока принадлежит нефти. Рациональное, комплексное использование нефти базируется на ее глубокой химической переработке с максимальным выходом легких, светлых продуктов (бензин) и газообразного углеводородного сырья для химической промышленности.

Сырьевая база нефтеперерабатывающей промышленности все время расширяется и мировая добыча нефти растет.

Динамика добычи нефти и газового конденсата в СССР приведена ниже:

Год	1960	1970	1980	1990 (план)
Млн. т . . .	148	353	603	625—640

Нефть залегает в пористых слоях осадочных пород, трещинах и пустотах литосферы, на различных глубинах от 100 до 6000 м в виде скоплений, объем которых достигает миллиардов кубических метров. Залежам нефти сопутствуют попутные горючие газы, находящиеся под большим давлением — до 50—60 МПа.

Добыча нефти и ее подготовка. Для добычи нефти и природного газа производят бурение скважин с помощью буровых установок, состоящих из буровой вышки, колонн буровых труб, силовых и подъемных машин, электростанций и другого оборудования. Бурение скважин ведут с помощью вращения бурового инструмента — долота совместно с колонной свинчатых буровых труб, либо забойным способом, когда колонна неподвижна, а вращается только долото; вращение долота производят с помощью электромотора (электробур) или турбины (турбобур), приводимой в действие потоком глинистого раствора, нагнетаемого в турбобур. Последний метод наиболее эффективен и наименее энергоемок.

Извлечение нефти из скважин производится фонтанным, компрессорным (газлифтным) или глубинно-насосным методами. Поскольку нефть и газ первоначально находятся в пластах под давлением от 1 до 50 МПа (в зависимости от глубины залегания), первое время нефть изливается на поверхность земли под давлением пластовой энергии; это фонтанный способ. Скважины оборудуют колонной фонтанных труб и арматурой, рассчитанной на высокое давление. По мере выработки пласта давление становится недостаточным для подъема нефти на поверхность, и тогда переходят к принудительным методам — компрессорному и глубинно-насосному.

Важная задача нефтедобычи — повышение отдачи пластов. Для увеличения нефтеотдачи применяют законтурное заводнение, используя для этого воду или сточные воды нефтепромыслов и нефтепереработки или нагнетание в пласты газа. Этими методами (рис. 9.6) повышают отдачу пластов до 45—50%. Более высокую отдачу пластов (до 80—90%) можно получить, применяя термическую обработку скважин (прогрев пласта частичным сжиганием нефти, подачей горячей воды или газа), гидравлический разрыв пласта, химическую (кислотную) обработку и др.

Нефть, поступающая на поверхность, содержит попутные газы (50—100 м³/т), воду (200—300 кг/т), минеральные соли (10—15 кг/т). На нефтяных промыслах производят подготовку нефти к переработке — удаление растворенных газов, воды, механических

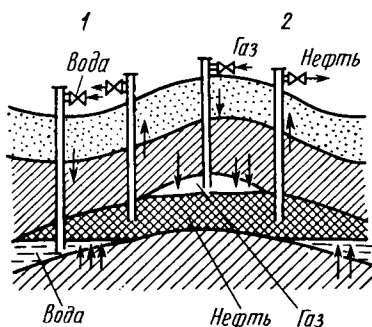


Рис. 9.6. Схема нефтедобычи путем поддержания пластового давления:

1 — законтурным заводнением; 2 — нагнетанием газа в пласт

примесей, минеральных солей, а также стабилизацию нефти. Отделение попутных газов ведут многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (трапах), где снижают давление и скорость потока нефти; в результате происходит десорбция газов, совместно с которыми удаляют, а затем частично конденсируют «газовый бензин» (конденсат) — смеси наиболее легких углеводородов.

Удаление минеральных солей осуществляют многократной промывкой нефти водой, растворяющей соли. Воду, образующую эмульсию с нефтью, удаляют при даль-

нейшей операции — обезвоживании нефти. Обезвоживают нефть, разрушая водно-нефтяную эмульсию химическими и технологическими методами; подогретая эмульсия расслаивается при обработке ПАВ-деэмульгаторами. Остаточная вода присутствует в нефти в виде мельчайших частиц; такую эмульсию разрушают в электродегидрататорах при воздействии переменного электрического тока высокого напряжения (30—45 кВ). Одновременно с обезвоживанием происходит и обессоливание нефти. Для нейтрализации химически активных примесей, корродирующих аппаратуру и трубопроводы (сернистые соединения, кислоты), нефть обрабатывают дозированными количествами щелочей или аммиака.

В настоящее время разрабатывают приемы магистральной транспортировки газонасыщенных нефтей, т. е. доставки потребителю одновременно и нефти и газа по одному трубопроводу. Этот метод позволяет снизить расход энергии на перекачку нефти, так как снижается ее вязкость; одновременно решается проблема утилизации попутных газов. Транспортировка нефти, а также нефтепродуктов по трубопроводам обходится дешевле, чем железной дорогой или водным путем. Кроме того, передача нефти и нефтепродуктов по трубам наносит меньший ущерб природе.

Состав и классификация нефтей. Нефть представляет собой сложную смесь разнообразных химических соединений, в первую очередь углеводородов. В состав нефти входят жидкие и растворенные твердые парафиновые углеводороды (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) углеводороды — всего сотни наименований. Углеводородная часть нефти составляет 90—95% от ее массы. Нефть содержит также нафтеновые кислоты, смолистые и асфальтовые вещества, сернистые соединения, азотистые соединения вида аминов, пиридина, хинолина и др. Элементный состав нефти (массовые доли в %) меняется в пределах:

C — 83—87; H₂—12—14; S — 0,3—3; O₂ — 0,1—1,0; N₂ — 0,001—0,4.

Классификация нефтей производится главным образом по принципу наибольшего содержания в них углеводородов одного или нескольких видов; по этому принципу нефти принято делить на парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, нафтенно-ароматические, парафино-нафтенно-ароматические и ароматические. По содержанию твердых парафинов нефти делят на малопарафинистые (до 1,5% твердых парафинов), парафинистые (1,5—6%) и высокопарафинистые (более 6%). По содержанию сернистых соединений нефти делят на малосернистые, содержащие до 0,5% S, сернистые — от 0,5% до 2% S и высокосернистые — более 2% S.

Неуглеводородная часть нефти, особенно сернистые соединения, представляют собой вредные примеси. Поэтому необходима очистка нефти от сернистых соединений в специальных очистных сооружениях.

Физические свойства нефти определяются ее составом. Некоторые из них изменяются в следующих пределах: относительная плотность (ρ^{20}) от 0,72 до 1; температура застывания от —20 до +20°C (высокопарафинистая нефть); температура кипения — ниже 100°C; вязкость — от 0,3 до 4 см²/с, цвет — от светло-желтого до темно-коричневого.

Характеристика важнейших нефтепродуктов. На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) вырабатывают горючие и смазочные материалы, твердые и полужидкие смеси парафинов (парафин, церезин, вазелин), битумы, электродный кокс, растворители, а также индивидуальные парафиновые, олефиновые (алкены) и ароматические углеводороды. К жидким горючим нефтепродуктам относятся: 1) моторные топлива — карбюраторные для авиационных и автомобильных поршневых двигателей с воспламенением от искры; топливо для реактивных двигателей; дизельное топливо для поршневых двигателей внутреннего сгорания; 2) котельное топливо для тепловых электростанций, промышленных печей, теплоходов и тепловозов — мазут и другие нефтяные остатки.

К карбюраторным топливам относятся авиационные бензины различных марок, автомобильные бензины и тракторное топливо — лигроины и керосин. Бензины характеризуются фракционным составом, химической и физической стабильностью, содержанием серы, антикоррозионными свойствами, температурой застывания, теплотой сгорания и др. Основной характеристикой бензинов и других карбюраторных топлив являются их детонационные свойства.

Детонация возникает вследствие преждевременного взрывного воспламенения в цилиндре двигателя, сопровождается стуком в двигателе и ведет к повышению расхода топлива, уменьшению мощности, перегреву двигателя с быстрым выводом его из строя. Детонационные свойства бензинов определяют по их октановому числу; шкала октановых чисел отсчитывается от 0, за который при-

нимают наименее стойкий *n*-гептан, до 100 — числа, отвечающего весьма стойкому к детонации изооктану. Промежуточные числа соответствуют смесям (в объемных долях) изооктана с *n*-гептаном, детонирующим в тех же условиях, что и испытуемый бензин. Наибольшую стойкость к детонации проявляют изомерные циклические и особенно ароматические углеводороды, некоторые из них (бензол, толлуол, ксилол) имеют октановое число выше 100. Поэтому при получении авиационных бензинов стремятся обеспечить максимальное содержание в них изомерных структур и ароматических углеводородов. Для низкооктановых бензинов применяют антидетонационные добавки. Наиболее распространенная добавка — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ в смеси с бромистым этилом и моноклорнафталином (этиловая жидкость) — ядовита и служит причиной токсичности автомобильных выхлопов в атмосферу. Повышение октанового числа бензинов должно достигаться не за счет токсичных антидетонационных присадок, а применением таких методов получения и обработки бензиновых фракций, как риформинг, а также добавкой к бензинам ароматических углеводородов.

Реактивные топлива представляют собой фракции керосина или смеси бензина с керосиновыми фракциями (авиабензины). Дизельное топливо, применяемое для поршневых двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, — это керосины, газойли и соляровые фракции. Дизельное топливо характеризуется цетановым числом, оценивающим самовоспламеняемость топлива, а также вязкостью, температурой застывания и др. Цетановое число — это содержание (объемные доли в %) цетана — гексадекана, принятого за 100 в смеси с α -метилнафталином, принятом за нуль, эквивалентной по самовоспламеняемости с испытуемым топливом в стандартных условиях. Чем выше цетановое число, тем лучше качество дизельного топлива.

Смазочные масла — высококипящие фракции нефти, очищенные от примесей, в зависимости от области применения делят на индустриальные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, приборные, моторные, специального назначения. Каждая из этих групп имеет заданные условиями эксплуатации машин и механизмов физико-химические свойства: определенный фракционный состав, вязкость, окисляемость, смазывающая способность, плотность, температура воспламенения и вспышки, стабильность и др. Особую группу составляют смазочные масла, используемые в качестве рабочих жидкостей в гидравлических системах и тормозных смесях, а также трансформаторах и конденсаторах как электроизолирующая среда.

Консистентные смазки — это смазки, загущенные каким-либо загустителем, например мылами, твердыми углеводородами.

Для химической промышленности особенно важны индивидуальные углеводороды переработки нефти и нефтяных газов; к ним относятся: парафины — метан, этан, пропан; олефины — этилен,

пропилен; ароматические — бензол, толуол, ксилол. Углеводороды нефтепереработки служат основной сырьевой базой для органического и микробиологического синтеза, а также производства высокомолекулярных продуктов.

Методы переработки нефти и типовые реакторы. Методы переработки нефти делят на первичные и вторичные. Первичные — физические методы разделения нефти основаны на разных температурных интервалах кипения, отдельных фракций нефти; это прямая гонка нефти. Вторичные — химические методы основаны на полном преобразовании нефтяного сырья в результате глубоких структурных превращений углеводородов под влиянием повышенных температуры и давления, а также применения катализаторов; это различные виды крекинга и риформинга нефти и нефтепродуктов.

Все методы переработки нефти и нефтепродуктов основаны на высокотемпературных эндотермических процессах и реакциях, для осуществления которых необходим подвод теплоты извне. Типовыми реакторами для нагревания нефти и нефтепродуктов и для проведения химических превращений служат трубчатые печи различных типов с внешним обогревом пламенного или беспламенного горения.

В трубчатых печах нефть или нефтепродукты проходят внутри печи по трубам, сгруппированным в секции, нагреваясь до заданной температуры дымовыми газами, образующимися при сжигании топлива. Гидродинамический режим движения сырья в трубчатых печах близок к модели идеального вытеснения. Передача теплоты от горючих газов к жидким нефтепродуктам, протекающим по трубам, происходит излучением (радиацией) или конвекцией. Поверхность теплообмена при радиантном нагреве E_p может быть определена по формуле

$$F_p = Q_p / \sigma_p; \quad (9.1)$$

поверхность труб в конвекционных секциях F определяется по формуле

$$F_k = Q_k / (k_t \Delta t_{cp}), \quad (9.2)$$

где Q_p и Q_k — количество теплоты, переданное в единицу времени через стенки труб радиацией или конвекцией соответственно, кДж/ч; σ_p — тепловая напряженность труб, МДж/(м²·ч); k_t — коэффициент теплопередачи, МДж/(м²·ч·К); Δt_{cp} — средняя логарифмическая разность температур нефтепродукта и греющих газов. Величина σ_p находится в пределах 60—160 МДж/(м²·ч); k_t — в пределах 0,85—1,7 МДж/(м²·ч·К).

Различные типы трубчатых печей отличаются друг от друга числом и расположением конвекционных камер, горелок, перегородок, радиантных труб, профилем свода и т. д. На рис. 9.7, 9.8

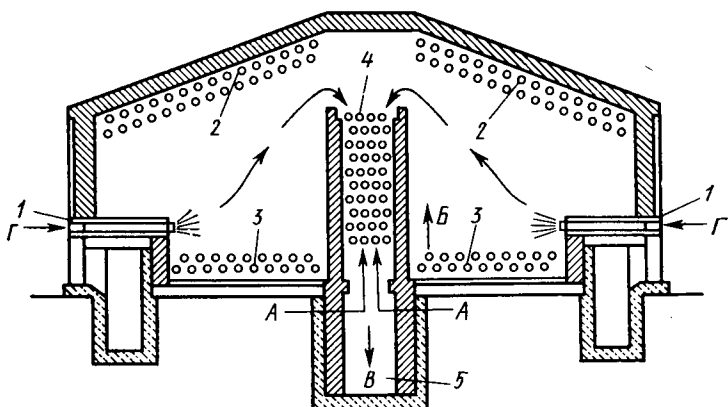


Рис. 9.7. Двухкамерная трубчатая печь с наклонным сводом:

1 — форсунка для топлива; 2 — потолочные экраны (радиантные трубы); 3 — подовые экраны; 4 — конвекционная камера; 5 — дымоход; А — вход сырья; Б — продукт на выходе; В — выход топочных газов; Г — топливо

изображены двухкамерная пламенная печь с наклонным сводом и вертикальная цилиндрическая печь беспламенного горения. В двухкамерной печи (рис. 9.7) горение топлива происходит в муфельных каналах, где расположены форсунки. Раскаленные продукты сгорания поступают в реакционные камеры — сперва в две радиантные камеры, с расположением радиантных труб в виде потолочных экранов и затем в конвекционную камеру, в которой также находятся трубы; теплота к ним передается конвекцией. Наклонный свод печи способствует более равномерной передаче теплоты радиацией от раскаленных газов.

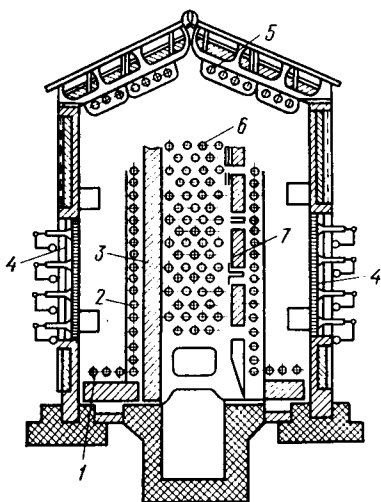


Рис. 9.8. Трубчатая печь беспламенного горения:

1, 2, 5 — радиантные трубы; 3, 7 — перегородки; 4 — беспламенные горелки; 6 — трубы конвективной камеры

Более совершенны и экономичны печи с беспламенным сжиганием газообразного топлива и с излучающими стенками (рис. 9.8). Печи беспламенного горения собраны из ребристых керамических панелей, в которые вмонтировано несколько рядов керамических горелок. Внутри печи расположены огнеупорные перегородки, разделяющие пространство на радиантные и конвективные камеры. Нефтяное сырье попадает сперва в конвективную

камеру, а затем в радиантные секции, расположенные у перегородок, под сводом и на поду печи. Газовое топливо сгорает в керамических горелках; керамические плитки раскаляются и нагревают радиантные трубы путем излучения. Дымовые газы проходят конвективную камеру, нагревая расположенные там трубы.

Основной аппаратурой перегонки нефти и разделения продуктов переработки нефти на фракции служат ректификационные колонны различных типов. При ректификации происходит многократное контактирование паров и жидкости, позволяющее разделять нефть и нефтепродукты на фракции, различающиеся по температуре кипения. На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) применяют главным образом барботажные колпачковые ректификационные колонны тарельчатого типа, имеющие 30—60 тарелок. Процессы каталитической деструктивной переработки нефти (крекинг) проводят в каталитических реакторах, обычно имеющих зону катализа и зону регенерации потерявшего активность катализатора. Применяют реакторы со взвешенным (кипящим) слоем катализатора и с движущимся катализатором. Помимо основных реакционных аппаратов на НПЗ имеется вспомогательная аппаратура — теплообменники, сборники, конденсаторы и др.

Прямая перегонка нефти. При перегонке нефти получают фракции (дистиллаты), температуры отбора и выход которых при перегонке отдельных видов нефтей представлены в табл. 9.2.

Перегонку нефти осуществляют на одно- или двухступенчатых установках. В одноступенчатых установках перегонку ведут при атмосферном давлении с получением моторных топлив и мазута, который применяют как топливо или для дальнейшей переработки. Более рационально (меньший расход топлива) применение двухступенчатых атмосферно-вакуумных установок; на первой ступени под атмосферным давлением получают моторные топлива и мазут, а на второй ступени при пониженном давлении выделяют из мазута смазочные масла и гудрон, перерабатываемый в пек, ас-

Таблица 9.2. Выход дистиллатов на двухступенчатых атмосферно-вакуумных установках перегонки нефти

Дистиллат	Температуры отбора, °С	Выход, массовые доли в %		
		Туймазинская нефть	Ромашкинская нефть	Грозненская (парафинистая) нефть
Бензин	До 170	20,0	18,6	14,5
Лигроин	160—200	—	—	7,5
Керосин	200—250	10,0	9,5	18,0
Дизельное топливо	240—350	17,5	17,5	5,0
Масла	230—370	25,0	25,4	25,0
Остаток — гудрон	350—370	25,0	26,5	27—30

Примечание. Температуры отбора масляных фракций (фракций мазута) при остаточном давлении 0,008—0,011 МПа.

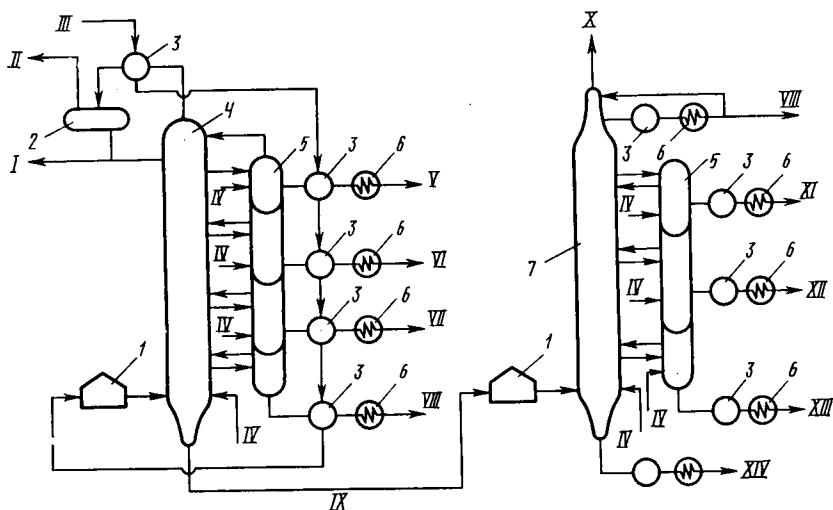


Рис. 9.9. Принципиальная схема атмосферно-вакуумной перегонки нефти:

1 — трубчатая печь; 2 — газосепаратор; 3 — теплообменник; 4 — ректификационная колонна атмосферного давления; 5 — отгонная (отпарная колонна); 6 — холодильник-конденсатор; 7 — вакуумная ректификационная колонна; I — легкий бензин; II — углеводородный газ; III — нефть; IV — водяной пар; V — тяжелый бензин; VI — керосин; VII — легкое дизельное топливо; VIII — тяжелое дизельное топливо (тяжелый газойль); IX — мазут; X — неконденсируемые газы; XI — маловязкая масляная фракция; XII — средневязкая масляная фракция; XIII — вязкая масляная фракция; XIV — гудрон

фальт, нефтяной кокс. Перегонка мазута производится под вакуумом во избежание расщепления тяжелых углеводородов. Схема атмосферно-вакуумной установки показана на рис. 9.9.

Нефтяное сырье последовательно проходит через теплообменники, где нагревается до $\sim 175^{\circ}\text{C}$ за счет теплоты фракций атмосферной и вакуумной перегонки, и поступает в трубчатую печь, где нагревается до $\sim 350^{\circ}\text{C}$. Парожидкостная смесь из трубчатой печи подается в нижнюю часть ректификационной колонны атмосферного давления, где происходит испарение летучих фракций и отделение паров от жидкого остатка — мазута. По высоте колонны в точно определенных интервалах температур ведется отбор дистиллатов — продуктов перегонки. Отобранные дистиллаты охлаждаются в теплообменниках и водяных холодильниках. Бензиновый дистиллат частично возвращают на орошение колонны.

Мазут ($\sim 55\%$ от массы сырья) из нижней части первой колонны нагревается в трубчатой печи до $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ и направляют в ректификационную колонну, работающую при остаточном давлении $0,005\text{--}0,008$ МПа. Пары летучих продуктов поднимаются вверх, отбираются по высоте колонны и конденсируются в виде широких масляных фракций различной вязкости. Сверху колонны выводят на охлаждение и конденсацию пары тяжелого газойля, часть его возвращают на орошение колонны. Снизу колонны отводится жид-

кий остаток — гудрон. В нижнюю часть обеих ректификационных колонн подают острый пар для снижения температуры внизу колонны и облегчения условий испарения легких фракций.

Нефтепродукты, получаемые на атмосферно-вакуумных установках, — бензиновые, лигроиновые, керосиновые, газойлевые и масляные дистиллаты — очищают от сернистых и кислородных соединений и после добавления присадок, улучшающих их качество, используют как топлива и смазочные масла. Бензины прямой перегонки содержат главным образом парафиновые и наftenовые углеводороды и характеризуются низкими октановыми числами в пределах 50—70; бензины с более высоким октановым числом получают путем крекинга.

Крекинг нефти и нефтепродуктов. Процессы крекинга делят на термические и термокаталитические. При термических процессах расщепление углеводородов (собственно крекинг) происходит под действием высоких температур и давления; наряду с расщеплением происходят вторичные процессы синтеза углеводородов, более стабильных в этих условиях, в том числе непредельных углеводородов. При всем многообразии химических превращений при термическом крекинге можно установить закономерность распада и синтеза углеводородов. Направление химических превращений определяют по изменению термодинамических характеристик индивидуальных углеводородов в зависимости от температуры. На рис. 9.10 показано изменение свободной энергии образования углеводородов ΔG кДж/моль с температурой. Как видно из рис. 9.10, термодинамическая устойчивость углеводородов понижается с повышением температуры и с увеличением молекулярной массы. При высокой температуре наиболее устойчивы ароматические соединения и олефины, которые склонны к вторичным реакциям, например полимеризации. Таким образом, высокие температуры ведут к накоплению ароматических углеводородов, а также простейших олефинов в продуктах крекинга. При высоких температурах термодинамически

возможен распад углеводородов на элементы, в результате чего общее равновесие системы сдвигается со временем в сторону водорода, метана и углеродистых веществ — кокса, смол. Поэтому для получения максимального выхода ароматических соединений и олефинов (этилен) важнейшим фактором технологического режима является строго установленное время пребывания реагентов в реакторе.

Большинство реакций терми-

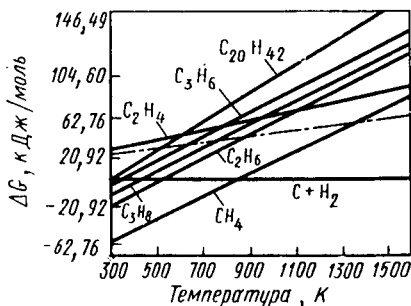


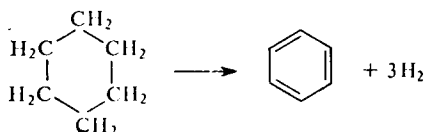
Рис. 9.10. Зависимость свободной энергии образования углеводородов (на 1 моль C) от температуры

ческого крекинга протекает по цепному механизму с образованием более легких парафинов и олефинов. Распад углеводородов на радикалы (инициирование цепи) происходит по связи С—С (энергия связи 360 кДж/моль):

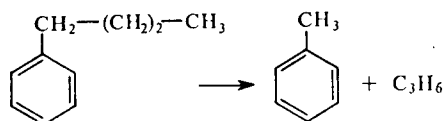


Реакции (а) и (б) записаны суммарно, так как фактически они идут по цепному механизму. Полученные углеводороды могут подвергаться дальнейшим превращениям.

Распад наftenовых углеводородов происходит по молекулярному механизму с отрывом боковых цепей (деалкилирование), а при более жестких условиях с разрывом кольца и образованием моноциклических наftenов и олефиновых углеводородов. При температурах выше 600°C происходит дегидрирование моноциклов до соответствующих ароматических углеводородов:



От разветвленных ароматических углеводородов, образующихся в процессе крекинга, отщепляются боковые цепи с образованием олефинов:



Олефины, образующиеся при крекинге, подвергаются дальнейшим превращениям, зависящим от температуры и давления. При умеренной температуре (до 500°C) и при высоком давлении идет полимеризация олефинов, а также их циклизация. Высокая температура и низкое давление способствуют разложению олефинов по цепному механизму с образованием простейших олефинов, водорода и метана.

Такого же рода реакции происходят и при каталитическом крекинге, но при более низких температурах. Процессы термического крекинга идут в кинетической области, поэтому зависимость констант скоростей реакций от температуры выражается уравнением Аррениуса.

Скорость первичных реакций термического крекинга приближенно описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1 - x), \quad (9.3)$$

где k — константа скорости реакции, с^{-1} ; x — степень превращения сырья; τ — время, с.

Уравнение (9.3) применимо для описания скорости реакций расщепления парафиновых углеводородов — деалкилирования, когда глубина превращений сравнительно невелика. При углублении процесса константа скорости реакций уменьшается вследствие тормозящего влияния продуктов разложения (обрыв цепей) и в кинетическое уравнение (9.3) вводятся поправки, характеризующие степень торможения.

В зависимости от условий проведения применяемого сырья и целевых продуктов различают термический жидкофазный крекинг, высокотемпературный крекинг (пиролиз) и коксование нефтяных остатков.

Термический крекинг ведут в зависимости от вида сырья при температуре в пределах $450\text{--}540^\circ\text{C}$ под давлением $2\text{--}7$ МПа. Продукты — крекинг-газ, крекинг-бензин, керосиногазовая фракция (термогазойль) и крекинг-остаток. Крекинг-газ содержит этан, пропан, этилен, пропилен и служит ценным сырьем

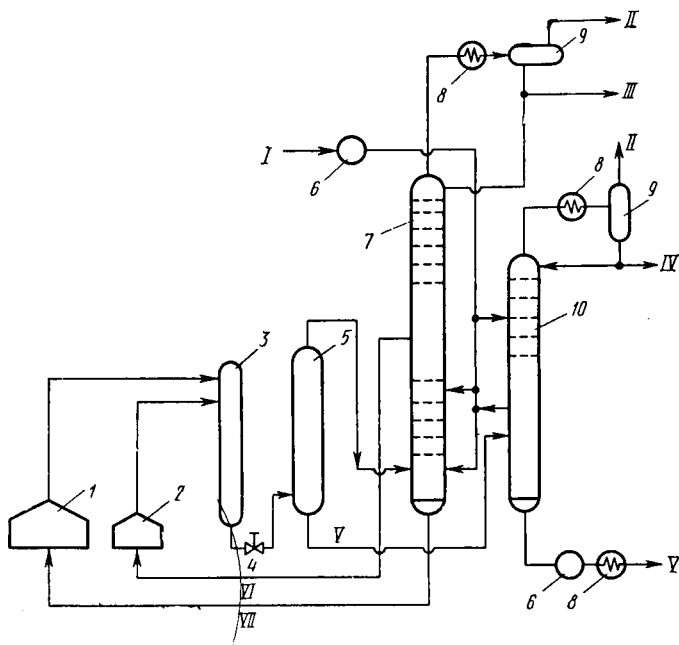


Рис. 9.11. Принципиальная схема термического крекинга мазута с выносной реакционной камерой:

1 — печь легкого крекинга; 2 — печь глубокого крекинга; 3 — выносная реакционная камера; 4 — редукционный вентиль; 5 — испаритель высокого давления; 6 — теплообменник; 7 — ректификационная колонна; 8 — холодильник-конденсатор; 9 — газосепаратор; 10 — испаритель низкого давления; I — сырье (мазут); II — газы крекинга; III — крекинг-бензин; IV — газойль; V — крекинг-остаток; VI — средний (газоолеоный) рециркулят; VII — тяжелый рециркулят

органического синтеза. Бензины термического крекинга характеризуются сравнительно небольшим октановым числом (около 70) и низкой химической устойчивостью и не могут непосредственно использоваться в автомобильных двигателях. Для этого необходима дополнительная переработка и стабилизация крекинг-бензина. Крекинг-остаток служит высококачественным котельным топливом.

Все химико-технологические системы термического крекинга, а также пиролиза и коксования нефтяных остатков включают трубчатые печи (см. рис. 9.7, 9.8), служащие реактором для нагревания сырья и химических превращений. На рис. 9.11 представлена упрощенная технологическая схема термического крекинга с рециркуляцией жидких потоков — средней и тяжелой фракций. Сырье через ряд теплообменников подают в нижнюю часть колонны. Другую часть сырья подают в испаритель низкого давления для дополнительного подогрева. Из испарителя поток сырья, обогащенный тяжелыми фракциями, также подают в ректификационную колонну. Из нижней части колонны весь тяжелый рециркулят направляют в печь легкого крекинга при $470\text{--}490^\circ\text{C}$. Из средней части колонны средний газойлевый рециркулят направляют в печь глубокого крекинга при $530\text{--}545^\circ\text{C}$. Продукты крекинга из обеих печей подают в выносную реакционную камеру для углубления крекинга и далее в испаритель высокого давления ($0,8\text{--}1,2$ МПа). Здесь отделяется крекинг-остаток, направляемый через редукционный вентиль в испаритель низкого давления ($0,15\text{--}0,3$ МПа). Из нижней части этого аппарата отводят крекинг-остаток ($55\text{--}60\%$), а из верхней части выводят средние продукты крекинга, разделяемые в газосепараторе на газойль ($\sim 5\%$) и несконденсировавшиеся газы. Легкие продукты крекинга выводят из верхней части ректификационной колонны и разделяют в сепараторе на крекинг-бензин ($20\text{--}30\%$) и крекинг-газ ($\sim 5\%$).

Пиролиз проводят в широком интервале высоких температур ($600\text{--}1000^\circ\text{C}$) в зависимости от вида сырья — углеводородные газы, газовый бензин (конденсат), керосин, газойль. Давление при пиролизе применяют от атмосферного до $0,2\text{--}0,3$ МПа. Целевые продукты пиролиза — этилен и другие непредельные углеводороды, а также ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилол.

Коксование нефтяных остатков — это термический крекинг мазута, гудрона, крекинг-остатков при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ с целью получения жидкого топлива и электродного кокса.

К термokatалитическим процессам относятся каталитический крекинг, риформинг, гидрокрекинг и другие каталитические процессы переработки нефтепродуктов. Каталитические методы имеют большие преимущества перед термическими: 1) высокая скорость каталитических реакций, благодаря чему процесс ведут в более мягких условиях и в меньшем реакционном объеме, т. е. при меньших энергозатратах. В присутствии катализаторов скорость химических превращений в сотни и тысячи раз выше, чем

при термическом крекинге; (2) увеличение выхода бензиновой фракции; (3) возможность получения продуктов заданного состава, в том числе высококачественного моторного топлива и газового углеводородного сырья для химической промышленности; (4) возможность переработки серосодержащих нефтепродуктов, так как сернистые соединения гидрируются с переходом в газовую фазу.

Реакции углеводородов на катализаторах имеют цепной характер. Катализаторы термокаталитических процессов должны обладать высокоразвитой поверхностью, высокой активностью, устойчивостью к контактным ядам, в том числе к сернистым соединениям. Помимо этого, условия работы катализаторов требуют их повышенной механической прочности и простоты регенерации. Повышенная прочность необходима, так как крекинг ведут, как правило, во взвешенном слое или в потоке движущегося катализатора, т. е. в условиях трения зерен друг о друга. Регенерация после каждого цикла требуется потому, что в процессе крекинга поверхность катализатора блокируется слоем углеродистых веществ.

Каталитический крекинг ведут при 450—500°C и 0,05—0,1 МПа. С расщеплением углеводородных цепей на катализаторе идут и реакции деалкилирования, изомеризации, циклизации, гидрогенизации, дегидрогенизации и изомеризации. Скорость каталитического крекинга определяется лимитирующей стадией гетерогенного катализа; при высоких температурах, когда велика скорость химических реакций, процесс идет в диффузионной области, т. е. лимитируется скоростью диффузии молекул сырья к внутренней поверхности зерен катализатора. При умеренных температурах процесс идет в переходной или кинетической области и его скорость зависит от температуры. Последовательность крекинга отдельных видов углеводородов определяется скоростью адсорбции их на внутренней поверхности зерен катализатора. В первую очередь происходят превращения олефинов, наftenов и ароматических углеводородов с боковыми цепями. Деалкилирование ароматических углеводородов ведет к образованию олефинов и простейших ароматических соединений. Наftenовые углеводороды дегидрируются и расщепляются по C—C-связи с разрывом кольца и деалкилированием. Олефины, образовавшиеся при крекинге, расщепляются по C—C-связям, изомеризуются и гидрируются с образованием циклических и ароматических соединений. Гидрирование олефинов идет за счет дегидрирования тяжелых продуктов уплотнения; оно способствует повышению стабильности бензинов. Парафиновые углеводороды подвергаются расщеплению и изомеризации. Таким образом, в жидких продуктах каталитического крекинга накапливаются изомерные соединения и простейшие ароматические углеводороды, повышающие октановое число крекинга бензина. Одновременно образуются твердые продукты уплотнения.

Зависимость выхода бензина от режимных условий — времени контакта реагентов с катализатором τ и температуры t — показана

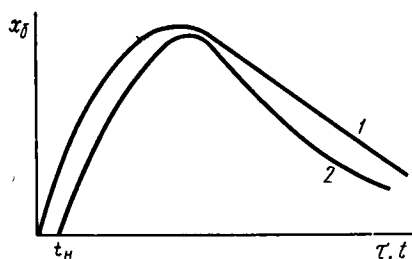


Рис. 9.12. Зависимость выхода бензина каталитического крекинга x_b от времени пребывания сырья в реакторе (1) и температуры (2)

ления увеличивает содержание жидких продуктов. Кривая зависимости $x_b = f(t)$ аналогична кривой $x_b = f(P)$ и также имеет максимум. С увеличением времени пребывания τ выход бензина повышается до определенного максимума ($\tau_{\text{опт}}$); затем начинают преобладать процессы газо- и коксообразования. Обычно степень превращения поддерживают в пределах 50—70% за один проход реагентов через реактор.

Сырьем каталитического крекинга служат широкие фракции прямой гонки нефти в двухступенчатых установках, в первую очередь газойль. Катализаторами являются аморфные и кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Сферические зерна катализатора содержат обычно 15% цеолита, включенного в аморфную алюмосиликатную матрицу.

На промышленных установках контакт катализатора с парами сырья осуществляется: 1) в плотном слое движущегося сверху вниз катализатора; 2) во взвешенном (кипящем) слое катализатора; 3) в восходящем потоке взвеси катализатора. В любом случае в каталитическом реакторе имеются зоны реакции (катализа) и регенерации, между которыми циркулирует катализатор. Для крекинга в плотном слое применяют крупносферические ($d_3 = 4 \div 6$ мм) для реакторов кипящего слоя — микросферические, а для восходящего потока — пылевидные катализаторы. В результате катализа на зернах катализатора откладывается кокс, активность быстро падает. Поэтому катализатор непрерывно отводят на регенерацию, которая производится выжиганием кокса в потоке воздуха. При этом температура катализатора повышается до 600°C и, возвращаясь в реактор, катализатор служит дополнительным теплоносителем.

На рис. 9.13, 9.14 показаны схемы установки каталитического крекинга с плотным слоем движущегося катализатора и реактор с кипящим слоем катализатора. На агрегате с движущимся катализатором сырье из трубчатой печи направляют в реактор, куда и бункера поступает регенерированный катализатор. Проходя чере

на рис. 9.12. Из рисунка видно, что начавшийся при t_n процесс разложения углеводородов ускоряется с повышением температуры и выход бензина x_b увеличивается (при постоянных давлении и времени пребывания в реакторе). Максимальный выход бензина соответствует оптимальной температуре ($t_{\text{опт}}$), при которой еще не происходит распада легких углеводородов. Давление не влияет на скорость распада углеводородов, но повышение дав

реактор, катализатор крекирует сырье и за счет теплопередачи поддерживает температуру в реакторе на уровне 450—500°C. Перед поступлением в регенератор катализатор обрабатывают паром для десорбции легких углеводородов с его поверхности. Продукты крекинга отводят из реактора в ректификационную колонну для разделения газовой, бензиновой и тяжелой фракций. В регенератор воздушной непрерывно подают воздух для выжигания кокса. Образующиеся дымовые газы направляют в котел-утилизатор для выработки пара. Регенерированный катализатор поступает в пневмотранспортирующее устройство, в котором он сжатым воздухом по трубе подается в бункер, из которого вновь подается в реактор. Недостаток этого метода — неполное использование внутренней поверхности зерен катализатора вследствие диффузионных торможений.

На рис. 9.14 показан один из типов реакторов с кипящим слоем катализатора, в котором зона регенерации расположена над зоной катализа. Пары сырья подают в нижнюю часть реактора под распределительную решетку. Оработанный, блокированный коксом катализатор под давлением горячего воздуха эжектируется и поднимается из зоны катализа в зону регенерации по катализаторопроводу. Туда же под распределительную решетку регенератора по-

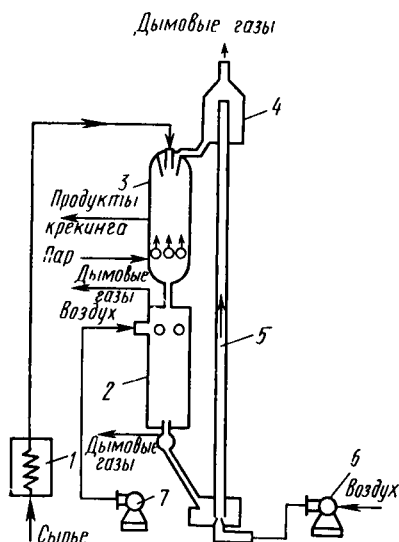


Рис. 9.13. Схема каталитического крекинга в плотном слое движущегося катализатора:

— трубчатая печь; 2 — регенератор; 3 — каталитический реактор; 4 — бункер; 5 — пневмоподъемник; 6, 7 — воздушники

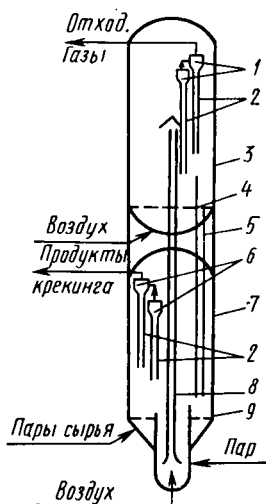


Рис. 9.14. Реактор крекинга в кипящем слое катализатора:

1, 6 — циклоны; 2 — катализаторные трубки; 3 — регенератор; 4, 9 — распределительные решетки; 5 — переточная труба; 7 — каталитический реактор; 8 — подъемный катализаторопровод

дают воздух, необходимый для образования взвешенного слоя и выжигания кокса с поверхности катализатора. Дымовые газы, проходя через циклон регенератора, освобождаются от унесенных частиц катализатора, который по трубам возвращается в кипящий слой. Регенерированный катализатор опускается в зону катализа по переточным трубам — катализаторопроводам. В нижней части реактора (отпарная зона) отработанный катализатор обрабатывают острым водяным паром для удаления паров нефтепродуктов с его поверхности. Парогазовую смесь продуктов крекинга выводят из верхней части реактора (зона катализа), направляют на разделение и переработку. Время пребывания катализатора в зоне катализа составляет от 1,5 до 6 мин.

В зависимости от вида сырья и типа катализатора выход бензина составляет до 50% газов C_1-C_4 — 16—22%, кокса — до 8% и крекинг-остатка — до 20%.

К недостаткам реакторов кипящего слоя относятся их гидродинамический режим, близкий к режиму полного смешения, что снижает скорость процесса (см. гл. 3). Для устранения этого недостатка проектируют реакторы с секционированным взвешенным слоем катализатора; процесс происходит ступенчато при противотоке парогазовой смеси и мелкозернистого катализатора. В секционированных реакторах интенсивность процессов крекинга и регенерации резко возрастает.

При каталитическом крекинге октановое число крекинг-бензина составляет 78—85. Для получения высококачественных бензинов с высоким октановым числом, а также индивидуальных ароматических углеводородов применяют риформинг. Исходным продуктом риформинга служат низкооктановые бензины термического и каталитического крекинга.

Каталитический риформинг осуществляют в водородсодержащей среде при участии бифункциональных алюмомолибденовых ($MoO_3+Al_2O_3$) или платиновых катализаторов, нанесенных на активные алюмосиликатные или оксидные носители. На катализаторах риформинга происходят одновременно реакции дегидрирования — циклогексанов в ароматические углеводороды, парафинов — в олефины; дегидроциклизации нормальных парафинов в ароматические углеводороды; изомеризации нормальных парафинов в изопарафины. Воздействие водорода препятствует коксообразованию, и длительность работы катализаторов возрастает поэтому до нескольких месяцев. Водород насыщает непредельные углеводороды и гидрирует сернистые соединения, что способствует стабильности и обессериванию получаемого бензина. В результате риформинга образуется водородсодержащий газ, циркулирующий в системе, и жидкая фракция, которая используется как высококачественное топливо для двигателей или как высокооктановая добавка (октановое число ~ 95) к автомобильным бензинам. Из жидкофазного продукта риформинга выделяют также ароматические углеводороды.

Различают несколько видов риформинга — в частности платформинг и гидроформинг. Платформинг производят в фильтрующем слое платинового катализатора, нанесенного на фторированный оксид алюминия, при 480—510°C и давлении водорода 2—4 МПа. Гидроформинг ведут в кипящем слое алюмомолибденового катализатора под давлением водородсодержащего газа 1,7—1,9 МПа.

К гидрогенизационным каталитическим процессам нефтепереработки относятся также гидрокрекинг и гидроочистка нефтяных фракций. Гидрокрекинг — процесс деструктивного гидрирования тяжелых нефтяных фракций с насыщением продуктов расщепления водородом. Продукты гидрокрекинга — бензин, реактивное и дизельное топлива, не содержащие сернистых и азотистых соединений, а также олефинов. Процесс ведут в две стадии: на первой гидрокрекинг происходит на катализаторах, устойчивых к действию сернистых соединений, — алюмокобальтмолибденовых катализаторах, на которых происходит гидрооблагораживание сырья (гидрирование сернистых и азотистых соединений) и его частичный крекинг. На второй стадии — на катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп (Co, Ni, W, Pt), нанесенных на алюмосиликатные носители, происходят глубокие превращения углеводов и их насыщение водородом.

Гидроочистка служит основным, наиболее эффективным способом очистки нефтепродуктов.

Очистка нефтепродуктов. Нефтепродукты, полученные прямой гонкой и крекингом, содержат примеси, недопустимые в условиях эксплуатации моторных топлив и смазочных масел: олефины, сернистые, кислородные и азотистые соединения. Эти примеси — причина нестабильности свойств нефтепродуктов, полимеризации и окисления углеводородов с образование осадков, нагара в цилиндрах двигателей, коррозии их металлических частей. Очистка нефтепродуктов — необходимая, завершающая стадия их производства. Применяют химические и химико-физические методы очистки — обработка щелочами и серной кислотой, гидроочистка, абсорбция, адсорбция.

Очистка щелочами (NaOH) применяется для удаления кислот и сернистых соединений — нафтенowych и жирных кислот, сероводорода.

Сернокислотную очистку нефтепродуктов производят концентрированной (90—93%-ной) серной кислотой с целью удаления олефинов, смолистых, азотистых и сернистых соединений. В результате очистки образуются большие количества отходов — «кислого гудрона», который трудно утилизировать. Аппаратура громоздкая, требуются большие количества реагента — серной кислоты.

Наибольшее распространение получила гидроочистка, основанная на гидрировании нефтепродуктов при участии селектив-

ных катализаторов (алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых) при температуре 350—400°C и давлении 3—4 МПа. В этих условиях происходит гидрирование соединений серы, азота и кислорода с образованием очищенных углеводородов и продуктов гидрирования, легко удаляемых в газовую фазу — сероводорода, аммиака, паров воды. Одновременно гидрируются ненасыщенные углеводороды — олефины и диены с образованием стабильных предельных соединений. Применение гидроочистки позволяет использовать для переработки высокосернистые нефти.

Абсорбционные методы основаны на избирательном растворении вредных примесей с помощью селективных растворителей — нитробензола, дихлорэтилового эфира, фурфурола и др. Регенерация растворителей производится их перегонкой. Очистка с помощью избирательных растворителей наиболее широко применяется для смазочных масел.

Адсорбционные методы заключаются в смешении нефтепродуктов с адсорбентами, состоящими из оксидов кремния, алюминия и других металлов, «отбеливающими» глинами, бокситами, силикагелем, синтетическими цеолитами; на поверхности адсорбентов сорбируются примеси — соединения серы, азота, полициклические соединения, смолы, диолефины, а также остаточные компоненты предыдущих ступеней очистки — растворители, кислый гудрон и др. Очистку производят в адсорберах колонного типа при противоточном движении адсорбента и нагретой очищаемой фракции. Этот метод применяется в основном как завершающая стадия очистки нефтепродуктов, в частности масел, так как адсорбция обеспечивает высокую степень очистки.

Газообразное топливо. К газообразному топливу относятся природный газ, попутные газы нефтедобычи, заводские углеводородные газы нефтепереработки, а также коксовый и генераторный газ

Таблица 9.3. Состав природных и попутных нефтяных газов

Месторождение	Объемные доли, %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂ , N ₂ , H ₂ S и др.
Природного газа:						
Ставропольское	98,9	0,3	0,2	0,1	—	0,5
Оренбургское	83,8	4,6	1,6	0,8	1,9	6,3
Медвежье	97,3	1,0	0,1	0,2	0,2	1,3
Дашавское	98,3	0,33	0,12	0,15	—	0,6
Газли	95,6	2,1	0,3	0,2	0,2	1,6
Уренгойское	87,7	5,0	2,1	0,8	3,3	1,1
Попутного газа:						
Туймазинское	43,6	19,5	18,6	6,9	2,8	8,6
Самотлорское	86,5	3,2	2,6	3,9	3,1	0,7
Ромашкинское	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	11,0
Грозненское	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	—

Таблица 9.4. Примерные составы газов нефтепереработки

Процесс нефте- переработки	Массовые доли в %									
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀ (изо-)	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈ (изо-)	H ₂
Термический жидкофазный кре- кинг	16,0	17,0	21,5	14,5	5,0	2,5	9,0	9,8	4,5	0,2
Пиролиз кероси- на	41,4	8,3	1,0	5,4	—	22,0	14,5	11,7	—	0,56
Каталитический крекинг газойля*	3,4	2,8	10,7	5,8	25,2	4,5	23,8	15,9	7,8	0,1
Каталитический риформинг бензи- на**	13,0	21,0	32,0	16,0	12,0	—	—	—	—	6,0
Гидрокрекинг тяжелого дистил- лата сырья	6,9	14,0	44,7	10,4	24,0	—	—	—	—	—

* На цеолитсодержащем катализаторе.

** На платиновом катализаторе.

(см. разд. 6 этой главы). В табл. 9.3 приведены усредненные данные о составе природных и попутных нефтяных газов некоторых месторождений в СССР, а в табл. 9.4 дан примерный состав газов, образующихся при основных процессах переработки нефти.

Из табл. 9.3, 9.4 видно, что природные газы состоят главным образом из метана и небольших количеств других парафиновых углеводородов, тогда как состав попутных нефтяных газов и особенно газов переработки нефти разнообразен. Однако газы некоторых месторождений имеют состав, резко отличающийся от данных табл. 9.4; так, попутный газ недавно вошедшего в строй Астраханского месторождения содержит до 60% H₂S и будет служить дополнительным источником серы для химической промышленности; особенность этого месторождения — также высокое пластовое давление — около 60 МПа.

В настоящее время добыча и переработка газообразного топлива развиваются в особенно широких масштабах и наиболее быстрыми темпами. Годовая добыча природного газа в СССР составляет более 670 млрд. м³, а к 2000 г. должна достигнуть 850 млрд. м³. Постепенно увеличивается использование попутных газов нефтедобычи. Сейчас полезно используется около 80% попутных газов, а к 1990 г. предполагается использование не менее 90% попутных газов.

Природный газ — высококачественное топливо; он сгорает практически полностью без образования дыма и токсичных веществ при высоком КПД топливных устройств. Он транспортируется по магистральным газопроводам и хранится в сжиженном состоянии

в компактных емкостях. Стоимость добычи природного газа составляет всего 10% от стоимости добычи угля. Природный газ служит топливом на ТЭС, в промышленности и в быту. Он представляет собой ценнейшее сырье химической промышленности, в том числе — исходный реагент в производстве аммиака, метанола, водорода и органических полупродуктов.

Попутные газы нефтедобычи и в особенности газы нефтепереработки, содержащие много олефинов, служат незаменимым, наиболее дешевым сырьем для промышленности органического синтеза и для развивающейся промышленности микробиологического синтеза. Сжиженные парафиновые углеводороды, полученные разделением попутных газов и газов нефтепереработки (пропан, бутан), являются высококачественным топливом для автомобильных двигателей, менее опасным для атмосферы, чем бензин.

Газообразное топливо после подготовки передается потребителю, а углеводородное химическое сырье помимо подготовки подвергается разделению на компоненты. Подготовка газа заключается в отделении от него конденсата («газового бензина»), осушке, удалении тяжелых парафиновых углеводородов и сернистых соединений. Осушку можно вести адсорбционным методом, применяя твердые поглотители влаги — силикагели, алюмосиликаты. Очистка от сернистых соединений необходима во избежание отравления катализаторов при переработке углеводородного сырья в химической промышленности. Для очистки газов от сернистых соединений чаще всего применяют абсорбционный метод этаноламиновой очистки, осуществляемой по циклической схеме.

Разделение углеводородного сырья на фракции или компоненты необходимо для дальнейшей переработки в органические полупродукты — спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и др.: оно необходимо также для получения автомобильного топлива. Методы разделения зависят от состава газа (газа термического крекинга, каталитического крекинга и др.) и основаны на сочетании физико-химических процессов ректификации, абсорбции, адсорбции и конденсации путем глубокого охлаждения. Методы разделения газовых смесей рассмотрены в гл. 7. Подготовку природного газа совместно с конденсатом, а также разделение газов на компоненты осуществляют комплексно на автоматизированных блочно-комплектных установках.

После подготовки газы передают потребителям на любые расстояния с помощью магистральных газопроводов и сопутствующего им оборудования — насосных и компрессорных станций в блочно-комплектном исполнении, газотурбинных агрегатов и др. В СССР построены и строятся мощные линии газопроводов протяженностью сотни тысяч километров, передающие углеводородные газы почти во все районы страны, а также на экспорт.

9.6. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Методы переработки твердого топлива основаны на гетерогенных, главным образом некаталитических, процессах в системах Т—Г, Т—Ж—Г и многофазных, осуществляемых при высоких температурах. При нагревании в различных условиях каменный уголь и другие виды твердого топлива претерпевают сложные изменения, ведущие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. Методы высокотемпературной (пирогенетической) переработки твердого топлива можно разделить на три основных направления: пиролиз, газификация и гидрогенизация.

Пиролиз—это нагревание топлива в закрытых реакторах без доступа воздуха, сопровождаемое глубокими деструктивными, химическими превращениями компонентов топлива. Химические превращения при пиролизе—это в основном расщепление крупных молекул и вторичные превращения продуктов расщепления—их полимеризация, конденсация, деалкилирование, ароматизация и др. В зависимости от назначения получаемых продуктов пиролиз проводят в различных интервалах температур. Низкотемпературный пиролиз, называемый полукоксованием, осуществляют при нагреве топлива до конечной температуры 500—580°C, а высокотемпературный пиролиз, называемый коксованием,—при нагревании до 900—1050°C. Существует и промежуточный процесс—среднетемпературное коксование при нагревании топлива до конечной температуры 700—800°C.

Газификация—это превращение органической части твердого топлива в горючие газы путем неполного окисления воздухом, водяным паром или их смесями в газогенераторах при температуре около 1000°C. Высокая температура в газогенераторе достигается за счет экзотермических реакций компонентов дутья с топливом.

Гидрогенизация (гидрирование)—это обработка топлива водородом при высоких температурах и давлении в присутствии катализаторов; при гидрогенизации происходит превращение исходного топлива в новые жидкие, газообразные и твердые продукты, обогащенные водородом.

Так как в мировом топливном балансе повышается роль твердого топлива, то во всем мире разрабатывают методы (а также происходит возрождение прежних методов на новой основе) получения из углей и сланцев дешевого жидкого и газообразного топлива, а также химического сырья.

Коксование. Метод переработки каменных углей нагреванием без доступа воздуха до 900—1050°C в коксовых печах называется коксованием. Первичными продуктами коксования являются твердый остаток—кокс и летучие вещества—коксовый газ. Сырьем для коксования служат коксующиеся угли, способные при 350—

400°C переходить в пластичное состояние и дающие прочный и пористый металлургический кокс. Для коксования применяют смеси (шихты), составленные не только из коксующихся углей, но и из углей других марок. Использование шихты позволяет расширить сырьевую базу коксовой промышленности.

По масштабам производства коксование занимает первое место среди существующих методов переработки топлива. Масштабы коксования определяются мощностью черной металлургии — выплавкой чугуна, потребляющей около 80% кокса, и литейным производством.

Коксование — производство, основанное на полном комплексном использовании всех компонентов сырья — каменного угля. Коксохимическая промышленность одновременно с коксом вырабатывает сотни химических продуктов, полупродуктов и мономеров — сырье химической промышленности. Из коксующей шихты получается в среднем (%): кокса — 65—80; смолы — 3—5; сырого бензола 1—1,5; сульфата аммония — 1—1,2; коксового газа — 15—18 (310—340 м³ газа 1 т сухой шихты).

Кокс — твердое пористое вещество (пористость около 50%) свойства которого определяются требованиями металлургии, в первую очередь условиями работы доменных печей. Помимо пористости кокс должен обладать высокой механической прочностью, теплотой сгорания не менее 31 400 кДж/кг. Ситовой состав кокса должен быть в пределах 25—80 мм в поперечнике.

Прямой коксовый газ, выходящий из коксовой печи, содержит неконденсирующиеся газы, пары каменноугольной смолы, бензольных углеводородов и воды. После конденсации смолы, бензольных углеводородов, воды и абсорбции аммиака получается обратный коксовый газ состава (объемные доли в %): Н₂ — 54—59; СН₄ — 23—28; СО — 5,0—7,0; N₂ — 3—5; С_mH_n — 2—3; СО₂ — 1,5—2,5; О₂ — 0,3—0,8. Теплота сгорания обратного коксового газа — 16 700 — 17 200 кДж/м³. Он применяется как топливо главным образом для обогрева коксовых и доменных печей, а также как химическое сырье (после разделения на фракции — водородную, метановую, этиленовую и другие методом глубокого охлаждения).

Смола коксования, конденсирующаяся при охлаждении прямого коксового газа, содержит до 1000 индивидуальных химических соединений, из которых удалось выделить около 300. Смолу коксования разделяют на фракции, из которых затем выделяют индивидуальные вещества или их смеси (масла).

Сырой бензол — сложная смесь паров легких ароматических углеводородов, которая не конденсируется из прямого коксового газа вместе со смолой, а извлекается поглощением маслами.

В СССР ежегодно подвергают коксованию более 150 млн. т каменного угля. Если принять в среднем выход смолы коксования равным 4%, а выход сырого бензола — 1% от коксующего сырья, то

масса смолы составляет 6 млн. т, а сырого бензола — 1,5 млн. т в год. Сырой бензол и смола коксования наряду с продуктами нефтепереработки служат сырьем для получения ароматических углеводородов, т. е. для органического синтеза и облагораживания моторного топлива.

Надсмольная вода — слабый раствор аммиака и аммонийных солей с примесью фенолов, пиридиновых оснований и др. Продуктом переработки надсмольной воды является аммиак, который совместно с аммиаком, извлекаемым из коксового газа, служит для получения сульфата аммония и концентрированной аммиачной воды.

Коксовые печи — высокотемпературные реакторы камерного типа. Коксовая печь представляет собой батарею камер (70 и более) периодического действия, объединенных общей кладкой и связанных общими механизмами для загрузки шихты и выгрузки кокса, регенераторами и др. Коксование — высокотемпературный эндотермический процесс, требующий непрерывного подвода теплоты и высокой температуры теплоносителя. Основным фактором, определяющим протекание процесса коксования, является повышение температуры, которое необходимо для нагрева шихты до температуры сухой перегонки и проведения эндотермических реакций коксования. Предел повышения температуры ограничивается рядом факторов, среди которых следует указать на снижение выхода смолы и сырого бензола, изменение состава продуктов коксования, на-

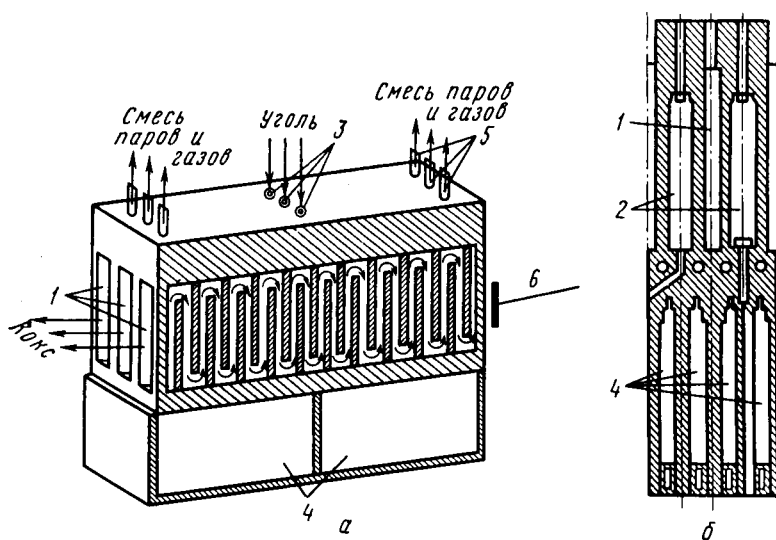


Рис. 9.15. Коксовая печь:

а — разрез по обогревательному простенку; б — поперечный разрез камеры; 1 — камера; 2 — обогревательный простенок; 3 — загрузочные люки; 4 — регенератор; 5 — стояки; 6 — коксовыталкиватели

рушение прочности огнеупорных материалов, используемых для кладки коксовых печей.

Коксовые печи относятся к печам косвенного нагрева: в них теплота к коксуемому углю от греющих газов передается через стенку. Коксовая печь, или батарея (рис. 9.15), состоит из параллельно работающих камер, представляющих собой длинные, узкие каналы прямоугольного сечения, выложенные из огнеупорного кирпича. Каждая камера имеет переднюю и заднюю съемные двери (на чертеже не показаны), которые в момент загрузки камеры плотно закрыта. В своде камеры находятся загрузочные люки, которые открыты при загрузке угля и закрыты в период коксования. Уголь в камере нагревается через стенки камеры дымовыми газами, проходящими по обогревательным простенкам, находящимся между камерами. Горячие дымовые газы образуются при сжигании доменного или обратного коксового газов. Теплота дымовых газов, выходящих из обогревательного простенка, используется в регенераторах для нагрева воздуха и газообразного топлива, идущих на обогрев коксовых печей, благодаря чему увеличивается тепловой КПД печи. При работе коксовой камеры следует обеспечить равномерность прогрева угольной загрузки. Для этого необходимо равномерно распределить греющие газы в обогревательном простенке и правильно выбрать габариты камеры. Равномерное распределение греющих газов достигается разделением обогревательных простенков вертикальными перегородками на ряд каналов, называемых вертикалами. При установившемся режиме количество теплоты Q , переданное за единицу времени, в печах косвенного нагрева определяется по уравнению

$$Q = k_{\tau} F \Delta t, \quad (9.4)$$

где k_{τ} — коэффициент теплопередачи, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч})$; F — поверхность теплопередачи, м^2 ; Δt — разность между температурой греющего газа в обогревательном канале t_k и температурой угольной загрузки t_y . Коэффициент теплопередачи равен

$$k_{\tau} = 1 / [(1/\alpha_1) + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2)], \quad (9.5)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к угольной шихте, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч})$; δ_1 — толщина стенки, м; δ_2 — половина толщины угольной загрузки, м; λ_1 , λ_2 — соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и угольной загрузки, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч})$.

Для увеличения коэффициента теплопередачи, помимо обычных приемов повышения α_1 и α_2 , уменьшают толщину стенки камеры и слоя угля. Обычно толщина стенки, выполненной из динасового кирпича, около 0,1 м, а ширина камеры принимается равной 400—410 мм. Поверхность теплопередачи F зависит от размеров камеры. Длина камеры ограничивается статической прочностью простенков, трудностью удаления выталкивателя и планирной штанги

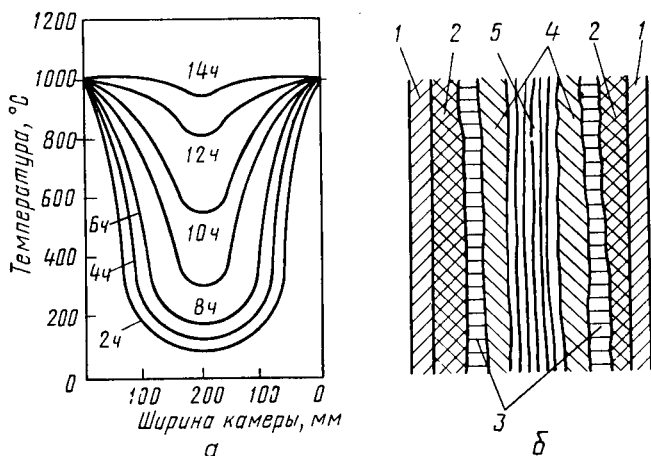


Рис. 9.16. Изохроны распределения температуры по ширине камеры с шихтой (а) и разрез камеры с шихтой (б):

1 — стенки камеры; 2 — кокс; 3 — полукокс; 4 — уголь в пластическом состоянии; 5 — неизменная шихта

(приспособление для разравнивания шихты), сложностью равномерного распределения газов в обогревательном простенке. Длина камеры примерно 14 м. Высота камеры выбирается такой, чтобы обеспечить ее равномерный обогрев. С этой точки зрения удовлетворительные результаты получаются при высоте камеры около 4,3 м. Так как коксовая камера представляет собой реактор периодического действия, то температура угольной загрузки изменяется во времени. В связи с этим разность температур между греющим газом в обогревательном канале t_k и угольной шихты t_y также изменяется во времени: $\Delta t = t_k - t_y$. Сразу после загрузки камеры шихтой t_y мало, следовательно, значение Δt велико и поэтому в единицу времени в холодную шихту поступает большое количество теплоты и уголь у стенок камеры начинает коксоваться. Однако средние слои шихты остаются холодными. По мере увеличения t_y уменьшается количество теплоты, передаваемого в единицу времени, но постепенно повышается температура по сечению камеры. На рис. 9.16, а показаны изохроны (линии постоянного времени) распределения температур по ширине загрузки камеры. Если рассматривать состояние материала в камере во время периода коксования, то видно (рис. 9.16, б), что у стенок находится слой образовавшегося кокса; далее по мере снижения температуры от стенок к оси камеры располагаются слой полукокса, затем угля, находящегося в пластическом состоянии и, наконец, в центре камеры неизменная шихта. С течением времени температура по сечению выравнивается, слой кокса перемещается к оси камеры и постепенно угольная загрузка прококсовывается. Таким образом,

благодаря изменению Δt во времени количество теплоты, передаваемой от греющего газа к углю, значительно изменяется в течение периода коксования, и это необходимо учитывать при определении продолжительности коксования. Если рассматривать теплопередачу как передачу теплоты через плиту, то этот процесс в упрощенном виде описывается уравнением

$$\tau = b^2 t_y / (4 a t_k), \quad (9.6)$$

где τ — продолжительность коксования, ч; b — ширина камеры, м; t_y — температура угольной загрузки, °С, a — коэффициент температуропроводности, м²/ч; t_k — температура в обогревательном канале, °С. Если принять по данным практики $b = 0,4$ м, $t_y = 1100^\circ\text{C}$; $t_k = 1400^\circ\text{C}$; $a = 0,0024$ м²/ч, то согласно формуле (9.6)

$$\tau = 0,4^2 \cdot 1100 / (4 \cdot 0,0024 \cdot 1400) = 13 \text{ ч.}$$

Эта цифра согласуется с рис. 9.16, а, согласно которому время, необходимое для завершения коксования, составляет 13—14 ч. Температуру продуктов сгорания отопительного газа можно определить по формуле

$$t_k = \frac{Q_r + Q_\phi - Q_{\text{дис}} - Q_{0.с}}{\bar{c}_p}, \quad (9.7)$$

где Q_r — теплота сгорания газа, кДж/м³; Q_ϕ — теплота, внесенная с газом и воздухом, кДж/м³; $Q_{\text{дис}}$ — теплота, затраченная на диссоциацию продуктов горения, кДж/м³; $Q_{0.с}$ — потери теплоты в окружающую среду, кДж/м³; $\bar{c}_p$ — средняя теплоемкость продуктов горения кДж/(м³·К); t_k — не должна превышать 1450°С во избежание разрушения стенок камеры от перегрева.

Одним из показателей, характеризующих работу коксовой печи, служит ее тепловой КПД, который можно оценить по упрощенному тепловому балансу коксовой печи (табл. 9.5).

$$\eta_t = \frac{Q - (Q_4 + Q_5)}{Q}, \quad (9.8)$$

где Q — общее количество теплоты, внесенное в камеру ($Q = Q_1 + Q_2$).

Т а б л и ц а 9.5. Упрощенный тепловой баланс коксовой печи

Приход теплоты	Расход теплоты
1. Теплота сгорания отопительного газа Q_1	1. Теплота, переданная в камеру, Q_3
2. Теплота, вносимая с воздухом, газом и шихтой, Q_2	2. Теплота, уносимая с продуктами горения, Q_4
	3. Потеря теплоты в окружающее пространство Q_5

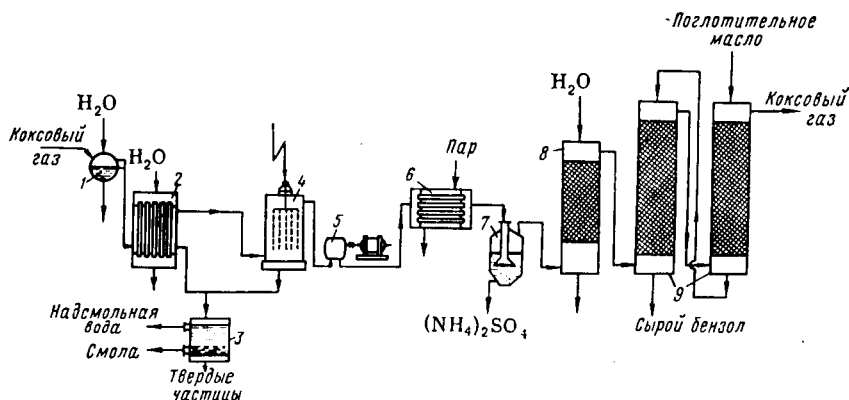


Рис. 9.17. Схема переработки прямого коксового газа:

1 — газосборник; 2, 8 — холодильник; 3 — сборник; 4 — электрофилтр; 5 — эксгаустер; 6 — подогреватель; 7 — сатуратор; 9 — скрубберы с насадкой

Удельный расход теплоты на коксование q (кДж/кг) можно определить по формуле

$$q = V_r Q_1 / G, \quad (9.9)$$

где V_r — расход отопительного газа, $\text{м}^3/\text{ч}$; G — количество угля, подвергнутое коксованию, $\text{кг}/\text{ч}$.

Ведутся работы по освоению производства формованного кокса методом непрерывного коксования на базе газовых и слабоспекающихся углей. Внедрение этого метода позволит использовать все преимущества непрерывных процессов и расширит сырьевую базу коксования.

Переработка коксового газа, непрерывно отводимого из коксовых печей, осуществляется по примерной схеме, показанной на рис. 9.17. Газ, имеющий температуру около 800°C , попадает в газосборник и охлаждается там до $70\text{--}90^\circ\text{C}$ интенсивным орошением газосборника холодной надсмольной водой. Смесь газов, паров, воды и сконденсировавшейся смолы отводят в сепараторы на разделение по плотности. Смолу направляют в сборники, а часть надсмольной воды охлаждают и направляют на орошение газосборника. Остальная надсмольная вода поступает на переработку, состоящую в выделении из нее аммиака и фенолов отгонкой с водяным паром. Газ проходит холодильники, где охлаждается до 30°C , и электрофилтры для отделения смоляного тумана. В газосборнике и в холодильниках при конденсации водяных паров содержащиеся в газе аммиак и фенол частично растворяются. Аммиак, оставшийся в газе после полного отделения смолы, перерабатывают в минеральное удобрение — сульфат аммония взаимодействием с серной кислотой. Для этого газ, предварительно подогретый в теплообменнике (для ускорения процесса), барботируют в сатура-

торах через слой серной кислоты концентрацией 75% H_2SO_4 . Для выделения бензольных углеводородов газ сначала охлаждают водой в холодильниках непосредственного смешения; охлаждение сопровождается удалением брызг серной кислоты и отделением твердого нафталина. Охлажденный газ промывают в башнях с насадкой соляровым или каменноугольным маслом, в результате чего происходит физическая абсорбция бензольных углеводородов. Раствор бензола в поглотительном масле подвергают дистилляции, в результате чего он разделяется на сырой бензол и регенерированное поглотительное масло.

Обратный коксовый газ, очищенный от сероводорода и других сернистых соединений, применяют чаще всего как отопительный для обогрева коксовых и металлургических печей. Более целесообразно и экономично разделение коксового газа на фракции — этиленовую, метановую, оксида углерода и водородную с использованием этих ценных веществ как химического сырья. Разделение газа проводят после удаления из него CO_2 (промывкой едким натром под давлением) методом глубокого охлаждения, т. е. путем последовательного, противоточного охлаждения газа, конденсации и испарения фракций с утилизацией холода и промывкой фракций жидким азотом.

Полукоксование. Низкотемпературный пиролиз низкосортного твердого топлива (каменные и бурые угли, сланцы) при нагревании до конечной температуры 500—550°C без доступа воздуха в печах с внешним или внутренним обогревом называется полукоксованием. Продукты полукоксования именуют первичными в отличие от вторичных продуктов процесса коксования. Назначение полукоксования — получение искусственного жидкого и газообразного топлива, транспортабельного и более ценного, чем исходное топливо, а также сырья для химической промышленности.

Непосредственные продукты полукоксования — это полукокс, смола и газ (табл. 9.6). Выход их зависит от вида исходного топлива. В таблице представлены выход и состав продуктов полукоксования для некоторых видов сырья.

Полукокс — слабо спекшийся хрупкий продукт, содержащий до 10% летучих веществ, обладающий высокой реакционной способностью и большой зольностью. Применяется как местное энергетическое топливо и как составляющая шихты для коксования.

Газ полукоксования после очистки, разделения и конверсии с водяным паром можно использовать для синтеза метанола, аммиака и других синтетических продуктов. Он является также беззольным и бездымным топливом с высокой теплотой сгорания.

Смола, в особенности сланцевая, служит источником получения моторных топлив, растворителей и самых разнообразных органических мономеров, выделяемых прямойгонкой смолы, а также

Т а б л и ц а 9.6. Примерные характеристики продуктов полукоксования твердого топлива

Показатель	Исходное топливо			
	бурый уголь (Украина)	бурый уголь (Канско-Ачинский)	каменный уголь (Черемховский)	сланцы (Эстонские)
1. Выход продуктов полукоксования, масс. доли в %:				
Полукокс	54,6	62,0	73,8	66,6
Смола	17,1	8,4	10,0	22,7
Газ	19,0	24,0	6,4	8,3
Вода пирогенетическая	9,3	5,6	9,7	2,4
2. Фракционный состав смолы, масс. доли в %:				
Пределные углеводороды	26,6	—	3,0	4,0
Нейтральные масла	58,9	—	47,5	79,6
Карбоновые кислоты	1,4	—	1,1	1,1
Фенолы	9,0	—	19,5	6,3
Пиридиновые основания	—	—	2,7	—
Продукты с повышенной молекулярной массой	1,8	—	18,0	9,2
3. Состав газа, об. доли в %:				
CO ₂	42,4	25,9	12,5	21,6
C _m H _n	7,8	2,1	7,6	18,2
CO	11,5	13,0	7,6	11,3
H ₂	14,8	33,6	18,0	19,0
C _n H _{2n+2}	18,6	22,9	50,0	35,0
N ₂	4,9	2,5	4,3	4,9
4. Выход газа, м ³ /т топлива	165,0	254,0	78,0	42,1
5. Теплота сгорания газа, МДж/м ³	15,5	16,5	27,2	32,2

получаемых ее деструктивной переработкой, т. е. различными видами крекинга.

В долгодлний период максимального применения нефти и природного газа как энергетического топлива и химического сырья полукоксование не развивалось, так как его продукты не могли по стоимости конкурировать с нефтью. Сейчас, когда ведутся поиски источников энергии, альтернативных нефти и природному газу, полукоксование вновь может приобрести большое значение, особенно в энерготехнологических установках, где комбинируется выработка технологического сырья с сжиганием топлива. Установки полукоксования, объединенные с электростанциями или промышленными котельными, могут выдавать полукокс для сжигания в топках и вырабатывать на базе газа и смолы полукоксования газообразное и жидкое топливо, а также химическое сырье. Полукоксование имеет перспективы развития прежде всего на базе деше-

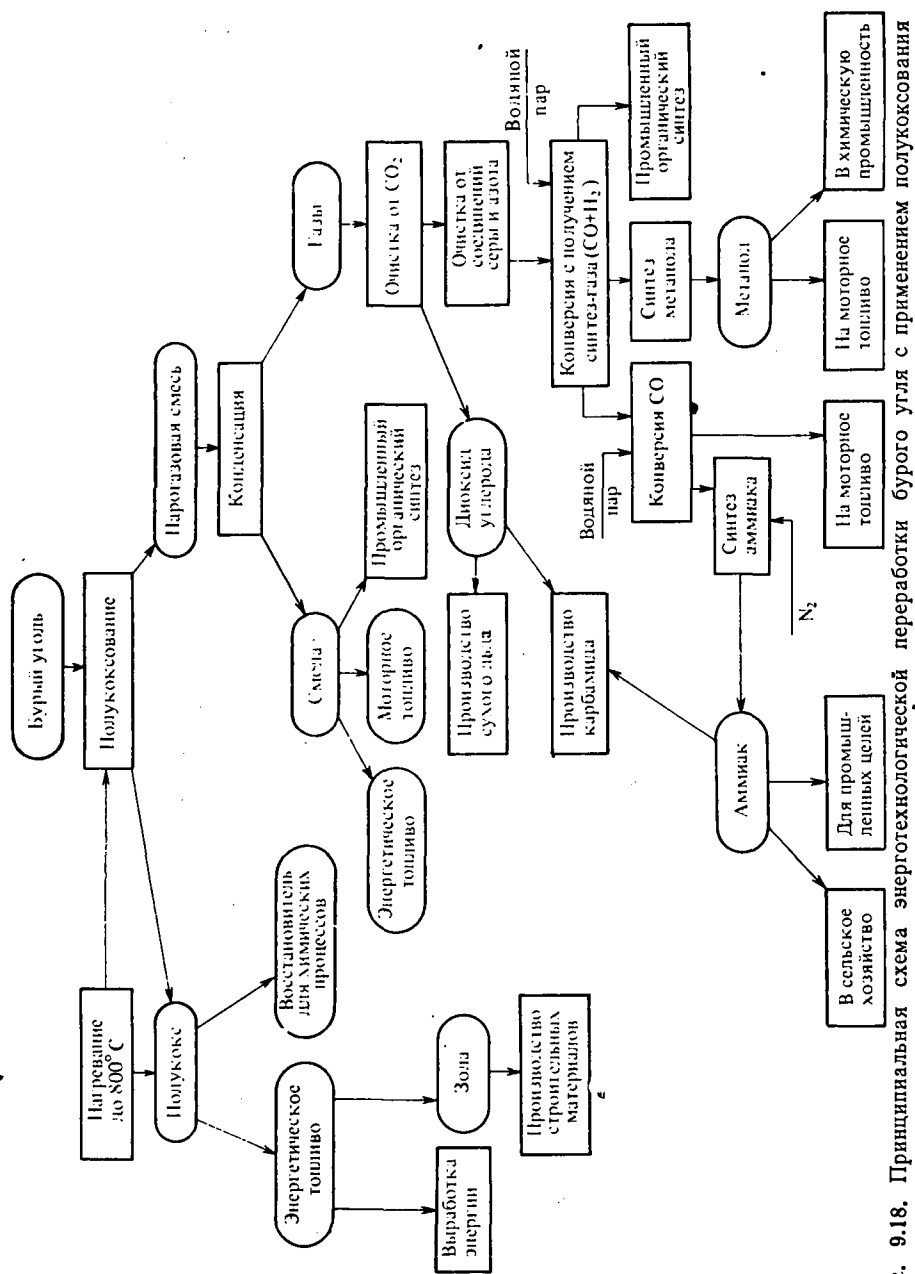


Рис. 9.18. Принципиальная схема энерготехнологической переработки бурого угля с применением полукоксования

вых низкосортных углей, например восточных районов СССР — Экибастузского и Канско-Ачинского месторождений.

Примером переработки топлива с полным комплексным его использованием может служить полукоксование прибалтийских сланцев. Этот процесс дает высококачественное энергетическое топливо — газообразное и жидкое моторное и наряду с этим растворители, пропиточные эпоксидные смолы, мягчители для резиновых смесей и многочисленные индивидуальные химические соединения.

Реакторы полукоксования — это печи прямого нагрева с твердым теплоносителем либо с использованием в качестве теплоносителя газа или водяного пара. Наиболее эффективно применение твердого теплоносителя — кокса или полукокса, нагретого до 700—800°C. Преимущества этого метода — высокая интенсивность теплообмена и отсутствие разбавления получаемой парогазовой смеси, которое происходит при контакте с газообразными теплоносителями.

Существует ряд вариантов энерготехнологического использования твердого топлива при полукоксовании с газообразным или твердым теплоносителем. На рис. 9.18 представлена принципиальная схема полукоксования бурого угля с твердым теплоносителем (полукоксом) с последующей переработкой продуктов полукоксования в моторное и энергетическое топливо, а также в химические полупродукты и продукты — синтез-газ ($m\text{CO} + n\text{H}_2$), аммиак, метанол, карбамид, водород, твердый диоксид углерода (сухой лед) и др.

Газификация. Газификация твердого топлива приобретает значение как источник искусственного газообразного топлива и химического сырья — синтез-газа, восстановительного газа, водорода. Разрабатывают новые, более эффективные методы газификации дещепого топлива под давлением с использованием отработанной теплоты АЭС.

Газификация — гетерогенный некаталитический процесс, состоящий из стадий диффузии, массопередачи и химических реакций, определяемых видом дутья*.

Воздушное дутье



Паровое дутье



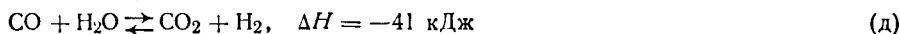
* При теоретическом анализе процессов газификации рассматривают взаимодействие чистого углерода с газифицирующими агентами. Фактически в твердом топливе содержатся углеводороды и происходят реакции их взаимодействия с дутьем.

Таблица 9.7. Примерный состав генераторных газов

Дутье	Генераторный газ	Состав газа, об. доли в %					Теплота сгорания газа, кДж/м³
		CO	H₂	CO₂	CH₄	N₂	
Воздух	Воздушный	30	5,0	4,0	1,0	60	4 950
Водяной пар	Водяной	36	50	8,0	—	6,0	10 000
Воздух + водяной пар	Смешанный (генераторный)	30	16	4,0	2,0	48	6 300
Водяной пар + кислород*	Парокислородный	66	31	1,0	1,0	1,0	9 850

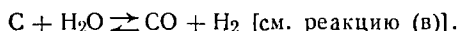
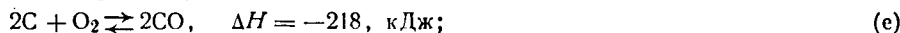
* Данные приведены для газификации каменноугольного полукокса под давлением.

В генераторе водяного газа происходит также вторичная обратимая реакция:

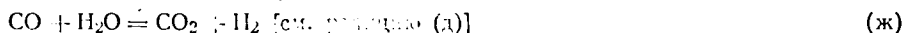


равновесие которой определяется температурой. Реакции получения водяного газа эндотермичны и требуют постоянного снабжения теплотой.

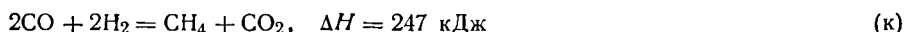
Паровоздушное или парокислородное дутье



При парокислородном дутье содержание ценных компонентов H₂ и CO в генераторном газе максимально (табл. 9.7). При газификации кроме основных, первичных реакций идут побочные, вторичные. Наиболее существенные побочные реакции:



При газификации под давлением образуется значительное количество метана в результате вторичных реакций, идущих с уменьшением объема:



Газификации могут быть подвергнуты любые виды твердого топлива — торф, низкосортные угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др. При газификации, проводимой в реакторах, называемых газогенераторами, органическая масса топлива превращается в генераторные газы. Твердый остаток газификации (шлак) представляет собой минеральную часть топлива, т. е. золу. В зависимости от назначения генераторного газа применяют раз-

личные виды дутья и получают газ заданного состава (табл. 9.7).

Из табл. 9.7 видно, что в составе генераторных газов основные ценные компоненты — это оксид углерода и водород — сырье для химических синтезов и газообразное топливо. Наибольшее содержание синтез-газа ($m\text{CO} + n\text{H}_2$) в водяном и парокислородном газах.

Равновесие большинства реакций при газификации твердого топлива, в частности эндотермических реакций образования синтез-газа в условиях работы газогенераторов (90—1100°C, 10 МПа), смещено в сторону конечных продуктов. Поэтому режим газификации определяется в основном кинетикой диффузионных и химических стадий. При температурах выше 1000°C скорость первичных реакций газификации велика и ориентировочно можно считать, что процесс идет в диффузионной области. При более строгом подходе следует учитывать химическую кинетику, так как скорость реакций газификации различна.

Скорость восстановления CO_2 в CO [см. реакцию (3)] выражается уравнением

$$u = \frac{dc_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 c_{\text{CO}_2} S_{\text{уд}}}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\text{CO}_2}}, \quad (9.10)$$

где c_{CO_2} — концентрация CO_2 на поверхности углерода; $S_{\text{уд}}$ — реагирующая поверхность углерода в единице объема топлива; k_1 — константа скорости образования поверхностного соединения; k_2 — константа скорости распада поверхностного соединения с образованием CO .

Скорость взаимодействия углерода с водяным паром может быть выражена формулой, аналогичной (9.10):

$$u = -\frac{dG_c}{d\tau} = \frac{k_1 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K p_{\text{H}_2}}, \quad (9.11)$$

где $\frac{dG_c}{d\tau}$ — скорость процесса, выраженная в единицах массы углерода, реагирующей в единицу времени; k_1 — константа скорости реакции (в); K — константа равновесия адсорбции — десорбции водорода.

Из уравнения (9.11) следует, что реакция (в) имеет дробный порядок и ее скорость тормозится десорбцией водорода с поверхности угля. Таким образом, можно полагать, что процесс газификации идет в переходной области, поэтому для его интенсификации используют приемы, ускоряющие и химические реакции, и диффузионные стадии. Для ускорения химических реакций применяют высокие температуры (1000—1100°C) и повышенное давление (до 10 МПа), увеличивающее концентрацию газообразных веществ в реакционном объеме. Интенсификация диффузионных и

массообменных стадий достигается повышением скорости дутья и применением реакторов, обеспечивающих максимальное развитие поверхности контакта фаз и их перемешивание. Обладают максимальной интенсивностью и наиболее перспективны газогенераторы с кипящим слоем мелких частиц топлива, позволяющие к тому же использовать дешевое, низкосортное топливо, например угольную и сланцевую мелочь.

Конструкция газогенератора с кипящим слоем аналогична печи кипящего слоя — печи КС (см. гл. 11). Наряду с газогенераторами КС применяют и газогенераторы с фильтрующим слоем кускового твердого топлива. Конструкция этих газогенераторов аналогична конструкции шахтных печей. Во всех процессах газификации дутье подается в нижнюю часть газогенератора, топливо загружается сверху, с решетки отводятся шлаки (зола) в расплавленном или твердом виде, а генераторные газы — из верхней части генератора. Реактор работает непрерывно.

Технологическая схема и режим газификации определяются назначением станции и заданным составом газа. Задачами новых процессов газификации могут быть: 1) газификация высокосернистого твердого топлива с горячей очисткой газа от сернистых соединений, как стадия сжигания топлива на теплоэлектростанциях (ТЭС); 2) получение химического сырья — водорода, восстановительных газов и синтез-газа; 3) получение газов — заменителей природного с высокой теплотой сгорания — около $35\,000\text{ кДж/м}^3$. Особенно перспективна газификация дешевого твердого топлива для газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и магистральных газопроводов. Использование генераторных газов может быть весьма разнообразно подобно применению летучих продуктов полукоксования, показанному на рис. 9.18.

Представляет интерес возрождение идеи Д. И. Менделеева о подземной бесшахтной газификации каменных углей, когда газификация протекает в подземном газогенераторе без извлечения топлива на поверхность, т. е. без трудоемких горных работ. Достоинство этого метода — также сохранение земельных участков от вскрытия. Метод заключается в том, что с поверхности земли к угольному пласту бурятся скважины, отстоящие друг от друга на расстоянии 25—30 м, после чего забои этих скважин соединяются каналом газификации по угольному пласту. Одни скважины предназначены для подвода дутья, а другие — для отвода образующихся газов. Таким образом, подземный газогенератор представляет собой систему дутьевых и газоотводящих скважин, соединенных реакционным каналом. Основной недостаток существующих способов подземной газификации на воздушном дутье — низкое содержание водорода и оксида углерода в полученном газе (H_2 — 12—16%, CO — 6—10%) и соответственно невысокая теплота сгорания: $3000\text{—}4000\text{ кДж/м}^3$. Такой газ целесообразно применять толь-

ко для энергетических целей сжиганием его на ТЭС, комбинируемых со станциями подземной газификации.

Гидрогенизация угля. Гидрогенизация — это метод прямого получения искусственного жидкого топлива — заменителя нефтепродуктов — из бурых и каменных углей, сланцев и других видов твердого топлива. Метод состоит в разрушении непрочных внутримолекулярных и межмолекулярных связей в органической массе угля гидрированием при высоком давлении водорода, высокой температуре, в присутствии катализаторов. Высокомолекулярные соединения органической массы угля в этих условиях превращаются в низкомолекулярные углеводороды. Под действием высокой температуры и давления происходит образование жидкой фазы, которая затем гидрируется: при этом происходит деструкция молекул и присоединение водорода. Помимо первичных реакций гидрирования в процессе деструктивной гидрогенизации происходит гидрирование соединений, содержащих серу, кислород и азот. В результате всех этих процессов возникает смесь легких углеводородов с минимальным содержанием S, O и N, удаляемых в виде H_2S , H_2O и NH_3 .

Диапазон применяемых температур и давлений составляет 380—550°C и 20—70 МПа. В качестве катализаторов применяют композиции на основе MoS_3 , железа, хрома и других металлов с различными активаторами. Изменением технологических параметров (T , p , τ) и подбором катализаторов процесс гидрогенизации можно направить в сторону получения заданных конечных продуктов. Для получения жидкого моторного топлива гидрогенизацию ранее вели в несколько стадий: сначала проводили жидкофазную гидрогенизацию в реакторе высокого давления при 380—400°C, пропуская через реактор пульпу исходного топлива с катализатором, распределенным в жидком продукте гидрогенизации, и водород. При жидкофазной гидрогенизации образуется широкая фракция среднего масла, которую после удаления фенольной фракции вновь подвергают гидрированию в паровой фазе при 400—500°C и 30—60 МПа в реакторе с потоком взвеси катализатора. Конечные продукты гидрогенизации — это бензин и энергетический газ, содержащий легкие углеводороды.

Производство жидкого топлива с двухстадийной гидрогенизацией, применением высоких давлений, с большим расходом водорода и без использования побочных продуктов и отходов имеет низкие экономические показатели. При разработке новых процессов производства жидкого топлива гидрогенизацией углей по циклической технологической схеме ставятся задачи снижения расхода водорода, максимального использования всех компонентов исходного сырья, применения высокоактивных катализаторов, позволяющих снизить давление и температуру гидрогенизации и др.

Гидрогенизацию можно вести также с целью получения газа с высокой теплотой сгорания — аналога природного газа. Этот про-

цесс, называемый гидрогазификацией угля, реализуется в условиях, соответствующих максимальному превращению органической части твердого топлива в легкие газообразные углеводороды — при высокой температуре 500—750°C, давлении водорода 3,5—5 МПа, в присутствии катализаторов, способствующих образованию метана. Часть полученного метана путем конверсии с водяным паром перерабатывают в синтез-газ и водород; водород используется в самом процессе гидрогазификации. Остальной газ служит высококачественным горючим или химическим сырьем. В процессе конверсии метана предусмотрено использование отбросной теплоты атомного реактора с температурой теплоносителя около 950°C.

9.7. СПОСОБЫ КРУПНОМАСШТАБНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

По мнению многих советских и зарубежных ученых, наиболее перспективным и универсальным энергоносителем и топливом будущего может служить водород. Неоспоримым преимуществом водорода перед другими видами топлива служит то, что: 1) сырьем для производства водорода является вода и, следовательно, его ресурсы практически неограничены и возобновляемы, так как при горении водород снова превращается в воду; 2) водород — идеальное горючее с экологической точки зрения; единственным продуктом его сжигания является вода *; 3) водород — уникальное сырье химической промышленности, металлургии, нефтепереработки, в том числе для таких крупнотоннажных производств, как синтез аммиака и метанола, для которых водород — основной исходный реагент; 4) молекулярный водород обладает высокой теплотой сгорания, равной 125,5 МДж/кг, почти в 4 раза большей, чем углерод (32,8 МДж/кг); 1 кг водорода содержит также в 3 раза больше энергии, чем 1 кг высококачественного бензина (40,3 МДж/кг); 5) водород можно транспортировать на любое расстояние, используя существующую систему газопроводов; при этом благодаря низкой плотности и вязкости водорода можно повысить объем транспортируемого газа в тех же газопроводах; 6) водород можно хранить в сжиженном виде либо аккумулировать в виде гидридов; 7) применение водорода в существующих авиационных и автомобильных двигателях не требует их существенного изменения. То же относится к применению водорода в бытовых отопительных установках и приборах.

Однако производство водорода существующими методами обходится дорого и его применение в качестве транспортного и энер-

* При высокотемпературном сжигании в продуктах горения водорода присутствуют оксиды азота. Их образования можно избежать, применяя соответствующий режим горения.

гетического топлива пока не экономично. Поэтому разрабатывают принципиально новые способы крупномасштабного производства водорода.

При широком применении водорода как энергоносителя и топлива могут возникнуть осложнения, а именно: 1) плотность водорода в 8 раз меньше плотности природного газа и поэтому его объемная теплоемкость в 3,3 раза ниже. Это основное препятствие для применения чистого водорода в транспортных двигателях. В существующих гидридах доля водорода пока не более 2% от массы гидрида. Разрабатывают гидриды с повышенным содержанием водорода, а также приемы транспортировки, хранения и применения жидкого водорода в автомобильных, авиационных и ракетных двигателях; 2) температура сжижения водорода при атмосферном давлении (-253°C) ниже, чем природного газа (метан -165°C). При хранении в жидком виде может происходить значительная утечка водорода. Но испарение жидкого водорода можно резко снизить, применяя многослойную изоляцию стенохранилищ и трубопроводов.

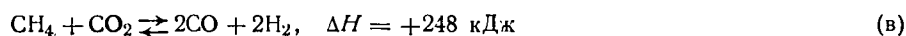
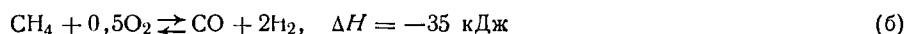
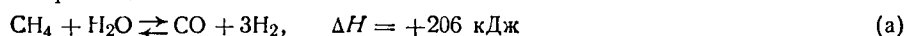
Поскольку стоимость водорода пока много выше, чем нефтепродуктов, его внедрение взамен нефтепродуктов начато с добавок к автомобильному топливу. Установлено, что добавка водорода в количестве 5—10% к основному топливу в значительной мере снижает вредные выбросы автотранспорта, одновременно повышая экономичность и устойчивость работы двигателей; экономия горючего достигает 40%. Сейчас во многих странах предусмотрены добавки водорода и метанола в автомобильный бензин для снижения потребления нефтепродуктов и токсичности выбросов. Метанол — одно из производных водорода — получают из синтез-газа (см. гл. 14).

В химической промышленности водород давно используется и следует лишь расширение масштабов его применения. Сейчас водород широко применяют для получения азотоводородной смеси (синтез аммиака), для процессов ароматизации, риформинга, гидрокрекинга, гидрирования нефтепродуктов, гидрогенезации и гидрогазификации углей и ряда других восстановительных процессов в промышленности.

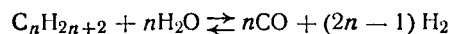
В настоящее время основные промышленные способы производства водорода следующие: 1) конверсия метана природного газа с последующей конверсией полученного оксида углерода (CO); 2) конверсия CO водяного или смешанного генераторного газа газификации твердого топлива; 3) конверсия газа полукоксования бурых углей; 4) разделение коксового газа путем последовательной конденсации всех компонентов, кроме водорода; 5) электролиз воды или водных растворов хлорида натрия.

Методы конверсии летучих продуктов полукоксования и генераторных газов аналогичны методу конверсии метана природного газа, который рассмотрен ниже.

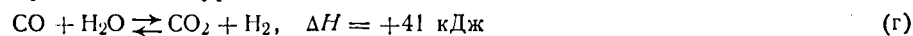
Каталитическая конверсия метана природного газа с водяным паром служит ведущим методом производства водорода. Первичный продукт конверсии метана — это синтез-газ $m\text{CO} + n\text{H}_2$, который кроме производства водорода используется для получения метанола, высших спиртов, синтетического бензина, синтетической олифы, моющих средств и др. Конверсию метана с водяным паром предполагается применять также для получения восстановительных газов (того же состава, что и синтез-газ) с целью прямого восстановления железа из руд. Сущность метода конверсии заключается в окислении метана и его гомологов водяным паром, кислородом или диоксидом углерода по реакциям:



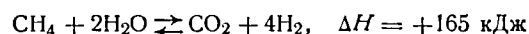
Реакции гомологов метана протекают аналогично, например:



Вторичная реакция конверсии оксида углерода с водяным паром протекает по уравнению



Суммарно конверсия метана с водяным паром происходит с поглощением теплоты:



В промышленности применяют каталитическую конверсию метана при атмосферном или повышенном давлении, некаталитическую высокотемпературную конверсию и термоокислительный пиролиз метана. Применение катализаторов увеличивает скорость процесса и позволяет понизить его температуру, поэтому доминирует каталитическая конверсия метана.

Таблица 9.8. Равновесный состав парогазовой смеси при конверсии метана парами воды при атмосферном давлении

Температура, °С	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, об. доли в %				Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, об. доли в %				
	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO ₂
600	15,8	47,0	18,6	18,6	6,95	53,28	8,25	23,42	8,10
700	21,5	64,5	7,0	7,0	13,37	62,76	1,61	16,59	5,67
800	23,8	71,6	2,3	2,3	15,67	63,93	0,17	16,00	4,23
900	24,6	73,8	0,8	0,8	16,59	63,36	0,02	16,63	3,40

Таблица 9.9. Зависимость равновесного остаточного содержания метана от давления и температуры, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$

Давление, Па	Необходимая температура процесса, °С, при содержании метана в равновесной смеси, об. доли в %				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
$1 \cdot 10^5$	—	700	—	—	800
$1 \cdot 10^6$	800	870	910	950	~1000
$2 \cdot 10^6$	870	950	1000	1030	1100
$4 \cdot 10^6$	940	1020	1080	1130	1200

Равновесная степень превращения и остаточное содержание метана в газовой смеси зависят от температуры, давления и соотношения исходных реагентов пар : газ (табл. 9.8, 9.9). При 800—1000°С значения констант равновесия реакций (а) и (б) составляют $1,4 \cdot 10^4$ и $1,6 \cdot 10^{11}$ соответственно и остаточное содержание метана мало. Но скорость достижения равновесия без катализатора при этих температурах еще невелика. Для каталитической конверсии метана применяют никелевый катализатор на носителе — оксиде алюминия, на котором равновесие быстро достигается при 800°С и высоких объемных скоростях парогазовой смеси. Несмотря на то что с увеличением давления содержание метана в равновесном газе повышается (табл. 9.9), конверсию метана проводят обычно под давлением, чтобы повысить скорость реакции, уменьшить объем аппаратуры и газопроводов. При этом используется естественное давление природного газа, с которым он подается на завод (1—4 МПа). Скорость конверсии метана с водяным паром на никелевом катализаторе можно определить по уравнению

$$u = \frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{10 p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9.12)$$

При повышенном давлении

$$u = \frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (9.13)$$

где k — константа скорости конверсии, с^{-1} ; τ — время конверсии, с; p_{CH_4} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} — парциальные давления метана, водяного пара и водорода.

Продуктом конверсии метана и его гомологов является синтез-газ, содержащий 10—15% СО (по объему); для получения водорода или азотоводородной смеси требуется дополнительная операция конверсии оксида углерода.

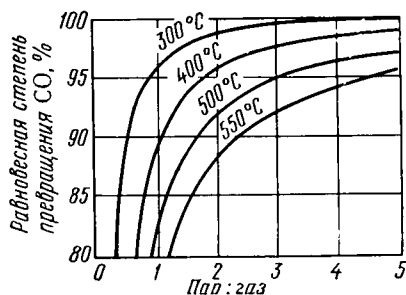


Рис. 9.19. Зависимость равновесной степени превращения оксида углерода (CO) от соотношения объемов пар: газ и температуры

смеси повышает равновесный выход водорода (рис. 9.19).

Скорость конверсии CO при повышенном давлении определяют по уравнению

$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CO}} - p_{\text{CO}}^*}{P_{\text{H}_2}} \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9.14)$$

где p_{CO}^* — равновесное парциальное давление CO.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется по уравнению

$$k = 4,92 \cdot 10^4 e^{-775000/RT}, \quad (9.15)$$

где 775 000 Дж/моль — энергия активации.

Для конверсии оксида углерода применяют железохромовый и цинкхромомедный катализаторы. Железохромовый, промотированный оксидами алюминия, калия и кальция, представляет собой высокотемпературный катализатор, обеспечивающий достаточную скорость конверсии CO только при 450—500°C, когда в конвертированном газе остается не менее 2—4% непревращенного CO. На этом катализаторе проводится первая ступень конверсии. Вторая ступень конверсии осуществляется на низкотемпературном цинкхромомедном катализаторе до остаточного содержания CO — 0,2—0,4%. Низкотемпературный катализатор несколько более чувствителен к серосодержащим соединениям, чем железохромовый. Теплота реакции используется после первой ступени конверсии для выработки пара в котле-утилизаторе, в результате чего перед второй ступенью катализа температура газа понижается. Конвертированный газ направляется на очистку от CO₂, непревращенного CO и серосодержащих соединений. После удаления примесей газ представляет собой водород (если конверсия метана проводилась в отсутствие воздуха) либо азотоводородную смесь для синтеза аммиака.

На рис. 9.20 приведена принципиальная технологическая схема двухступенчатой конверсии метана природного газа. Природный газ под давлением около 4 МПа проходит подогреватель и очистку от серосодержащих соединений каталитическим гидрированием их в сероводород с последующей адсорбцией H_2S . Очищенный природный газ смешивают с водяным паром в соотношении пар : газ = 3,7 : 1, подогревают в теплообменнике ~ до $380^\circ C$ и подают на первую ступень конверсии в трубчатый каталитический реактор; конверсия метана с водяным паром по реакции (а) происходит при $800-850^\circ C$ в трубках с никелевым катализатором, обогреваемых газами, которые образуются при сжигании части природного газа в топке реактора.

После первой ступени конверсии газ, содержащий 9—10% CH_4 , смешивают с воздухом и подают на вторую ступень — парокислородную в каталитический реактор шахтного типа. Соотношение пар : газ на второй ступени конверсии составляет 0,8 : 1, температура $900-1000^\circ C$ поддерживается за счет теплоты экзотермической реакции (б). Теплота конвертированного газа, выходящего из шахтного реактора, используется в котле-утилизаторе, где вырабатывается пар высоких параметров (10 МПа, $480^\circ C$). Для получения азотоводородной смеси синтез-газ, полученный при конверсии метана, передается на двухступенчатую конверсию оксида углерода [см. реакцию (г)] сперва в реактор-конвертор с железо-

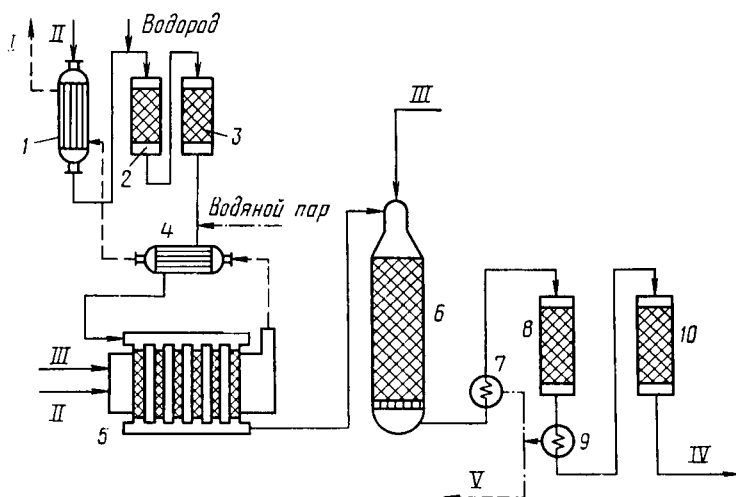


Рис. 9.20. Энерготехнологическая схема конверсии метана природного газа:

1 — подогреватель природного газа; 2 — реактор гидрирования сернистых соединений; 3 — адсорбер сероводорода; 4 — теплообменник; 5 — трубчатый реактор — конвертор метана; 6 — шахтный реактор — конвертор метана; 7, 9 — котел-утилизатор; 8 — реактор-конвертор CO I ступени; 10 — реактор-конвертор CO II ступени; I — отходящий дымовой газ; II — природный газ; III — воздух; IV — конвертированный газ; V — водяной пар к паровым турбинам и потребителю

хромовым катализатором, затем в котел-утилизатор и далее в конвертор с низкотемпературным цинкхромомедным катализатором. Конвертированный газ подвергают очистке от CO_2 , CO и O_2 . В последнее время разработаны варианты включения ядерного реактора в схему конверсии метана для снабжения теплотой реакцию (а), протекающей в трубчатом каталитическом реакторе, взамен сжигания природного газа. С этой целью в межтрубное пространство реактора направляют теплоноситель (гелий), нагретый в ядерном реакторе до $\sim 900^\circ\text{C}$. Теплота гелия, выходящего из трубчатого реактора при $\sim 700^\circ\text{C}$, используется далее в газовых турбинах, а также для подогрева исходной парогазовой смеси до 500°C и для получения водяного пара.

Конверсия других углеводородных газов — полукоксования или газификации твердого топлива с целью получения водорода имеет те же теоретические основы и аналогичное аппаратное оформление.

Разделение коксового газа глубоким охлаждением служит методом получения водорода или азотоводородной смеси для синтеза аммиака. Попутно выделяют этиленовую и метановую фракции, а также фракцию оксида углерода. Эти побочные продукты являются ценным сырьем органического синтеза. Методом глубокого охлаждения можно перевести в жидкое состояние все компоненты коксового газа, кроме водорода. Это видно по значениям температур кипения $t_{\text{кип}}$ основных компонентов обратного коксового газа:

Компонент	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	C_nH_{2n}	CO_2
Содержание, об. доли в %	57—61	5,0	5,8	0,8	23—27	2—3	1,5—3
$t_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$ (при $P=0,1$ МПа)	—252,6	—195,7	—191,5	—183,0	—161,4	—104 и выше	—79,9

Перед низкотемпературным разделением коксовый газ подвергают глубокой очистке от высококипящих примесей (H_2O , C_6H_6 , H_2S , CO_2 , NO_x), которые при низких температурах кристаллизуются, блокируя поверхности теплообмена, а также могут образовывать взрывоопасные комплексы (NO_x). Разделение коксового газа осуществляется под давлением около 1,3 МПа путем последовательного, многоступенчатого охлаждения с использованием холода выделенных фракций. В результате разделения коксового газа можно получить водород с концентрацией до 97%.

Для перспективных планов широкого применения водорода в промышленных и энергетических целях планируется его крупномасштабное производство из воды — самого дешевого сырья, запасы которого неограниченны. Существующие и разрабатываемые методы производства водорода из воды делятся на три группы: 1) электролиз воды; 2) термохимические методы и 3) комбинированные термо- и электрохимические методы.

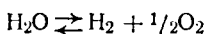
Электролиз — наиболее освоенный метод производства водорода из воды, в настоящее время он используется в небольших масштабах при наличии дешевой электроэнергии. Производство водорода электролизом воды, а также электролизом раствора NaCl (с одновременным получением хлора и гидроксида натрия) описано в гл. 13.

Термохимический метод получения водорода основан на разложении воды с помощью тепловой энергии, которую предполагается получать от атомных реакторов с гелиевым охлаждением, используя теплоту газового теплоносителя на выходе из реактора. Теоретическое количество теплоты Q_T , необходимое для термохимического разложения воды, определяется по термодинамическим соотношениям

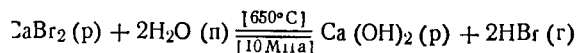
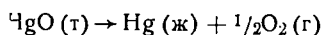
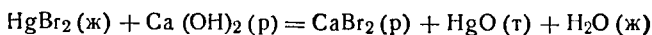
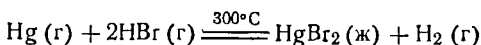
$$Q_T = E/\eta_K = \Delta G^\circ/\eta_K, \quad (9.16)$$

где E — эксергия теплоты, отбираемой от источника с температурой T_1 ; ΔG° — изменение свободной энергии при разложении воды; η_K — КПД цикла Карно, осуществляемого между верхней температурой T_1 и температурой окружающей среды T_2 .

Формула (9.16) аналогична электрохимическому соотношению (см. гл. 13). Непосредственное разложение воды по реакции



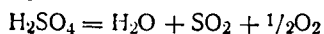
неосуществимо, так как при необходимой для этого высокой температуре (около 1000°C) константа равновесия реакции составляет всего $1,48 \cdot 10^{-6}$, что соответствует парциальному давлению H_2 и O_2 в реакционной смеси порядка 10^{-1} Па (10^{-6} атм). Реализация процесса возможна заменой реакции прямого разложения воды термохимическим циклом, состоящим из нескольких реакций, для каждой из которых значения константы равновесия были бы приемлемы для практики. Разработано и предложено множество термохимических циклов для разложения воды при температурах, доступных с точки зрения использования теплоты охлаждающих газов ядерных реакторов. В большинстве предложенных циклов промежуточные вещества имеют высокое сродство либо к водороду, либо к кислороду — это галогены, элементы VI группы (сера), металлы II группы (Mg, Ba, Ca) и переходные элементы с переменной степенью окисления (V, Fe). Ниже приведен один из примеров термохимического цикла реакций, ведущих к разложению воды на H_2 и O_2 :



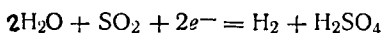
Весь термохимический процесс разложения воды представляет собой замкнутый цикл, так как все исходные реагенты отделяются от продуктов реакции и возвращаются в цикл, за исключением воды, расходуемой на образование H_2 и O_2 . Максимальная температура реакций не превышает 700°C и может быть обеспечена теплоносителем на выходе из атомного реактора на уровне $800\text{—}900^\circ\text{C}$.

В настоящее время ни один из предложенных термохимических циклов еще не реализован в промышленности и значение КПД циклов, а также расчеты затрат на получение водорода этим методом пока не определены.

Комбинированный метод производства водорода заключается в комбинировании термо- и электрохимических стадий процесса. Ожидаемые преимущества комбинированного метода состоят в том, что могут быть использованы достоинства каждого из рассмотренных способов: электрохимический хорошо освоен, имеет простое аппаратное оформление, а термохимический более экономичен, но мало освоен и включает стадии, трудные для промышленного осуществления. Примером может служить серно-кислотный комбинированный цикл получения водорода и кислорода из воды. Это двухступенчатый процесс: первая стадия (г)—термохимическая, т. е. эндотермическая реакция, осуществляемая при 900°C :



Вторая стадия (д)—низкотемпературный электрохимический процесс:



Реакция (д) может быть реализована только электролизом, так как ее константа равновесия и теоретический выход водорода чрезвычайно малы.

Источником энергии для комбинированной установки может служить атомный газовый реактор, снабжающий отбросной теплотой термохимическую стадию и электроэнергией электрохимическую стадию. Теоретическое напряжение U_T , требуемое для реакции (д), при 25°C меньше, чем для прямого электролиза воды, и составляет $0,17\text{ В}$ (для электролиза воды $U_{T(25^\circ\text{C})} = 1,23\text{ В}$). Расчетные затраты для комбинированной установки меньше, чем для электролиза воды. Суммарный КПД процесса должен составить около $35\text{—}37\%$. По мнению специалистов комбинирование термохимических и электрохимических стадий — наиболее перспективное направление крупномасштабного производства водорода из воды.

9.8. НАПРАВЛЕНИЯ ОХРАНЫ ПРИРОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Добыча, переработка, транспортировка и применение горючих ископаемых как топлива или как химического сырья связано с нанесением ущерба окружающей природной среде. На рис. 9.21 показана схема воздействия только энергетики на окружающую среду. Пути охраны атмосферы от загрязнения продуктами сгорания твердого и жидкого топлива: 1) развитие ядерной энергетики, не потребляющей кислорода; 2) замена твердого и жидкого топлива газообразным, при полном сгорании которого образуются только CO_2 и H_2O ; 3) добавки метанола (или этанола) и водорода к топливу для автомобильных и авиационных двигателей; 4) переход к водородной энергетике; при сгорании водорода образуется только H_2O ; 5) разработка энергетики на базе нетрадиционных, экологически безвредных источников энергии — солнечной энергии, энергии океанских волн, ветра и др.; 6) применение высокооктановых бензинов риформинга, платформинга, гидрокрекинга.

Тепловое загрязнение окружающей среды можно уменьшить широкой утилизацией теплоты водных, воздушных и газовых потоков ТЭС и АЭС в промышленности, а также для теплофикации зданий, теплиц и др. Радиоактивные отходы АЭС могут быть уменьшены при применении реакторов-размножителей на быстрых нейтронах и в конечном счете исключены при переходе ядерной энергетики на управляемый термоядерный синтез.

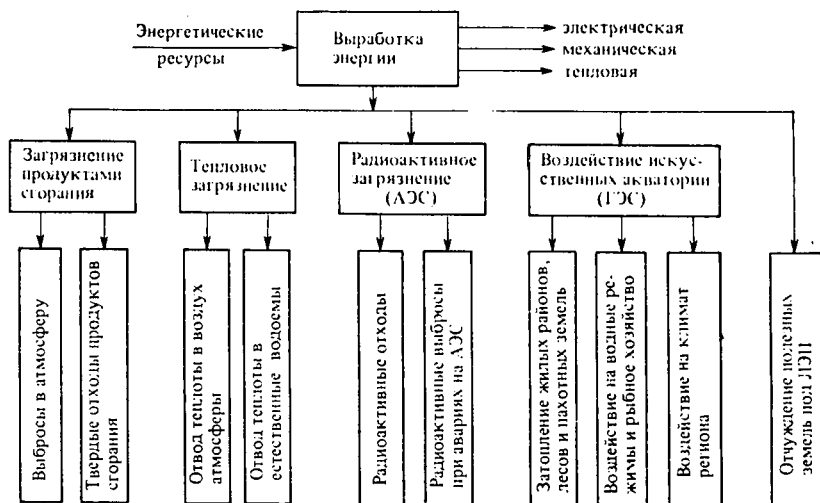


Рис. 9.21. Классификация воздействия энергетики на природную среду

Отчуждения земель под линии дальней и сверхдальней электропередачи (просеки) можно избежать разработкой и внедрением линий подземной кабельной электропередачи.

Вредное воздействие на природу оказывает добыча топливных ресурсов и их транспортировка. При наиболее экономичном открытом способе добычи твердого топлива обязательна рекультивация плодородного слоя почвы угледобывающими предприятиями. Применение транспортировки нефти, а также мелкодисперсного твердого топлива (полукокс) дальними трубопроводами не только более экономично, чем по железной дороге или по воде, но и наносит меньший вред природе.

Выше показано, что нефтеперерабатывающие предприятия дают большие количества токсичных отходов. Сейчас на заводах нефтеперерабатывающей промышленности совершенствуют системы очистных сооружений, в частности биологических, внедряют прогрессивные приемы очистки. Широко практикуется закачивание сточных вод нефтедобычи и нефтепереработки в нефтеносные пласты для поддержания пластового давления. Наиболее эффективно, однако, внедрение малоотходных и безотходных, бессточных процессов, снижающих водопотребление и выброс вредных веществ.

Перспективным направлением охраны природы является метод прямого восстановления железа из руд, минуя процессы коксования и доменного производства, сбрасывающие большие количества газообразных, жидких и твердых отходов. Развитие территориальных топливно-энергетических и газохимических комплексов переработки твердого топлива ведет к значительному снижению вредных воздействий на природу благодаря комплексному использованию сырья и энергии и замкнутым производственным циклам.

Глава 10

Технология связанного азота

Под связанным азотом понимают азот, находящийся в виде различных соединений — аммиака, азотной кислоты и ее солей, карбамида, аминов, аминокислот, белков и т. д.

Азот — один из четырех элементов, без которых невозможно существование живой клетки. По определению Энгельса, «жизнь есть способ существования белковых тел»*, и поэтому азот, неперменный составной элемент белка, с общеприродоохранной точки зрения более ценен, чем самые редкие из благородных металлов.

Пополнение запасов азота в почве в усвояемом растениями

* Энгельс Ф. Диалектика природы. — М.: Госполитиздат, 1955. С. 244.

виде, т. е. в виде минеральных азотных удобрений, составляет исключительно важную народнохозяйственную задачу, от решения которой во многом зависит благосостояние общества.

Соединения азота играют весьма значительную роль в промышленности. Производства красителей, некоторых пластических масс, химических волокон, взрывчатых веществ и порохов, медикаментов и других продуктов потребляют соединения азота. Источников связанного азота, имеющих промышленное значение, в природе крайне мало. В Чили и Южной Африке имеются крупные запасы натриевой селитры, истощающиеся в результате интенсивной добычи. Основным же практически неисчерпаемым источником азота служит атмосферный воздух, содержащий примерно 10^{18} т N_2 . Это количество во много раз превосходит потребности сельского хозяйства для восполнения потерь азота с урожаем различных сельскохозяйственных культур. Однако сами растения или почвенные микроорганизмы, за исключением некоторых бактерий, поселяющихся в корнях бобовых, не в состоянии усваивать непосредственно азот атмосферы.

10.1. МЕТОДЫ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Вследствие большой инертности азота долгое время не удавалось найти способы фиксации его. Лишь в начале XX в. были найдены три метода синтеза соединений из элементарного азота: дуговой, цианамидный и аммиачный.

Дуговой метод основан на соединении азота с кислородом при высокой температуре (в пламени электрической дуги). В основе этого метода лежит эндотермическая обратимая реакция взаимодействия азота и кислорода, протекающая без изменения газового объема:



Высокая инертность азота приводит к тому, что эта реакция с заметной скоростью начинает протекать лишь при очень высоких температурах (более 1500 К). При повышении температуры одновременно увеличивается и выход оксида азота (II). При температуре электрической дуги (а именно при этой температуре скорость синтеза становится приемлемой для практического применения) выход NO тем не менее достигает лишь нескольких процентов (рис. 10.1). Поэтому дуговой метод, являясь слишком энергоемким, не нашел большого практического применения.

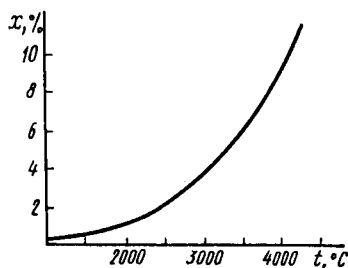
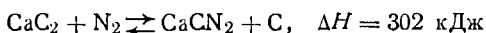


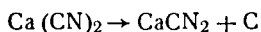
Рис. 10.1. Зависимость равновесного выхода оксида азота (II) от температуры

В настоящее время этот метод начинает возрождаться на основе применения плазменных процессов.

Цианамидный метод основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция при температуре около 1000°C взаимодействовать с азотом по уравнению



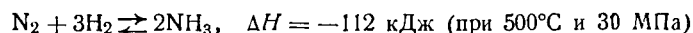
Образование цианамида кальция протекает через цианид, который разлагается по схеме



Процесс синтеза CaCN_2 любопытен тем, что он автокаталитичен — наличие цианамида кальция ускоряет процесс его получения и позволяет снизить температуру процесса. Примерно так же, как CaCN_2 , действуют CaF_2 и CaCl_2 .

Для азотирования карбида кальция применяют преимущественно периодические ретортные печи. Высокая энергоемкость процесса и общая отсталость производства привели к тому, что теперь доля выпуска связанного азота цианамидным методом весьма незначительна.

Аммиачный метод фиксации азота заключается в соединении азота и водорода с получением аммиака по уравнению реакции



Этот метод имеет экономическое и технологическое преимущество перед остальными способами связывания элементарного азота.

Первый завод по производству синтетического аммиака был построен в 1913 г., и за короткий период (15—20 лет) аммиачный метод практически полностью вытеснил все остальные способы.

Мировое производство синтетического аммиака постоянно увеличивается.

10.2. ТЕХНОЛОГИЯ АММИАКА

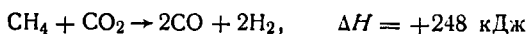
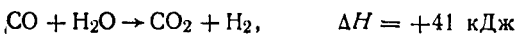
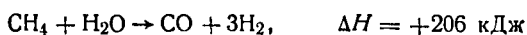
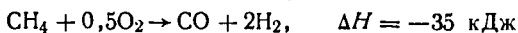
ХТС производства аммиака состоит из нескольких подсистем — получения азотоводородной смеси; ее очистки; собственно синтеза аммиака; отделения аммиака от непрореагировавшей азотоводородной смеси и т. п. Успешное функционирование каждой из подсистем и ХТС в целом зависит от многих факторов. Рассмотрим основные из них.

10.2.1. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

Азот для приготовления азотоводородной смеси получают методом сжижения воздуха с последующей ректификацией, осуществление которой возможно благодаря различной температуре кипения отдельных компонентов. Под атмосферным давлением азот кипит при $-195,8^{\circ}\text{C}$, кислород — при -183°C . Разница в $12,8^{\circ}\text{C}$ вполне достаточна, чтобы жидкий воздух разделить ректификацией на технически чистые азот и кислород.

Водород для синтеза аммиака может быть получен: 1) конверсией метана (или его газообразных гомологов) с водяным паром; 2) конверсией оксида углерода с водяным паром; 3) крекингом метана; 4) электролизом воды; 5) разделением коксового газа (см. гл. 9). Основное значение имеют методы конверсии метана и оксида углерода.

Полученные одним из указанных способов газы — азот и водород — смешиваются в определенном соотношении и подаются на синтез аммиака. Однако чаще всего процесс синтеза аммиака ведут не из азота и водорода, полученных отдельно, а из азотоводородной смеси, которую обычно готовят конверсией метана и оксида углерода с водяным паром и кислородом воздуха. Полученный таким способом газ носит название *синтез-газа* *. Синтез-газ, получаемый из углеводородного сырья, в настоящее время является основным источником получения аммиака и метанола. Производство синтез-газа может осуществляться разными способами, например высокотемпературной кислородной конверсией или каталитической парокислородной конверсией природного газа. При этом протекают следующие основные реакции

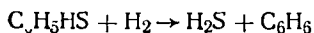
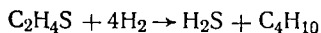
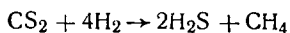
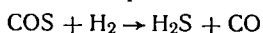


Конвертированный газ имеет следующий примерный состав (объемные доли, %): $\text{H}_2 \sim 62$; $\text{CO} \sim 0,5$; $\text{CO}_2 \sim 17$; $\text{N}_2 \sim 20$; $\text{CH}_4 \sim 0,3$.

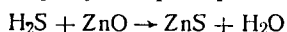
* Производство синтез-газа рассмотрено в гл. 9.

Катализаторы получения синтез-газа и синтеза аммиака отравляются некоторыми веществами, присутствующими в исходном сырье — сероводородом, органическими соединениями серы (COS , CS_2 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HS}$ и др.), а катализаторы синтеза аммиака еще и CO_2 , CO . Поэтому газы, идущие на производство синтез-газа, должны быть тщательно очищены от соединений серы, а синтез-газ необходимо полностью освободить от CO и CO_2 . Рассмотрим основные приемы очистки газов.

Очистка природного газа от сернистых соединений в современных высокопроизводительных агрегатах осуществляется в две стадии. Первой стадией является к а т а л и т и ч е с к о е г и д р и р о в а н и е сернистых соединений на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторах при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлении около 3 МПа. При этом происходит образование сероводорода:



На второй стадии происходит хемосорбционное поглощение сероводорода специальным поглотителем (ГИАП-10), содержащим оксид цинка, с которым сероводород при $390\text{--}410^\circ\text{C}$ образует сфалерит



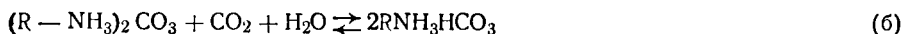
Поскольку произведение растворимости ZnS равно $1,9 \cdot 10^{-22}$, этот метод обеспечивает высокую степень очистки. При повышенном содержании сернистых соединений в исходных газах применяют дополнительно адсорбционную очистку с использованием синтетических цеолитов (молекулярных сит), таких, например, как NaX . Сорбция производится при комнатной температуре, а регенерация сорбента (десорбция) при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$.

Очистка конвертированного газа. В конвертированном газе наряду с азотом и водородом содержатся оксиды углерода, которые являются сильными ядами для катализатора синтеза аммиака, поэтому синтез-газ должен быть тщательно очищен от этих примесей.

Очистку газа осуществляют различными методами: 1) адсорбцией примесей твердыми сорбентами; 2) абсорбцией жидкими сорбентами; 3) конденсацией примесей глубоким охлаждением; 4) каталитическим гидрированием. Очистка твердыми сорбентами в промышленной практике встречается редко. Очистка методом конденсации с применением глубокого холода используется при получении азотоводородной смеси из коксового газа. Каталитическое гидрирование применяется как завершающая стадия очистки для

удаления небольших количеств CO, CO₂ и O₂. Большое значение в промышленной практике имеет метод очистки жидкими сорбентами, в основе которого лежат типичные абсорбционно-десорбционные процессы.

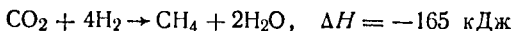
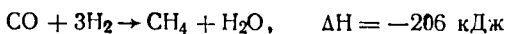
Очистка от CO₂ в отечественных схемах осуществляется преимущественно двумя способами — поглощением растворами моноэтаноламина и горячими активированными растворами поташа (K₂CO₃). Рассмотрим очистку раствором моноэтаноламина, в основе которой лежит способность моноэтаноламина (NH₂CH₂CH₂OH или для краткости R—NH₂) образовывать с CO₂ карбонаты и гидрокарбонаты:



На практике обычно применяют 20%-ный раствор моноэтаноламина, который обладает высокой поглотительной способностью к CO₂. Если очистку ведут при атмосферном давлении, то степень карбонизации моноэтаноламина не превышает 50%, а под давлением 2,5—3,0 МПа доходит до 75%. Отработанные растворы подвергаются нагреву, в результате которого происходит смещение равновесия (а) в обратную сторону, т. е. отдувается диоксид углерода, который используется, например, в производстве мочевины, и регенерируется моноэтаноламин, возвращаемый в процесс. Содержание CO₂ после очистки не превышает 0,1%. Последующая тонкая очистка газа осуществляется метанированием оксидов углерода (см. далее). После этого газ поступает на очистку от оксида углерода.

Очистка от CO осуществляется промывкой газа жидким азотом и метанированием. При промывке одновременно с оксидом углерода жидкий азот конденсирует и растворяет метан, аргон, кислород, оставшийся CO₂. После такой очистки содержание CO в газе не превышает 0,002%. Дальнейшая тонкая очистка газа от CO₂ и CO осуществляется метанированием.

Метанирование представляет собой каталитическое гидрирование указанных оксидов, в основе которого лежат следующие реакции:



Процесс гидрирования осуществляют при температурах ~300°C и давлении ~2,8 МПа на восстановленном таблетированном никель-алюминиевом катализаторе.

10.2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АММИАКА

В основе процесса синтеза аммиака лежит обратимая экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением газового объема (см. с. 326).

Равновесие этой реакции в соответствии с принципом Ле Шателье может быть смещено вправо снижением температуры и повышением давления. Причем для получения примерно 97% превращения азота и водорода в аммиак при 400°C необходимо применять давление выше 350 МПа. С понижением температуры равновесный выход также увеличивается. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры и давления приведена на рис. 10.2. При 450°C и 10 МПа в равновесной газовой смеси содержится всего лишь около 16% NH_3 , а при давлении 30 МПа равновесный выход уже составляет 36%. Но влияние давления на фактический выход аммиака характеризуется затухающей кривой (рис. 10.3). Поэтому применять очень высокие давления экономически невыгодно.

Выход аммиака увеличивается с уменьшением температуры. Однако при этом падает скорость процесса катализа, а следовательно, и общая производительность цеха. Даже при сравнительно высоких температурах активационный энергетический барьер молекул азота слишком велик и образование аммиака протекает крайне медленно. Для снижения энергии активации процесс синтеза ведут на твердых катализаторах при 400—500°C.

Каталитически на реакцию синтеза действуют многие металлы — марганец, железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и др., т. е. элементы, имеющие не полностью застроенные

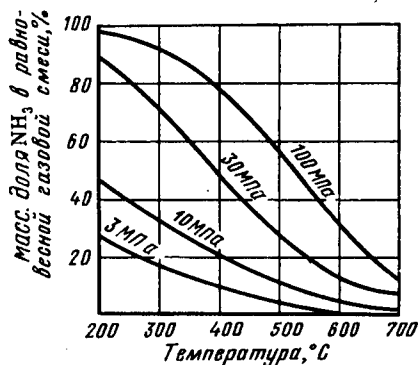


Рис. 10.2. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры для различных давлений

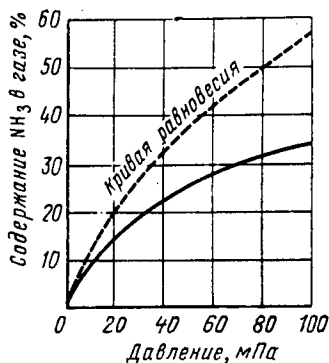


Рис. 10.3. Зависимость выхода аммиака от давления (объемная скорость 30 000 ч⁻¹; $t=500^\circ\text{C}$; катализатор железный)

d- и *f*-ячейки. Наиболее высокую активность проявляют железо, осмий, рений и уран. Однако осмий, рений и уран дороги и опасны в работе.

В промышленности используют разработанный ГИАП железный катализатор, промотированный Al_2O_3 , K_2O , CaO и SiO_2 , который достаточно активен и стоек к местным перегревам. Соединения серы отравляют катализатор необратимо, а кислород и некоторые его соединения, особенно CO , — обратимо, но очень быстро и даже в ничтожно малых концентрациях.

Механизм действия катализатора в процессе синтеза аммиака может быть представлен как ряд элементарных актов: 1) диффузия азота и водорода из газового объема к поверхности зерна катализатора и в его порах; 2) активированная адсорбция азота поверхностью катализатора; 3) адсорбция водорода на адсорбированном азоте, обуславливающее химическое взаимодействие азота и водорода через промежуточные соединения их с катализатором. В соответствии с представлениями электронной теории катализа водород передает свои электроны катализатору, а азот воспринимает их от катализатора, восстанавливая электронное равновесие. Перегруппировка поверхностных соединений проходит последовательно через низшие соединения азота с водородом: имид NH , амид NH_2 и, наконец, аммиак NH_3 ; 4) десорбция аммиака с поверхности катализатора; 5) диффузия газообразного аммиака в общий газовый объем.

Многочисленными исследованиями установлено, что лимитирующей стадией собственно катализа является активированная адсорбция азота, что достаточно отчетливо видно из уравнения для скорости процесса синтеза аммиака, полученного для состояния, близкого к равновесию:

$$u = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = \left[k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right]^\beta, \quad (10.1)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; p_i — парциальные давления соответствующих газов; α — коэффициент, изменяющийся от 0 до 1 в зависимости от степени покрытия поверхности катализатора адсорбированным азотом; β — коэффициент, учитывающий влияние давления на константы скорости реакций k_1 и k_2 . Предельные значения коэффициента α показывают, что скорость катализа определяется скоростью адсорбции азота. Действительно, при отсутствии адсорбции N_2 , т. е. при $\alpha=0$,

$$u_1 = k_1 p_{\text{N}_2} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{NH}_3}^3}, \quad (10.2)$$

идет практически обратная реакция — диссоциация аммиака. При полном покрытии поверхности катализатора азотом, т. е. при $\alpha=1$,

$$u_2 = k_1 p_{N_2} \frac{p_{H_2}^2}{2 p_{NH_3}} - k_2, \quad (10.3)$$

практически протекает лишь прямая реакция. В условиях производства $\alpha \leq 0,5$.

Зависимость константы скорости прямой и обратной реакций от температуры определяется по уравнению Аррениуса [см. уравнение (2.74)]. Входящая в это уравнение кажущаяся энергия активации прямой реакции для двухпромотированного железного катализатора составляет 176 кДж/моль.

Обычно активность катализатора характеризуют при помощи константы скорости k , пропорциональной k_1 . При высоких давлениях константа скорости реакции k становится также функцией общего давления:

P , МПа . .	0,1	10	20	30	50
k/k_p	1,00	0,92	0,80	0,75	0,65

Значение константы скорости k и количество аммиака в газовой фазе связаны между собой соотношением

$$k = P^{0,5} V_0 \int_{N^*}^{N^*} \frac{N_{NH_3} (1 - N_{NH_3}) dN_{NH_3}}{(1 + N_{NH_3})^2 [L^2 (1 - N_{NH_3})^4 - N_{NH_3}^2]}, \quad (10.4)$$

где N_{NH_3} — молярная доля аммиака; V_0 — объемная скорость газа, приведенная к нулевому содержанию аммиака.

Объемная скорость связана с объемной скоростью на входе V_0' и на выходе V_0'' следующим соотношением:

$$V_0 = V_0' (1 - N_{NH_3}^*) = V_0'' (1 - N_{NH_3}^*), \quad (10.5)$$

где N_{NH_3}' и $N_{NH_3}^*$ — молярная доля аммиака в газе на входе в аппарат и на выходе из него соответственно.

Параметр L можно рассчитать по уравнению

$$L = \frac{N_{NH_3}^*}{(1 - N_{NH_3}^*)^2} \quad (10.6)$$

где $N_{NH_3}^*$ — равновесная молярная доля аммиака в газовой фазе.

Для приближенных расчетов обычно пользуются формулой

$$k = -0,5 P^{0,5} V_0 (1 - N_{NH_3})^{3,5} \ln \left[1 - \frac{N_{NH_3}^2}{L^2 (1 - N_{NH_3})^4} \right]. \quad (10.7)$$

Таким образом, скорость реакции и, следовательно, производительность цеха синтеза в сильной степени зависят от объемной скорости, температуры процесса и давления в системе.

Зависимость выхода аммиака от объемной скорости и температуры катализа при давлении 30 МПа на железном катализаторе приведена на рис. 10.4, из которого видно, что для каждой объемной скорости имеется оптимальная температура, которой соответствует максимальный выход аммиака, а также с увеличением объемной скорости выход аммиака уменьшается.

Между объемной скоростью и выходом аммиака существует определенная связь через производительность катализатора, под которой понимается съем аммиака (кг) с 1 м³ контактной массы в течение 1 ч:

$$G = 0,77VN_{\text{NH}_3}, \quad (10.8)$$

где 0,77 — масса 1 м³ аммиака при нормальных условиях; N_{NH_3} — молярная доля аммиака в газе после катализа.

Увеличение объемной скорости от 15 000 до 120 000 ч⁻¹, т. е. в 8 раз снижает максимальный выход аммиака менее чем в 2 раза (рис. 10.4). Следовательно, увеличение объемной скорости повышает производительность катализатора, так как произведение VN_{NH_3} , несмотря на уменьшение N_{NH_3} , возрастает. На рис. 10.5 приведена зависимость производительности контактной массы от объемной скорости при различных давлениях. Таким образом, увеличение объемной скорости газа приводит к росту производительности всей установки в целом, но к некоторому уменьшению выхода аммиака за один цикл. Это характерно для многих процессов, при осуществлении которых используют циклические схемы производства.

Синтез аммиака является типичным циклическим процессом, позволяющим непрореагировавшую азотоводородную смесь снова

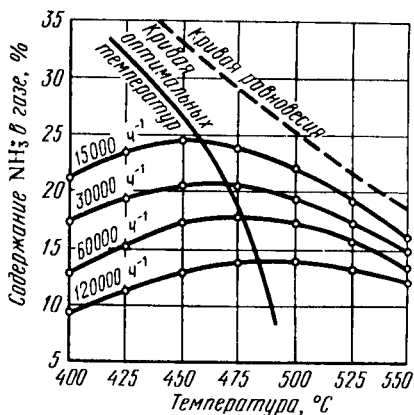


Рис. 10.4. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных объемных скоростях азотоводородной смеси ($P=30$ МПа)

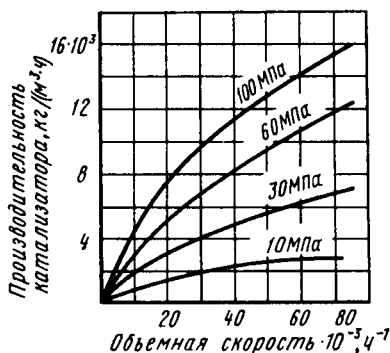


Рис. 10.5. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости при различных давлениях ($t=500$ °C)

возвращать в производство после выделения из нее образовавшегося аммиака. Поэтому в таком процессе возможно значительное увеличение объемной скорости. Первые заводы работали при $V_0 = 5000 \div 10\,000 \text{ ч}^{-1}$. В настоящее время большинство заводов работают с объемной скоростью до $40\,000 \text{ ч}^{-1}$. Выбор объемной скорости решается с учетом экономических соображений. С увеличением объемной скорости производительность в целом возрастает, но при этом возрастает и объем непрореагировавших газов, которые необходимо возвращать в цикл, что вызывает увеличение расхода электроэнергии на транспортировку газов, их нагревание, охлаждение, увеличение размеров трубопроводов и реакционной аппаратуры. Другим серьезным препятствием к увеличению V_0 является нарушение автотермичности процесса синтеза. При больших объемных скоростях газа в реакцию вступает меньшая доля азота и водорода и теплоты реакции оказывается недостаточно для поддержания необходимой температуры в колонне синтеза. Большие объемные скорости в сочетании с соблюдением оптимального температурного режима (по кривой оптимальных температур, см. рис. 10.4), применением азотоводородной смеси высокой степени чистоты и использованием достаточно активных контактных масс должны обеспечить большую производительность цехов синтеза аммиака при высоких экономических показателях процесса.

10.2.3. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

Промышленные способы синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы: 1) под низким давлением до 10 МПа; 2) средним до 20—30 МПа и 3) высоким давлением до 75—100 МПа. В настоящее время в мировой азотной промышленности большая часть синтетического аммиака производится в системах среднего давления.

В современных агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности процесс ведут на плавленных железных катализаторах при 420—500°C и давлении ~ 32 МПа, объемной скорости 15—25 тыс. ч^{-1} ; производительность 1 м³ контактной массы составляет 20—40 т/сут. Современные аммиачные производства представляют собой комплексы из нескольких ХТС большой единичной мощности. Это позволяет снизить капиталовложения, наиболее полно утилизировать низко- и высокопотенциальную теплоту процесса и тем самым снизить себестоимость готовой продукции.

Высокопотенциальная теплота топочных и конвертированного газов используется для получения пара высокого давления, применяемого в турбинах, служащих приводом компрессоров. Низкопотенциальная теплота используется для получения технологического пара низкого давления, подогрева воды, получения холода и т. п. В новых системах широко применяют аппараты воз-

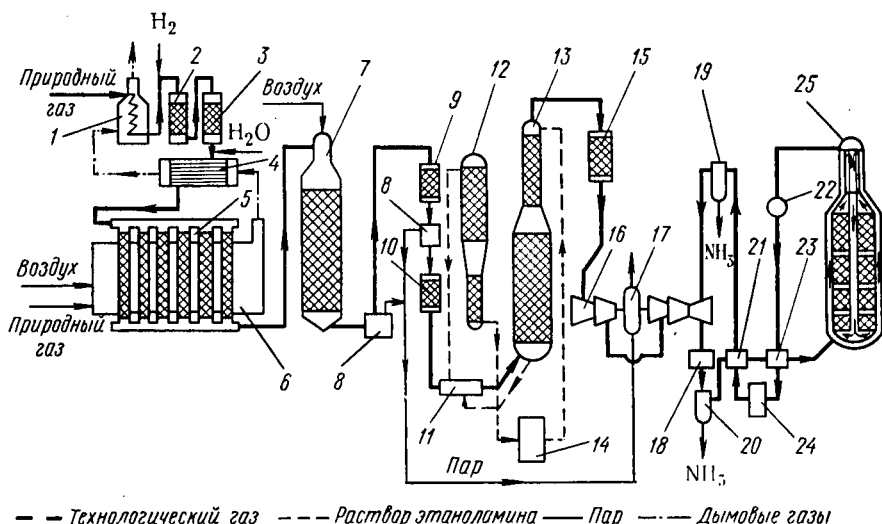


Рис. 10.6. Принципиальная схема синтеза аммиака под средним давлением:

1 — подогреватель природного газа; 2 — реактор гидрирования органической серы; 3 — адсорбер сероводорода; 4 — теплообменник; 5 — трубчатая печь — конвертор метана; 6 — топка; 7 — шахтный конвертор метана; 8 — паровой котел; 9 — конвертор CO 1 ступени; 10 — конвертор CO 11 ступени; 11 — теплообменник; 12 — регенератор CO_2 ; 13 — абсорбер CO_2 ; 14 — воздушный холодильник; 15 — метанатор; 16 — турбокомпрессор с газовой турбиной; 17 — паровая турбина; 18 — аммиачный холодильник; 19 — первичный сепаратор; 20 — вторичный сепаратор; 21 — холодильный теплообменник; 22 — водоподогреватель паровых котлов; 23 — «горячий» теплообменник; 24 — воздушный холодильник; 25 — полочная колонна синтеза

душного охлаждения, позволяющие сократить расходы воды. На рис. 10.6 приведена схема агрегата мощностью 1360 т/сут, включающая двухступенчатую паровоздушную конверсию метана, высокотемпературную конверсию CO, моноэтаноламиную очистку от CO_2 , окончательную очистку от CO и CO_2 каталитическим гидрированием (метанирование) и синтез аммиака.

Природный газ под давлением 4 МПа после очистки от серо-содержащих соединений смешивается с паром в соотношении 3,7:1, подогревается в теплообменнике отходящими газами и поступает в трубчатый конвертор с топкой, в которой сжигается природный газ. Конверсия метана с водяным паром до образования оксида углерода протекает на никелевом катализаторе при 800—850°C. Содержание метана в газе после первой ступени конверсии составляет 9—10%. Далее газ смешивается с воздухом и поступает в шахтный конвертор, где происходит конверсия остаточного метана кислородом воздуха при 900—1000°C и соотношение пар:газ=0,8:1. Из шахтного конвертора газ направляется в котел-утилизатор, где получают пар высоких параметров (10 МПа, 480°C), направляемый в газовые турбины центробеж-

ных компрессоров. Из котла-утилизатора газ поступает на двухступенчатую конверсию оксида углерода. Конверсия осуществляется вначале в конверторе I ступени на среднетемпературном железохромовом катализаторе при 430—470°C, затем в конверторе II ступени на низкотемпературном цинкхромомедном катализаторе при 200—260°C. Между первой и второй ступенями конверсии устанавливают котел-утилизатор. Теплота газовой смеси, выходящей из II ступени конвертора CO, используется для регенерации моноэтаноламинового раствора, выходящего из скруббера очистки газа от CO₂.

Далее газ поступает на очистку от CO₂ в скруббер, орошаемый холодным раствором моноэтаноламина, где при 30—40°C происходит очистка газа от CO₂. На выходе из абсорбера газ содержит примеси кислородсодержащих ядов (CO до 0,3%, CO₂ 30—40 см³/м³), которые гидрируют при 280—350°C в метанаторе на никелевом катализаторе. Теплота очищенного газа после метанатора используется для подогрева питательной воды, дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводятся в аппарате воздушного охлаждения и влагоотделителе (на схеме не показано).

Для сжатия азотоводородной смеси до 30 МПа и циркуляции газа в агрегате синтеза используют центробежный компрессор с приводом от паровой конденсационной турбины. Последнее циркуляционное колесо компрессора расположено в отдельном корпусе или совмещено с IV ступенью. Свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционной смесью перед системой вторичной конденсации, состоящей из аммиачного холодильника и сепаратора, проходит далее два теплообменника и направляется в полочную колонну синтеза. Прореагировавший газ при 320—380°C проходит последовательно водоподогреватель питательной воды, «горячий» теплообменник, аппарат воздушного охлаждения и «холодный» теплообменник, сепаратор жидкого аммиака и поступает на циркуляционное колесо компрессора. Жидкий аммиак из сепараторов направляется в хранилище жидкого аммиака.

Содержание аммиака в оборотной азотоводородной смеси над жидким аммиаком зависит от температуры и давления. Так, при давлении 30 МПа и температуре —5°C в азотоводородной смеси остается приблизительно 2,5% NH₃.

Основным агрегатом установки синтеза аммиака служит колонна синтеза. Колонны синтеза изготовляют из специальных легированных сталей. При высоких температурах и давлении аммиак и особенно водород взаимодействуют со сталью, ухудшая ее механические свойства.

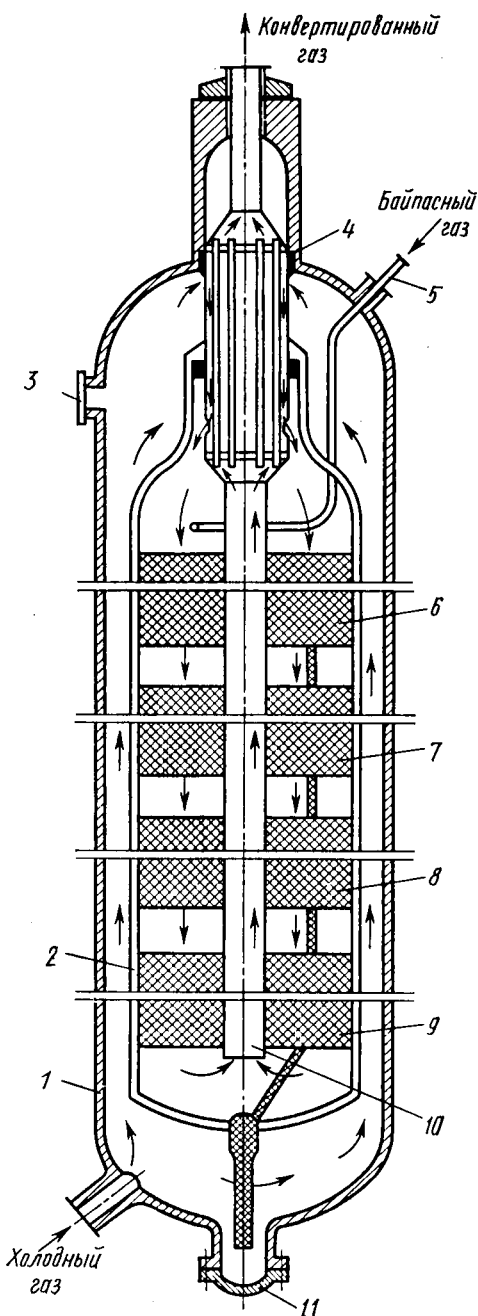
Для снижения температуры стенок холодная азотоводородная смесь, поступающая в колонну синтеза, проходит вдоль внутренней поверхности цилиндрического корпуса колонны. Применяют полочные и трубчатые колонны.

Рис. 10.7. Схема четырехполочной колонны синтеза аммиака под средним давлением:

1 — корпус колонны; 2 — корпус катализаторной коробки; 3 — аварийный люк; 4 — трубчатый теплообменник; 5 — патрубок воды байпасного газа; 6, 7, 8, 9 — полки с катализатором; 10 — центральная труба; 11 — люк для разгрузки катализатора

На рис. 10.7 показана четырехполочная колонна синтеза аммиака для системы среднего давления. Колонна представляет собой цилиндр высотой около 30 м и диаметром примерно 2,5 м, выполненный из специальной стали, способной выдерживать высокие давления, температуру и агрессивное воздействие водорода, азота и аммиака. Холодный газ подается в нижнюю часть колонны и направляется вверх между корпусом колонны 1 и корпусом катализаторной коробки 2. В верхней части реактора холодный газ попадает в межтрубное пространство теплообменника 4, в котором он нагревается до 400°C за счет теплоты конвертированного газа, покидающего колонну синтеза по трубам теплообменника 4. Подогретый газ последовательно проходит четыре слоя катализатор 6, 7, 8 и 9 и попадает в центральную трубу 10, по которой направляется к теплообменнику 4. При этом газ охлаждается примерно до 330°C .

В связи с тем что реакция синтеза экзотермична, на катализаторных полках газ сильно нагревается (особенно на первых, где превращается большее количество исходных веществ). При этом темпера-



тура значительно отклоняется от оптимальной (см. рис. 10.4). Для регулирования температурного режима катализа предусмотрена подача байпасного холодного синтез-газа (патрубок 5) в каждый слой катализатора (на схеме показан только в первый). При рабочей температуре 300—520°C и давлении 32 МПа колонна синтеза указанных габаритов имеет производительность по аммиаку около 1360 т/сут.

Основные направления в развитии аммиачного производства: 1) кооперирование азотной промышленности с промышленностью основного органического синтеза на базе использования природного газа и газов нефтепереработки в качестве сырья; 2) укрупнение как всего производства в целом, так и отдельных систем (применение колонн синтеза диаметром до 2,5 м и т. п.); 3) стремление понизить применяемые давления за счет повышения активности катализатора; 4) применение колонн синтеза с кипящим слоем катализатора; 5) использование теплоты реакции для получения пара.

10.3. ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

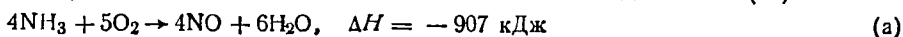
Чистая азотная кислота HNO_3 при нормальной температуре — бесцветная жидкость, замерзающая при -41°C , кипящая при 86°C . Максимальную температуру кипения $121,9^\circ\text{C}$ имеет раствор, содержащий 68,4% HNO_3 , представляющий собой азеотропную смесь. Азотная кислота очень сильный окислитель. Многие органические вещества (в том числе животные и растительные ткани) при действии азотной кислоты разрушаются, а некоторые способны воспламеняться. Особенно сильна как окислитель разбавленная HNO_3 . Концентрированная же кислота пассивирует такие металлы, как железо, на этом и основано использование стали как конструкционного материала в производстве азотной кислоты.

Отечественная промышленность выпускает азотную кислоту двух видов: разбавленную с содержанием 50—60% HNO_3 и концентрированную, содержащую 96—98% HNO_3 . Разбавленная кислота используется в основном для производства азотосодержащих минеральных удобрений. Крепкая азотная кислота потребляется для производства взрывчатых веществ, красителей, пластических масс, нитролаков, киноплёнки и других важнейших продуктов. Азотную кислоту производят из аммиака.

10.3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Производство разбавленной азотной кислоты из аммиака складывается из следующих стадий:

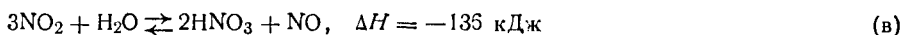
1) контактное окисление аммиака до оксида азота (II):



2) окисление NO до NO₂:

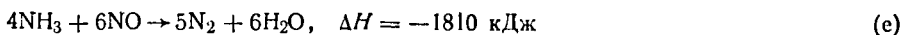
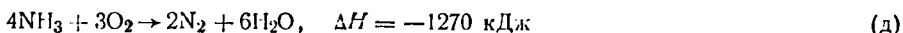
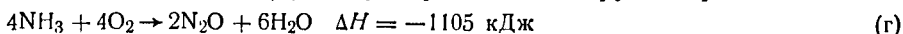


3) абсорбция диоксида азота водой с образованием разбавленной азотной кислоты:



Выделяющийся при этом оксид азота (II) окисляется до диоксида и снова абсорбируется.

Контактное окисление аммиака. При окислении аммиака кроме основной реакции (а) могут протекать и другие процессы:



которые приводят к непроизводительному расходованию аммиака.

Равновесие реакций окисления аммиака (а), (г), (д) в условиях производства полностью смещено вправо. Вычисленные для реакций (а) и (д) константы равновесия при 750°C имеют ничтожно малые значения:

$$K_{(a)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5}{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-60}, \quad (10.9)$$

$$K_{(л)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-76}, \quad (10.10)$$

Следовательно, превращение аммиака в конечные продукты при 750°C может достигать почти 100%. Общая скорость процесса определяется соотношением скоростей реакций (а)—(е). В отсутствие катализатора наиболее быстрой является реакция окисления до элементарного азота. Естественно, что в азотнокислотном производстве процесс окисления производят на катализаторах, обладающих избирательностью действия, т. е. на таких катализаторах, которые резко ускоряют реакцию получения NO по сравнению с прочими реакциями окисления аммиака.

В азотнокислотной промышленности в основном применяют платиновые катализаторы. Процесс окисления аммиака на платиновом катализаторе относится к числу наиболее быстрых каталитических реакций, известных в настоящее время. В производственных условиях практически полное окисление аммиака достигается за (1—2) 10⁻⁴ с.

Скорость каталитического окисления аммиака. Скорость процесса окисления зависит от технологического режима процесса и конструкции контактного аппарата. На высокоактивных платиноидных катализаторах процесс протекает в диф-

фузионной области. На менее активных (оксидных) катализаторах при пониженных температурах окисление аммиака определяется скоростью каталитических актов, т. е. протекает в кинетической области.

Повышение температуры способствует увеличению не только скорости химической реакции, но и коэффициента диффузии аммиака в смеси. Поэтому повышение температуры — эффективное средство увеличения скорости процесса окисления, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной области. Однако повышение температуры катализа выше $\sim 850^\circ\text{C}$ снижает выход NO и повышает выход элементарного азота (рис. 10.8) за счет реакции (д), а также термической диссоциации NH_3 и других вредных побочных реакций. На платиновом катализаторе поддерживают температуру от 800°C при атмосферном давлении и до 900°C при повышенном давлении, при котором время контакта сильно уменьшается и побочные реакции практически не успевают протекать. На низкоактивных неплатиновых оксидных катализаторах время соприкосновения необходимо увеличивать в десятки раз по сравнению с платиновым. Оптимальная температура снижается до $700\text{—}750^\circ\text{C}$.

Повышение давления ускоряет процесс окисления NH_3 , так как увеличиваются концентрации реагирующих компонентов в реакционном объеме, уменьшается объем газовой смеси.

Однако при повышенном давлении существенно возрастает унос мельчайших частичек платины с газами, что удорожает товарную кислоту, поскольку платина имеет высокую стоимость, а процесс улавливания микроскопических частичек платины из нитрозных газов после контактного аппарата весьма сложен и не обеспечивает полного устранения потерь платины. При повышении давления необходимо увеличивать толщину стенок аппарату-

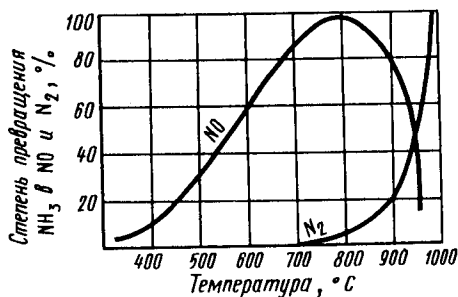


Рис. 10.8. Зависимость степени превращения аммиака от температуры ($\tau = \text{const}$, катализатор Pt—Pd—Rh)

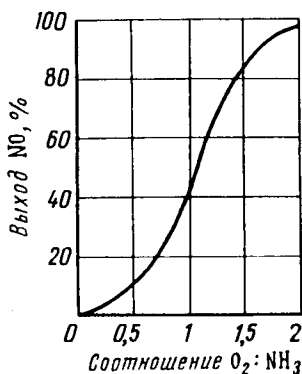


Рис. 10.9. Зависимость выхода оксида азота от отношения концентраций кислорода и аммиака

ры, в результате чего возрастает ее стоимость. Поэтому применяю-
ют избыточное давление 0,2—1 МПа.

Состав газовой смеси влияет на температурный режим и общую скорость процесса, особенно если лимитирует не диффузия, а химическая реакция между NH_3 и O_2 . По уравнению реакции (а) на 1 моль NH_3 расходуется 1,25 моль O_2 , однако при таком соотношении компонентов выход оксида азота (II) не превышает 65%, т. е. очень мал (рис. 10.9). Для увеличения степени окисления аммиака на практике применяют соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,8—2,0$, что соответствует содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,5—10,5 (об. доли в %). Следует учитывать, что при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывоопасна в интервале 16—27% NH_3 . При повышении температуры границы взрывоопасности расширяются.

Промышленные катализаторы процесса окисления аммиака. Эти катализаторы представляют собой сплав платины с 4% Pd и 3% Rh . Платиноидные катализаторы выполняют в виде сеток из тонкой проволоки диаметром 0,06—0,09 мм, имеющих 1024 отверстия в 1 см². Сетки эти для создания определенного времени контактирования скрепляются в виде пакета, устанавливаемого в контактном аппарате.

На 1 м² активной поверхности контактной сетки под атмосферным давлением можно окислить до 600 кг, а при давлении 0,8 МПа — до 3000 кг аммиака в сутки. Однако при работе под давлением 0,8 МПа и более платиновый катализатор разрушается быстрее.

Разрушению катализатора способствуют и многие контактные яды (соединения серы, фосфин и др.), которые помимо отравления катализатора снижают его механическую прочность. Примеси (пыль, ржавчина, смазочное масло и т. п.), содержащиеся в газе, также снижают активность и прочность катализатора. Для восстановления активности катализатора его промывают разбавленным раствором соляной кислоты. Все это приводит к тому, что в процессе окисления аммиака катализатор становится рыхлым и мельчайшие частицы его уносятся с потоком газа. Если под атмосферным давлением унос платины на 1 т азотной кислоты составляет 0,04—0,06 г, то при повышенном он достигает уже 0,15—0,20. Часть Pt улавливается и регенерируется, но и при этом расходы платины составляют значительную часть себестоимости азотной кислоты.

С целью экономии платины применяют двухстадийное контактирование, при котором аммиак частично окисляется на платиноидных сетках, а затем доокисляется в слое неплатинового зернистого катализатора. В качестве неплатиновых катализаторов применяют различные композиции оксидов или солей, в том числе оксиды железа или хрома, соли кобальта.

Удельная производительность платинового катализатора велика благодаря высокой скорости реакции окисления. Если скорость всего процесса окисления определяется скоростью диффузии аммиака в газе, то интенсивность работы катализатора I [кмоль/(м²·с·Па)] будет характеризоваться уравнением

$$I = D/(RTl), \quad (10.11)$$

где D — коэффициент диффузии аммиака в воздухе; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура; l — средняя длина диффузионного пути молекулы аммиака.

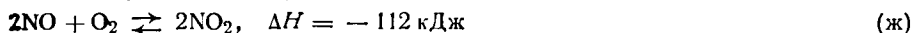
Активность катализаторов может сильно понижаться вследствие отравления некоторыми примесями, имеющимися в газовой смеси, или же в результате экранирующего действия механических взвесей. К наиболее сильным контактным ядам процесса окисления аммиака принадлежат соединения серы и фосфора.

В промышленности применяется несколько типов контактных аппаратов для окисления аммиака. Однако все они имеют приблизительно одинаковый принцип действия.

При повышенном давлении устанавливают до 18 сеток. При двухстадийном контактировании (рис. 10.10) число платиноидных сеток может быть снижено до 1—3 (при повышенном давлении).

Окисление оксида азота (II) до диоксида. Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат NO и другие оксиды азота, кислород, азот и пары воды. Для получения азотной кислоты оксид азота (II) необходимо окислить до диоксида.

Процесс окисления NO кислородом воздуха описывают следующим суммарным (балансовым) уравнением:



В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие этого процесса сдвигается вправо при повышении давления и снижении температуры. Практически образование диоксида азота начинается при температуре ниже 700 °С, а при температуре ниже 100 °С равновесие почти полностью сдвинуто вправо.

Константа скорости процесса увеличивается с понижением температуры, что иногда рассматривают как нарушение закона Аррениуса. В действительности это явление

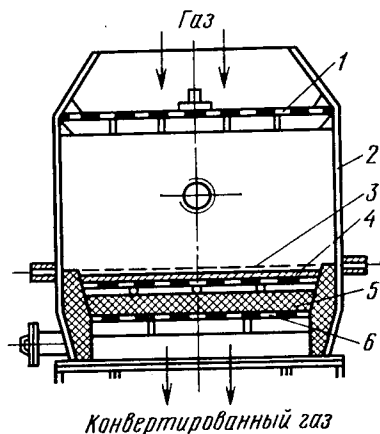


Рис. 10.10. Контактный аппарат:

1 — распределительная решетка; 2 — корпус аппарата; 3 — платиноидная сетка; 4 — слой неплатинового катализатора; 5 — насадка; 6 — опорная решетка

ние можно объяснить тем, что процесс по формуле (ж) протекает в две стадии. Сначала происходит быстрая обратимая экзотермическая реакция димеризации оксида азота



а затем окисление димера по экзотермической практически необратимой (при $t < 100^\circ\text{C}$) реакции

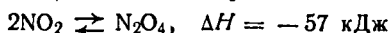


При повышении температуры равновесие реакции (з) смещается влево, концентрация димера N_2O_2 сильно снижается. Соответственно снижается и скорость реакции (и)

$$u = k c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{O}_2} \quad (10.12)$$

В результате уменьшается и общая скорость процесса. Поэтому для увеличения скорости превращения NO в NO_2 реакционную смесь энергично охлаждают. Повышение давления способствует сдвигу равновесия по реакции (з) в сторону димера и увеличению скорости реакции (и). Повышается и степень абсорбции диоксида азота. Поэтому в последние годы в производстве азотной кислоты перешли от установок под атмосферным давлением к повышенному давлению до 1 МПа.

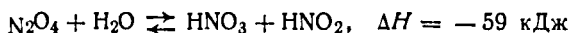
При окислении оксида азота может протекать реакция ассоциации NO_2 с образованием димера:



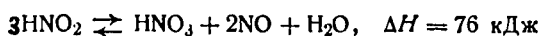
Скорость этой реакции очень велика, а равновесие с повышением давления и уменьшением температуры сдвигается в правую сторону.

Таким образом, в нитрозных газах, поступающих на абсорбцию, содержатся NO_2 , N_2O_4 , O_2 , N_2O , NO , N_2O_2 , N_2 , пары воды и др.

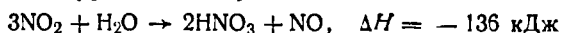
Абсорбция диоксида азота и его димера протекает по схемам



Получаемая при этом азотистая кислота неустойчива и разлагается:



Поэтому суммарно взаимодействие NO_2 с водой можно представить уравнением реакции



Поглощение диоксида азота водой — типичный хемосорбционный процесс в системе газ — жидкость.

В производстве необходимо получать кислоту возможно большей концентрации. При этом увеличивается упругость оксидов азота над раствором кислоты, что снижает движущую силу процесса и, следовательно, общую скорость процесса. Для сдвига равновесия в сторону образования HNO_3 необходимо снижать температуру, а также повышать давление. При абсорбции оксидов азота используют принцип противотока, т. е. наиболее концентрированный газ встречается с концентрированной кислотой, а в конце абсорбции остатки NO_2 поглощаются наиболее слабой кислотой.

Вследствие экзотермичности процесса абсорбции температура вытекающей продукционной кислоты обычно составляет не менее 50°C , поэтому в установках, работающих под атмосферным давлением, получается кислота, содержащая лишь около 50% HNO_3 . В установках, работающих под давлением 0,6—0,8 МПа, можно получить 58—60%-ную кислоту. Поднимая давление до 5 МПа, в установках прямого синтеза HNO_3 из оксидов азота и кислорода получают кислоту концентрацией 98% HNO_3 .

10.3.2. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Для получения разбавленной азотной кислоты из аммиака в промышленности до недавнего времени использовали три системы: 1) под атмосферным давлением; 2) под повышенным давлением и 3) комбинированные, в которых окисление аммиака происходит под атмосферным давлением, а окисление оксида азота и абсорбция NO_2 водой — под повышенным.

Несмотря на меньшие расходы платины, системы производства кислоты под атмосферным давлением в СССР в настоящее время не применяются из-за малой производительности, громоздкости аппаратуры и соответственно больших капитальных вложений, существенных потерь аммиака и необходимости применения дорогостоящей и не слишком эффективной щелочной очистки отходящих газов от оксидов азота.

Современные установки, работающие под повышенным давлением (от 0,2 до 1 МПа), и комбинированные разработаны по принципу энерготехнологических систем, в которых энергия отходящих газов (связанная с их высокой температурой и давлением) и теплота реакции окисления аммиака используются для сжатия воздуха и нитрозных газов, а также получения технологического пара. Этими же схемами предусмотрено возможно более полное использование низкопотенциальной теплоты.

Принципиальная технологическая схема получения разбавленной азотной кислоты под повышенным давлением приведена на рис. 10.11.

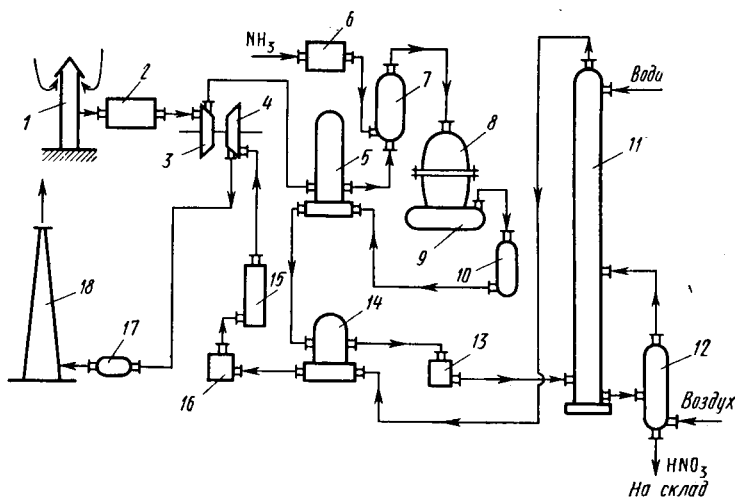


Рис. 10.11. Принципиальная технологическая схема получения разбавленной азотной кислоты под повышенным давлением (0,73 МПа):

1 — воздухозаборная труба; 2 — воздухоочиститель; 3 — газовый компрессор; 4 — газовая турбина; 5 — воздухоподогреватель; 6 — испаритель аммиака; 7 — смеситель с фильтром; 8 — контактный аппарат; 9, 17 — котел-утилизатор; 10 — окислитель с фильтром; 11 — абсорбционная колонна; 12 — отдувочная колонна; 13 — холодильник-конденсатор; 14 — подогреватель хвостовых газов; 15 — реактор каталитической очистки; 16 — камера сгорания; 18 — выхлопная труба

Атмосферный воздух после соответствующей очистки поступает в компрессор 3, приводимый в движение газовой турбиной 4. В компрессоре воздух сжимается до давления 0,73 МПа, нагреваясь при этом до 135 °С, и поступает далее в подогреватель воздуха 5, где его температура поднимается до 250 °С за счет теплоты выходящих из окислителя 10 нитрозных газов. В смесителе 7 воздух смешивается с газообразным аммиаком, который поступает сюда из испарителя аммиака 6. Образовавшаяся аммиачно-воздушная смесь далее поступает в контактный аппарат 8, где при температуре около 900 °С на Pt—Rh—Pd-катализаторе происходит окисление аммиака. Нитрозные газы, содержащие 9,0—9,5% NO, поступают в котел-утилизатор 9, в котором происходит охлаждение до необходимой температуры и образование пара. Далее газы поступают в окислитель 10, в котором окисляются до диоксида азота. Охлажденные в подогревателе воздуха 5, подогревателе хвостовых газов 13 и холодильнике-конденсаторе 12 до температуры около 45 °С нитрозные газы поступают в абсорбционную колонну 11, орошаемую противоточно водой. Поскольку абсорбция NO₂ водой экзотермична, абсорбционные тарелки снабжены змеевиковыми холодильниками, в которых циркулирует охлаждающая вода (на схеме не показано). Полученная азотная кислота самотеком поступает в отдувочную колонну 12, где с по-

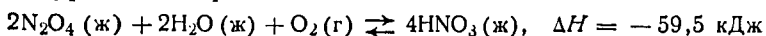
мощью горячего воздуха из готовой азотной кислоты происходит отдувка растворенных в ней нитрозных газов, которые подаются в абсорбционную колонну. Хвостовые газы, пройдя систему каталитической очистки от оксидов азота восстановлением их аммиаком до элементарного азота, выбрасываются в атмосферу.

В установках такого типа степень превращения аммиака в азотную кислоту достигает 98—99%, а концентрация кислоты — 60—62%. Однако при окислении аммиака под давлением увеличиваются потери платинового катализатора. Поэтому применяют системы, в которых окисление аммиака производят при гораздо более низком давлении ($\sim 0,4$ МПа), чем окисление оксида азота (до 1,2 МПа).

Современные азотнокислотные ХТС характеризуются большой мощностью отдельной технологической нитки, составляющей 380—400 тыс. т/год. Указанные системы позволяют получить лишь разбавленную азотную кислоту. Для производства взрывчатых веществ, некоторых пластических масс, красителей требуется концентрированная кислота (98%). Азотную кислоту такой концентрации можно получить либо концентрированием разбавленной азотной кислоты или прямым синтезом.

Отгонкой воды из разбавленной азотной кислоты можно получить лишь 68%-ный раствор, поскольку именно такая концентрация отвечает азеотропной смеси $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Поэтому концентрирование проводят с применением водоотнимающих средств, таких, например, как 92—94%-ная H_2SO_4 . Концентрированная серная кислота, образуемая при этом гидраты, кипит при более высокой температуре, чем 100%-ная HNO_3 . В качестве водоотнимающего средства может использоваться также нитрат магния.

В настоящее время значительное применение находит прямой синтез концентрированной азотной кислоты, который протекает по уравнению реакции



В действительности поглощение димера диоксида осуществляется разбавленной азотной кислотой, содержащей около 45% воды. Эта операция осуществляется в автоклаве при 90°C и 5 МПа. В автоклаве получается так называемый нитроолеум $\text{HNO}_3 \cdot n\text{NO}_2$, содержащий до 25% NO_2 . После отдувки диоксида азота и получается 97—98%-ная азотная кислота.

Глава 11

Производство серной кислоты

Заводское получение серной кислоты относится к числу старейших крупномасштабных химических производств. Широко применяемые теперь процессы и аппараты разрабатывались и осваивались сначала применительно к технологии серной кислоты, а потом становились типовыми для изготовления многих крупнотоннажных химических продуктов. Именно в сернокислотном производстве 200 лет тому назад были внедрены первые башни с насадкой, которые представляют собой основной аппарат многих современных химических производств. Полочные и трубчатые химические реакторы (контактные аппараты) впервые были освоены в технологии серной кислоты, а затем стали типовыми для ряда других каталитических процессов (см. гл. 5). В сернокислотном производстве были освоены сначала гомогенный, а затем и гетерогенный катализ. Сотни индивидуальных веществ и различных комбинаций их были испытаны сначала для контактного окисления диоксида серы, прежде чем наиболее активные из них (платина, ванадиевые комплексы и др.) нашли применение в качестве окислительно-восстановительных катализаторов в ряде других производств (см. табл. 1, гл. 5).

Поэтому закономерности химической технологии, процессы и аппараты, описанные в гл. 2—6, имеют непосредственное отношение к технологии серной кислоты.

11.1. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Свойства. Безводная серная кислота (моногидрат) представляет собой тяжелую маслянистую жидкость, которая смешивается с водой с выделением большого количества теплоты. Плотность H_2SO_4 при 0°C равна $1,85 \text{ г/см}^3$. Серной кислотой называют не только моногидрат, но и водные растворы его ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$), а также растворы триоксида серы в моногидрате ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{SO}_3$), называемые олеумом. Чистая серная кислота бесцветна, техническая окрашена примесями в темный цвет.

Для производства, транспортировки, применения серной кислоты большое значение имеет изменение температуры плавления и температуры кипения ее в зависимости от концентрации. При увеличении массовой доли от 0% H_2SO_4 до 64,35% SO_3 (своб) последовательно образуется шесть гидратов (рис. 11.1), являющихся индивидуальными химическими соединениями, которые взаимно нерастворимы в твердом виде, а образуют эвтектические смеси. В области концентраций SO_3 от 64,35 до 100% при крис-

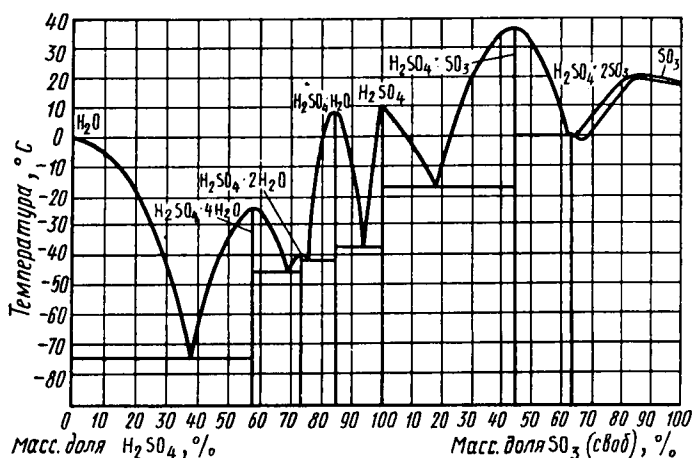


Рис. 11.1. Диаграмма кристаллизации системы H_2O — H_2SO_4 — SO_3

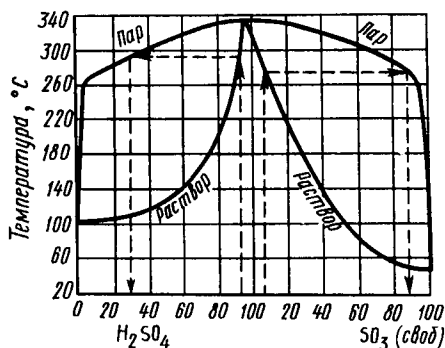


Рис. 11.2. Диаграмма кипения системы H_2O — H_2SO_4 — SO_3 при нормальном давлении

таллизации образуются твердые растворы. Все товарные сорта серной кислоты имеют концентрации, близкие к эвтектическим смесям.

Изменение фазового равновесия паров с жидкостью для смесей H_2O — SO_3 при атмосферном давлении показано на рис. 11.2. Смесью, соответствующая 98,3% H_2SO_4 , является азеотропной и имеет единую температуру конденсации паров и кипения жидкости 336,6 °C. При небольшом изменении состава в обе стороны от азеотропной точки температура начала конденсации пара

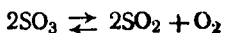
сильно отличается от температуры начала кипения жидкого раствора. Соответственно отличаются составы жидкой фазы и полученных из нее паров (или наоборот).

Диаграмму кипения системы H_2O — H_2SO_4 — SO_3 на рис. 11.2 используют для определения режима абсорбции SO_3 и концентрирования разбавленной серной кислоты при выпаривании из нее воды.

Пары серной кислоты при повышении температуры диссоциируют:



и выше 400 °C уже содержат больше молекул SO_3 , чем H_2SO_4 . Дальнейшее нагревание вызывает диссоциацию SO_3



Выше 700 °C в парах преобладает SO_2 , а выше 1000 °C SO_3 диссоциирует почти полностью. Степень диссоциации меняется при изменении давления.

Серная кислота весьма активна. Она растворяет оксиды металлов и большинство чистых металлов, вытесняет при повышенной температуре все другие кислоты из солей. Она отнимает воду от других кислот, от кристаллогидратов солей и даже кислородных производных углеводов, которые содержат не воду как таковую, а водород и кислород в сочетании $\text{H}:\text{O}=2$. Дерево и другие растительные и животные ткани, содержащие целлюлозу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, крахмал и сахар, разрушаются в концентрированной серной кислоте. В разбавленной кислоте целлюлоза и крахмал распадаются с образованием сахаров. При попадании на кожу человека концентрированная серная кислота вызывает ожоги.

Применение. Высокая активность серной кислоты в сочетании со сравнительно небольшой стоимостью производства предопределили громадные масштабы и чрезвычайное разнообразие ее применения.

Крупнейшим потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений: суперфосфата, сульфата аммония и др. Многие кислоты (например, фосфорная, уксусная, соляная) и соли производятся в значительной части при помощи серной кислоты.

Серная кислота широко применяется в производстве цветных и редких металлов, а также в металлообрабатывающей промышленности. Получение ряда красителей (для тканей), лаков и красок (для зданий и машин), лекарственных веществ и некоторых пластических масс также связано с применением серной кислоты. При помощи серной кислоты производят этиловый и другие спирты, некоторые эфиры, синтетические моющие средства, ряд ядохимикатов для борьбы с вредителями сельского хозяйства и сорными травами. Разбавленные растворы серной кислоты и ее солей применяют в текстильной, а также в других отраслях легкой промышленности. В пищевой промышленности серная кислота применяется при получении крахмала, патоки и ряда других продуктов. Транспорт использует свинцовые сернокислотные аккумуляторы. Серную кислоту используют для осушки газов и при концентрировании кислот. Наконец, серную кислоту применяют в процессах нитрования и при производстве большей части взрывчатых веществ.

При нитровании, а также в производстве этилового спирта из этилена, при концентрировании азотной кислоты и в ряде других процессов применяют серную кислоту концентрацией от 92

до 98%, а выводят из процесса разбавленную 50—80%-ную кислоту. Такую кислоту концентрируют выпариванием воды. Процесс упарки кислоты ведут в соответствии с диаграммой, приведенной на рис. 11.2.

Способы получения. Еще в XIII в. серную кислоту получали в незначительных количествах термическим разложением железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, поэтому и сейчас один из сортов серной кислоты называется купоросным маслом.

Серную кислоту производят двумя способами: нитрозным, существующим более 200 лет, и контактным, освоенным в промышленности в конце XIX и начале XX в. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный). В настоящее время свыше 95% всей кислоты производится контактным способом, позволяющим получать более концентрированную и чистую кислоту, чем нитрозным способом.

В контактном методе производства серной кислоты окисление диоксида серы в триоксид осуществляется на твердых контактных массах.

В нитрозном способе катализатором служат оксиды азота. Окисление SO_2 происходит в основном в жидкой фазе и осуществляется в башнях с насадкой. Поэтому нитрозный способ по аппаратурному признаку называют башенным. Сущность башенного способа заключается в том, что газ, полученный при сжигании сернистого сырья, поступает в башенную систему, которая состоит из нескольких (четырех—семи) башен с насадкой. Башни с насадкой работают по принципу вытеснения при политермическом режиме. В башнях протекает ряд абсорбционно-десорбционных процессов, осложненных химическими превращениями. Нитрозным способом получают загрязненную примесями и разбавленную 75—77%-ную серную кислоту, которая используется в основном для производства минеральных удобрений.

В основных способах производства серной кислоты первой стадией является получение сернистого газа.

11.2. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНИСТОГО ГАЗА

Сернистый газ представляет собой смесь диоксида серы с азотом, кислородом и другими примесями.

Сернистый газ используется не только при получении серной кислоты, но и в некоторых других производствах, например, целлюлозы сульфитным методом, сульфита натрия, хлористого сульфурила и т. п. Все эти производства потребляют сернистый газ, получаемый обжигом серосодержащего сырья.

Сырье. Сырьем для производства сернистого газа могут служить природные минералы и отходы других производств, содержащие серу.

В природе сера встречается в основном в трех видах: 1) элементная самородная сера, механически смешанная с другими минералами; 2) в сульфидных рудах, таких, как пирит FeS_2 , пирротин Fe_7S_{11} , медный колчедан CuFeS_2 , медный блеск Cu_2S и др.; 3) в сульфатах: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

Около 25% серной кислоты в СССР производится из газа, полученного обжигом серного колчедана, который представляет собой пирит с некоторыми примесями. Содержание серы в колчедане обычно колеблется от 35 до 50%.

При переработке сульфидов цветных металлов образуется сернистый газ, который частично используется в сернокислотном производстве. При переработке нефтепродуктов, коксовании углей и получении генераторного газа в качестве побочного продукта образуется сероводород, который улавливают, концентрируют, а затем сжиганием его получают сернистый газ, перерабатываемый в дальнейшем на серную кислоту.

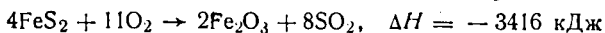
Свыше половины производства сернистого газа базируется на сжигании серы. Элементную серу получают из самородных руд или как побочный продукт в производстве ряда цветных металлов, при очистке газов. В настоящее время наиболее мощным источником серы служит природный газ астраханского месторождения, содержащий до 25% сероводорода, из которого при очистке получают элементную серу.

Сера плавится при 113°C и легко сгорает в токе воздуха без образования отходов и побочных продуктов. Однако следует иметь в виду, что сера в несколько раз дороже колчедана.

При сжигании в топках паровых котлов (в том числе на топливных электростанциях) угля и сернистого мазута в отходящих газах содержится 0,2—0,5% SO_2 , который в будущем, с целью охраны природы, будет извлекаться и перерабатываться на серную кислоту. Общее количество диоксида серы в топочных газах много больше, чем необходимо для полного обеспечения производства серной кислоты.

Большие перспективы как сырье для сернокислотной и других отраслей промышленности имеют сульфаты кальция и натрия.

Процесс обжига пирита, который можно представить следующим суммарным уравнением реакции*:



в действительности состоит из ряда последовательных и параллельных химических реакций, а также диффузионных процессов, которые и лимитируют общую скорость процесса горения. Наряду с FeS_2 разлагаются и сульфиды других металлов, содержащие

* При меньшем расходе кислорода реакция протекает до образования смешанного оксида железа (II) и (III).

ся в колчедане. Их оксиды, а также кварц, некоторые алюмосиликаты вместе с оксидом железа и остаточным неокисленным FeS образуют огарок, в котором может содержаться от 0,5 до 2% серы.

При горении сульфида железа на поверхности зерна образуется слой оксидов, толщина которого все увеличивается по мере выгорания серы из пирита, и общая скорость процесса определяется скоростью диффузии газов в порах слоя оксидов. Следовательно, горение пирита протекает во внутридиффузионной области. Скорость гетерогенного горения пирита описывается уравнением

$$\frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau} = kF\Delta c. \quad (11.1)$$

Ускорить процесс горения можно, увеличивая k , Δc и F . Для повышения коэффициента массопередачи эффективнее всего поднимать температуру. Однако при 850—1000°C материал в печи спекается в большие агломераты; при этом резко уменьшается реакционная поверхность. Поэтому проводить процесс обжига колчедана можно при вполне определенной температуре, зависящей, во-первых, от химического состава и природы колчедана, а во-вторых, от конструкции печи, в которой осуществляется процесс обжига.

Для увеличения движущей силы процесса Δc необходимо повышать концентрацию пирита в колчедане и кислорода в зоне обжига. Для повышения концентрации пирита применяют флотационное обогащение, а для повышения концентрации кислорода можно применять воздушное дутье, обогащенное кислородом. Однако такой способ повышения Δc достаточно дорог и потому почти не используется.

Содержание кислорода в обжиговом газе должно быть вполне определенным (в пределах 8—11%), поскольку он необходим для окисления диоксида серы в триоксид. Соотношение кислорода и диоксида серы в обжиговом газе вычисляется по формуле

$$c_{\text{O}_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] c_{\text{SO}_2}, \quad (11.2)$$

где c_{O_2} и c_{SO_2} — концентрация кислорода и диоксида серы в газе соответственно, об. доли в %; m — отношение числа молекул кислорода, вступающих в реакцию, к числу молекул диоксида серы, образующихся в результате реакции (по суммарному уравнению реакции); n — содержание кислорода в воздухе или азотокислородной смеси, поступающей на горение, об. доли в %.

Для достижения необходимой концентрации кислорода в газовой смеси применяют избыток воздуха против стехиометрического в 1,2—1,8 раза.

Для снижения внешнeдиффузионных торможений, т. е. **о**блегчения подвода кислорода к поверхности зерна, применяют энергичное перемешивание фаз. Процесс же горения пирита лимитируется внутренней диффузией кислорода, т. е. подводом кислорода внутрь зерна через его поры. Поэтому более эффективный способ повышения скорости сжигания колчедана — увеличение поверхности соприкосновения фаз за счет тонкого измельчения твердого компонента. На практике поэтому применяют тонкомолотый флотационный колчедан с размером частиц от 0,03 до 0,3 мм.

Химический состав газа и огарка зависит не только от исходного сырья, но и от конструкции печи, в которой производится обжиг колчедана. Конструкция печи влияет также и на схему дальнейшей очистки и переработки сернистого газа.

Для обжига колчедана применялись печи различной конструкции (см. табл. 4.1). Ранее наиболее распространенными были механические полочные печи. Однако они сложны в устройстве, малоинтенсивны, дороги в эксплуатации, поэтому были вытеснены более совершенными печами обжига колчедана в кипящем слое (печи КС).

Схема печного отделения сернокислотного цеха, оборудованного печами КС, приведена на рис. 11.3.

Печь КС (см. рис. 4.20) представляет собой футерованную камеру, в нижней части которой укреплена газораспределительная решетка, на которую непрерывно поступает обжигаемый материал, в данном процессе — серный колчедан. Под решетку подается воздух со скоростью, обеспечивающей переход частиц во взвешенное состояние. Частицы находятся в непрерывном пульсационном движении и омываются турбулентным потоком воздуха, что обеспечивает условия интенсивного выгорания серы и окисления железа.

Интенсивность работы таких печей составляет в среднем 1800 кг/м³/сут. При этом можно получить газ, содержащий до 14% SO₂. Теплота реакции горения колчедана используется для выработки пара.

Часть труб парового котла расположена непосредственно в кипящем слое; в них подается такое количество воды, чтобы температура слоя (изотермический слой) составляла около 800 °С. Затем теплота горения используется в котле-утилизаторе (см. рис. 11.3). Количество получаемого пара составляет около 1,3 т на тонну колчедана.

Флотационный колчедан полидисперсен, поэтому газ, выходящий из печи, содержит много огарковой пыли — до 300 г/м³ газа. Пыль может засорить последующую аппаратуру, поэтому газ подвергают грубой очистке в циклонах, затем тонкой в электрофильтрах до содержания в нем пыли 0,1 г/м³. После сухой очистки газ поступает в систему производства серной кислоты.

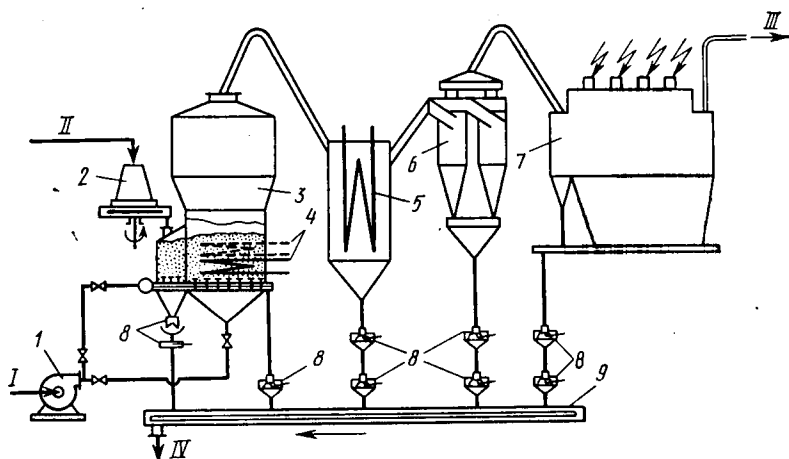


Рис. 11.3. Типовая схема обжига колчедана в печном отделении сернокислотного цеха:

1 — вентилятор; 2 — тарельчатый питатель; 3 — печь КС; 4 — трубы парового котла; 5 — пылевой фильтр; 6 — блок циклонных пылеуловителей; 7 — электрофильтр; 8 — разгрузочные устройства для огарка; 9 — скребковый транспортер; I — воздух; II — колчедан; III — обжиговый газ на производство серной кислоты; IV — огарок

При сжигании чистой серы очистка газа от пыли не нужна и схема печного отделения сернокислотного цеха сильно упрощается (см. рис. 11.3).

На заводах, использующих в качестве сырья элементарную серу, применяют главным образом распылительные циклонные печи, в которых расплавленная сера распыляется тангенциально поступающей струей воздуха и хорошо перемешивается с ним при вращении потока в камере печи.

Расчет состава газа по формуле (11.2) упрощается, так как $m=1$. При сжигании серы в воздухе ($n=21$)

$$c_{O_2} = 21 - c_{SO_2} \quad (11.3)$$

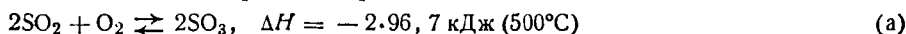
11.3. КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Контактным способом производится большое количество сортов серной кислоты, в том числе олеум, содержащий 20% свободной SO_3 , купоросное масло (92,5% H_2SO_4 и 7,5% H_2O), аккумуляторная кислота примерно такой же концентрации, как и купоросное масло, но более чистая. Контактный способ производства серной кислоты из сернистого газа включает три стадии: 1) очистку газа от вредных для катализатора примесей; 2) контактное окисление диоксида серы в триоксид; 3) абсорбцию триоксида серы серной

кислотой. Главной стадией является контактное окисление SO_2 в SO_3 ; по названию этой операции именуется и весь способ.

Контактное окисление диоксида серы является типичным примером гетерогенного окислительного экзотермического катализа.

Равновесие обратимой реакции



в соответствии с принципом Ле Шателье сдвигается в сторону образования SO_3 при понижении температуры и повышении давления; соответственно увеличивается равновесная степень превращения SO_2 в SO_3 :

$$x_p = G^*/G_{\max} = p_{\text{SO}_3}^*/(p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{SO}_3}^*), \quad (\text{11.4})$$

где G^* — масса SO_3 , полученная в состоянии равновесия; $G_{\max}$ — наибольшая масса SO_3 , которая могла бы получиться при полном превращении SO_2 в SO_3 по реакции (a); $p_{\text{SO}_2}^*$ и $p_{\text{SO}_3}^*$ — равновесные парциальные давления SO_2 и SO_3 или равновесные объемные концентрации*.

Повышение давления увеличивает и скорость реакции (a). Количественно равновесие вычисляют по константе, которая определяется как корень квадратный из общепринятой константы равновесия

$$K_1 = \sqrt{K_p} = \sqrt{\frac{(p_{\text{SO}_3}^*)^2}{(p_{\text{SO}_2}^*)^2 p_{\text{O}_2}^*}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* \sqrt{p_{\text{O}_2}^*}}, \quad (\text{11.5})$$

или в пересчете на начальные концентрации SO_2 (p_{SO_2}) и O_2 (p_{O_2})

$$K_1 = \frac{x_p}{1 - x_p} \frac{1}{\sqrt{\frac{(p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p) P}{100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}}}, \quad (\text{11.6})$$

где P — общее давление газа, обычно равное 0,1 МПа.

Зависимость K_1 от температуры, показанная для производственного интервала температур на рис. 11.4, вычисляется по уравнению Вант-Гоффа [см. (2.10)]. Равновесную степень превращения x_p обычно вычисляют по значениям K_1 , которые приводятся в справочниках и руководствах по серной кислоте. Для вычисления используют преобразованную формулу (11.6) при $P=0,1013$ МПа (1 атм):

$$x_p = \frac{K_1}{K_1 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}{(p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p) P}}}. \quad (\text{11.7})$$

* Равновесные объемные концентрации обозначают символом c^* .

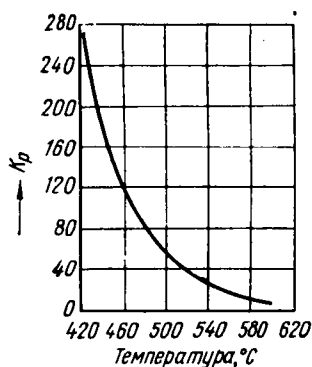


Рис. 11.4. Зависимость константы равновесия K_1 от температуры при нормальном давлении

Из уравнения (11.7) вычисляют x_p методом последовательных подстановок в подкоренное выражение предварительно вычисленного значения x_p до достижения равенства правой и левой частей уравнения.

Открыты сотни веществ, ускоряющих реакцию окисления SO_2 , но были применены в производстве лишь три катализатора: 1) металлическая платина; 2) оксид железа; 3) пентаоксид ванадия. На примерах действия этих катализаторов можно показать влияние понижения энергии активности и уменьшения порядка реакции на скорость процесса. Согласно уравнению $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ скорость прямой реакции гомогенного некаталитического окисления SO_2 долж-

на выражаться уравнением третьего порядка (порядок реакции $n=2+1=3$):

$$\vec{u} = dc_{\text{SO}_2}/d\tau = k_1 c_{\text{SO}_2}^2 c_{\text{O}_2}, \quad (11.8)$$

где c_{SO_2} , c_{SO_2} и c_{O_2} — текущие концентрации в данный момент.

Эта реакция происходит крайне медленно вследствие малой вероятности столкновения трех молекул и очень большой энергии активации $E \geq 300$ кДж/моль SO_3 . На окисдно-железном катализаторе (Fe_2O_3) скорость прямой реакции выражается уравнением

$$\vec{u} = \frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_k \left(\frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}} \right)^{1.5} c_{\text{O}_2}, \quad (11.9)$$

согласно которому порядок снижается до $n=1,5+1=2,5$, а энергия активации составляет $E_k=160$ кДж/моль при высоких температурах зажигания $t_3 > 600 \div 650^\circ\text{C}$ в зависимости от соотношения $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ в газовой смеси.

Для ванадиевых катализаторов с калиевым активатором ($n\text{V}_2\text{O}_5 + m\text{K}_2\text{O}$) при обычных условиях катализа применимо приближенное уравнение Борескова, в котором суммарная скорость реакции выражается уравнением

$$\vec{u} = \frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_k \left(\frac{c_{\text{SO}_2} - c_{\text{SO}_2}^*}{c_{\text{SO}_2}} \right)^{0.8} c_{\text{O}_2}; \quad (11.10)$$

$n=0,8+1=1,8$ и $E_k=92$ кДж/моль при $t_3 > 400^\circ\text{C}$. Уравнение (11.10) недостаточно точно при малых степенях окисления (малых x) и при высоких температурах. Ивановым и Боресковым предложено и более точное уравнение, справедливое в широких

пределах изменения c_{SO_2} , c_{O_2} и x :

$$u = k_k c_{\text{O}_2} \frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2} + 0,7 c_{\text{SO}_2}} \left[1 - \left(\frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2} c_{\text{O}_2}^{1/2} K_1} \right)^2 \right]. \quad (11.11)$$

Для наиболее активного платинового катализатора (металлическая платина)

$$u = \frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_k \frac{c_{\text{SO}_2} - c_{\text{SO}_2}^*}{\sqrt{c_{\text{SO}_2}}}, \quad (11.12)$$

где $c_{\text{SO}_2}^*$ — равновесная концентрация SO_2 ; $n=1$ и $E_k=68$ кДж/моль при $t_3 < 350^\circ\text{C}$.

Однако платина вышла из употребления вследствие дороговизны и легкой отравляемости примесями обжигового газа, особенно мышьяком. Оксид железа дешевый, не отравляется мышьяком, но при обычном составе газа (7% SO_2 и 11% O_2) он проявляет каталитическую активность только выше 625°C , т. е. когда $x_p < 70\%$, и поэтому применялся лишь для начального окисления SO_2 до достижения x_p 50—60%. Ванадиевый катализатор менее активен, чем платиновый, но дешевле и отравляется соединениями мышьяка в несколько тысяч раз меньше, чем платина; он оказался наиболее рациональным, и только он применяется в производстве серной кислоты в СССР. Ванадиевая контактная масса содержит в среднем 7% V_2O_5 ; активаторами являются оксиды щелочных металлов, обычно применяют активатор K_2O ; носителем служат пористые алюмосиликаты или диоксид кремния. Обычные ванадиевые контактные массы представляют собой пористые гранулы, таблетки или кольца. При катализе оксид калия превращается в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, а контактная масса в общем представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора пентаоксида ванадия в жидком пиросульфате калия.

Ванадиевая контактная масса эксплуатируется при $400\text{—}600^\circ\text{C}$. При увеличении температуры выше 600°C начинается необратимое снижение активности катализатора вследствие изменения структуры зерна и состава активного компонента. При понижении температуры активность катализатора резко снижается вследствие превращения $\overset{+5}{\text{V}}$ в $\overset{+4}{\text{V}}$ с образованием малоактивного сульфата ванадила VOSO_4 .

Процесс катализа складывается из диффузионных и кинетических стадий (см. гл. 5). В крупных гранулах контактной массы суммарная скорость процесса определяется диффузией реагентов в порах. Обычно применяют гранулы около 5 мм в поперечнике, при этом на первых стадиях окисления лимитирует скорость диффузии в порах, а на последних (при $x \geq 80\%$) скорость самого катализа, точнее активированной сорбции кислорода.

Рациональная концентрация SO_2 в газе определяется соотношением $\text{O}_2 : \text{SO}_2$, которое должно быть более 1. Так, при сжигании серы в воздухе сернистый газ должен содержать около 10% SO_2 [следовательно, 11% SO_2 по формуле (11.3)], а обжиговый газ из колчедана до 9% SO_2 по формуле (11.2).

Используя уравнение (11.11), определяют по опытным данным общую константу скорости процесса k_k на разных стадиях процесса, а во время проектирования при известной k_k определяют τ для аппаратов, близких по гидродинамическому режиму к идеальному вытеснению (см. гл. 3). Объем катализатора v_k рассчитывают по уравнению

$$v_k = \xi V_r \tau, \quad (11.13)$$

где ξ — так называемый коэффициент запаса; V_r — расход газа; τ — время.

Если в опытах k_k определялась на измельченном катализаторе в кинетической области, как определяли Боресков и Иванов, то ξ учитывает прежде всего диффузионное торможение и на первой стадии контактирования принимается $\xi=2$ или даже $\xi=2,5$, учитывая постепенное падение активности катализатора на первой полке вследствие температурной порчи и отравления. При определении активности в опытах на натуральном зерне возможно $\xi=1,3 \div 1,5$.

Максимальный выход SO_3 для данного времени контакта τ получается при определенной оптимальной температуре (см. рис. 5.3). Следовало бы начинать процесс при максимально возможной температуре 600°C, а затем непрерывно отводить теплоту реакции, с тем чтобы закончить катализ при минимально возможной температуре 400°C.

В трубчатых аппаратах теплота отводится непрерывно, но такие аппараты при испытаниях оказались неудобными в эксплуатации. Применяют полочные аппараты со ступенчатым отводом теплоты между полками.

На ряде заводов эксплуатируются четырех- или пятиполочные контактные аппараты с теплообменниками между полками производительностью от 50 до 500 т/сут в пересчете на H_2SO_4 . Цилиндрический корпус аппарата диаметром до 12 м и высотой до 30 м по габаритам и металлоемкости много меньше системы реакторов, что наглядно видно из сопоставления рис. 5.8 и 5.10. Однако для современных мощных серноокислотных систем производительностью 1000—1500 т/сут H_2SO_4 необходимо было бы устанавливать в теплообменниках несколько тысяч труб, что создало бы трудности для ремонта аппарата и понизило бы надежность работы всей химико-технологической системы. Поэтому в составе мощных серноокислотных систем устанавливают полочные аппараты без внутренних теплообменников.

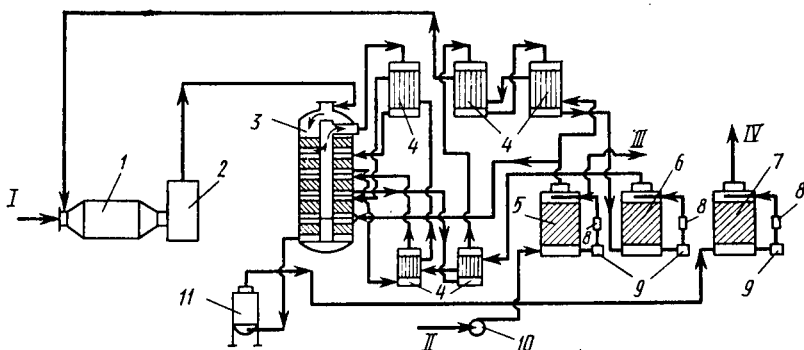


Рис. 11.5. Схема производства серной кислоты из серы:

1 — печь сжигания; 2 — паровой котел; 3 — контактный аппарат; 4 — теплообменник; 5 — сушильная башня; 6, 7 — моногидратные абсорберы; 8 — холодильники кислоты; 9 — сборники кислоты; 10 — воздуходувка; 11 — экономайзер; I — сера; II — воздух; III — кислота (купоросное масло на склад); IV — отходящий газ в атмосферу

На рис. 11.5 представлена схема производства серной кислоты по способу двойного контактирования (ДК) из природной или газовой серы, не содержащей контактных ядов (соединений мышьяка, селена и др.).

Расплавленная и отфильтрованная от минеральных примесей сера сжигается в потоке предварительно высушенного воздуха. Полученный сернистый газ с массовой долей около 10% SO_2 с температурой свыше 1000°C охлаждается в паровом котле до 420°C и поступает в пятислойный контактный аппарат. В трех верхних слоях катализатора происходит окисление диоксида серы примерно на 60% в каждом и адиабатическое повышение температуры по уравнениям (5.16) (рис. 11.6, а также рис. 5.9). Охлаж-

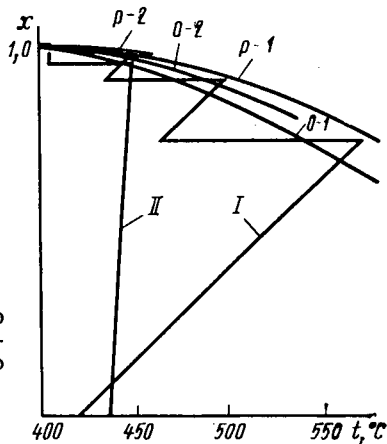


Рис. 11.6. Диаграмма $x-t$ для пятислойного аппарата системы ДК с промежуточным теплообменом и абсорбцией SO_3 после третьего слоя:

P-1 и P-2 — кривые равновесия для I и II стадий; O-1 и O-2 — оптимальные кривые для I и II стадий; I и II — изменение x и t в I и II стадиях контактирования

дением газа в теплообменниках между полками достигается ступенчатое приближение к оптимальной кривой. На выходе из третьего слоя достигается степень превращения SO_2 в SO_3 на 93—95%, при этом адиабата приближается к равновесной кривой и скорость реакции сильно уменьшается. Поэтому в способе двойного контактирования (ДК) газ после третьего слоя поступает на абсорбцию, триоксид серы поглощается практически полностью; равновесие не лимитирует процесс; соотношение $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ достигает 10 : 1 и в четвертом слое содержащийся в газе диоксид серы (около 0,5%) окисляется на 90—95%. На некоторых заводах ограничивались четырьмя слоями.

По схеме же, представленной на рис. 11.5, газ после четвертого слоя охлаждается добавкой холодного воздуха, проходит еще пятый слой, после которого общая степень превращения составляет 99,5% или выше. Однако и такая степень превращения не полностью удовлетворяет современным требованиям по охране природы (см. гл. 7).

Абсорбция триоксида серы проводится в башнях с насадкой, орошаемых раствором кислоты, которая содержит 98,3—98,6% H_2SO_4 . Такая кислота в технике называется моногидратом. Она, являясь азеотропной смесью (см. рис. 11.2), обладает наилучшей поглотительной способностью. Степень абсорбции свыше 99%. При небольшом разбавлении кислоты над нею появляются водяные пары, образующие с SO_3 мельчайшие капельки сернокислотного тумана, которые плохо улавливаются в башнях с насадкой. Степень абсорбции резко снижается. Для улучшения абсорбции кислоту, поступающую в абсорберы, охлаждают в трубчатых холодильниках воздухом или водой до 60—70°C. В абсорберах и сушильной башне количество циркулирующей орошающей кислоты во много раз больше, чем необходимо для поглощения SO_3 , и определяется тепловым балансом. Схема циркуляции кислоты показана на рис. 11.7. Небольшая доля кислоты передается на сушильную башню и с нее отбирается готовая продукция — купоросное масло.

Теплота реакции используется для подогрева воздуха, поступающего в печь сжигания серы, и для нагревания газа, направляемого в аппарат после первой стадии абсорции.

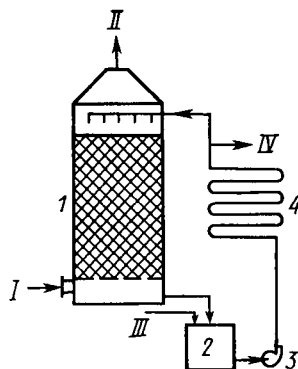
Расходные коэффициенты на 1 т моногидрата H_2SO_4 составляют примерно: серы — 0,34 т, электроэнергии — 85 кВт·ч, воды — 70 м³. Коэффициент использования серы — 0,95.

Технологическая система производства сильно усложняется при переработке газа от обжига колчедана, сульфидов цветных металлов и газовой серы, полученной из колчедана. Эти газы содержат остатки пыли после сухой очистки в печном отделении (см. рис. 11.3), контактные яды в виде оксидов мышьяка, селена, аэрозолей цветных металлов, а также водяные пары.

В схему производства входит промывное определение, вклю-

Рис. 11.7. Схема циркуляции кислоты:

1 — башня с насадкой; 2 — сборник кислоты; 3 — центробежный насос; 4 — холодильник; I — вход газа; II — выход газа; III — питающая кислота; IV — кислота-продукт



чающее башни с разбрызгиванием кислоты, башни с насадкой и мокрые электрофилтры.

При охлаждении газа имеющийся в нем триоксид серы и пары воды конденсируются в виде мельчайших капелек. В этих капельках растворяется оксид мышьяка. Образуется мышьяковокислотный туман, который частично улавливается в промывных башнях. Одновременно улавливаются остатки пыли (первая башня), селен и другие примеси. Образуется грязная серная кислота (до 5% от общей выработки), которую выдают как нестандартную продукцию. Окончательная очистка газа от трудноуловимого мышьяковокислотного тумана производится в двух последовательно установленных мокрых электрофилтрах. Капельки тумана заряжаются отрицательно и осаждаются на трубчатых осадительных электродах, изготовленных из свинца или углеродсодержащей пластмассы. Очистка газа завершается осушкой его от паров воды концентрированной серной кислотой в башне с насадкой.

Сухой чистый газ после сушильной башни транспортируется через всю аппаратуру турбокомпрессором.

Схема контактного и абсорбционного отделения при переработке газа от обжига колчедана такая же, как и для газа, полученного сжиганием серы (см. рис. 11.5). Однако производительность аппаратов меньше вследствие более низкой концентрации диоксида серы и кислорода.

Мощным средством повышения производительности сернокислотных систем является увеличение концентрации диоксида серы. Высококонцентрированные газы, содержащие до 80% SO_2 , уже начали получать в производстве цветных металлов из их сульфидных руд с применением технического кислорода.

Энерготехнологические циклические системы производства серной кислоты из серы и колчедана. Диоксид серы получают с применением технического кислорода. Высококонцентрированный газ не полностью (например, на 90%) окисляют в контактном аппарате с кипящим слоем катализатора. При абсорбции SO_3 получают высококонцентрированный олеум и моногидрат. Газ после абсорбции возвращают на контактирование. В результате общая степень окисления составляет 99,995%. Для отвода накапливающегося азота часть газа после абсорбции пропускают через малогабаритную сернокислотную установку, из которой азот

выбрасывается в атмосферу. Интенсивность работы циклической системы, работающей под давлением около 1 МПа с применением кислорода, в десятки раз превышает интенсивность обычных систем. Потери серы с отходящими газами снижаются также в десятки раз.

Важнейшие тенденции развития производства серной кислоты типичны для многих химических производств: 1. Увеличение мощности аппаратуры при одновременной комплексной автоматизации производства. 2. Интенсификация процессов путем применения реакторов кипящего слоя (печи и контактные аппараты КС) и активных катализаторов, а также производства и переработки концентрированного диоксида с использованием кислорода. 3. Разработка энерготехнологических систем с максимальным использованием теплоты экзотермических реакций, в том числе циклических и систем под давлением. 4. Увеличение степеней превращения на всех стадиях производства для снижения расходных коэффициентов по сырью и уменьшению вредных выбросов. 5. Использование сернистых соединений (S , SO_2 , SO_3 , H_2S) из технологических и отходящих газов, а также жидких отходов других производств. 6. Обезвреживание отходящих газов и сточных вод.

Глава 12

Минеральные соли и удобрения

Производство минеральных солей и удобрений составляет одну из важнейших задач химической промышленности. Ассортимент минеральных солей, используемых в сельском хозяйстве, самой химической промышленности, металлургии, фармацевтическом производстве, строительстве, быту, составляет сотни наименований и непрерывно растет. Масштабы добычи и выработки солей исключительно велики и для некоторых из них составляют десятки миллионов тонн в год. В наибольших количествах производятся и потребляются соединения натрия, фосфора, калия, азота, алюминия, железа, серы, меди, хлора, фтора и др. Самым крупнотоннажным является производство минеральных удобрений, без достаточного количества которых невозможно выполнение Продовольственной программы.

12.1. ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И УДОБРЕНИЙ

Как уже отмечалось, самым крупным потребителем солей и минеральных удобрений является сельское хозяйство. Связано это с тем, что современное интенсивное сельскохозяйственное производ-

ство невозможно без внесения в почву научно обоснованного количества различных минеральных удобрений, содержащих элементы, которых недостаточно в почве для нормального роста растений и плодов: фосфора, азота и калия, особенно необходимых для образования плодов растений, в частности зерна. Для ряда почв и растительных культур требуются соли магния. Кроме того, почти для всех почв и растений необходимо внесение небольших количеств солей Zn, Mn, Cu, B, Mo и др., называемых микроудобрениями. Таким образом, основной потребитель минеральных солей — сельское хозяйство, которое помимо удобрений в больших количествах расходует различные соли, необходимые как средства защиты растений от сорняков, грызунов, насекомых и грибковых заболеваний. В 1987 г. было произведено 327 тыс. т химических средств защиты растений. Огромные количества минеральных солей используют и в химической промышленности. Так, поваренная соль служит ценнейшим сырьем в производстве соды, хлора, едкого натра, соляной кислоты, металлического натрия. Сульфат натрия используется для приготовления сульфида натрия, целлюлозы, бумаги, в стекловарении. Известняк (карбонат кальция), из которого получают CO_2 , широко используется в производстве соды, карбамида. Многие соли натрия (сульфиты, сульфиды, дихроматы, фториды, фосфаты и т. п.) широко применяют в производстве синтетических волокон, красителей и пластических масс, различных химических реактивов, катализаторов, моющих средств и средств обработки кожи, а также в целом ряде других производств.

Металлургическая промышленность использует некоторые минеральные соли в качестве присадок и плавней при выплавке металла, при обогащении и гидрометаллургической переработке руд.

В производстве строительных материалов соли также являются одним из основных видов сырья. Так, в производстве стекла в огромных количествах расходуются сульфат натрия и сода, соли и оксиды свинца, цинка и бора. Производство цемента основано на использовании известняка — карбоната кальция. В больших количествах расходует карбонат кальция и магния и некоторые соли хрома огнеупорная промышленность. Разнообразные минеральные соли потребляют также горнорудная, целлюлозно-бумажная, текстильная, кожевенная и фармацевтическая промышленность.

12.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

Способы получения солей обычно условно подразделяют на два вида: 1) добычу природных солей, основанную на физических методах переработки материалов (растворении, гидросепарации, выпаривании, кристаллизации, флотации и т. п.); 2) получение

солей из природного минерального сырья, полупродуктов или отходов других производств.

Добыча природных минеральных солей заключается или в извлечении их из природных естественных растворов (рассолов, рап), которые образуют соляные озера (наземные или подземные), или в горной разработке твердых солевых отложений в коях, или в их подземном выщелачивании.

Извлечение минеральных солей из естественных солевых растворов основано на различии в растворимости отдельных солей, образующих этот раствор. Во многих случаях процесс получения соли из рапы соляных озер и лиманов (морских мелководных заливов с высокой концентрацией соли) заключается в кристаллизации соли в естественных условиях или в добыче бассейнным способом при помощи искусственных плоских бассейнов, в которых за счет испарения воды происходит садка солей. Выемку соли в коях ведут открытым или подземным способом, в зависимости от глубины залегания пласта. Таким путем добывают каменную соль, сульфат натрия, соли калия (сильвинит) и магния (карналлит) и т. п. Подземное выщелачивание основано на добыче соли в виде искусственно приготовленного рассола. Таким путем добывают, например, поваренную соль, растворы которой расходуются на производство соды и электролитических хлора, водорода и едкого натра.

Обычно подземное выщелачивание осуществляют, размывая пласт водой, закачиваемой в него через буровые скважины. Через скважины происходит и откачивание рассола (полученного выщелачиванием или естественного) с помощью специальных погружных насосов или сжатого воздуха (эрлифтный подъем). Естественные рассолы обычно имеют более низкую концентрацию, чем это требуется для технологии соответствующих солей, поэтому их доукрепляют в специальных резервуарах — сатураторах и, как правило, подвергают очистке. Иногда природные рассолы перерабатывают выпариванием для получения выворочной (твердой) соли. Сырьем для производства солей помимо различных природных минералов служат также полупродукты химической промышленности и различные промышленные отходы.

Производство солей включает разнообразные операции. Однако технологические схемы производства почти всех солей содержат многие типовые процессы, общие для солевой технологии. Большинство типовых процессов составляют физические методы переработки, особенно на стадии подготовки сырья и окончательной доработки продукта. К подготовительным операциям относятся дробление, обогащение, сушка сырья, растворение и т. п. Завершающие стадии процесса включают: растворение, фильтрацию, отстаивание, выпаривание, кристаллизацию, сушку готового продукта и т. п.

Собственно же образование минеральных солей происходит при химических процессах: обжиге, выщелачивании, обменном разложении, реакциях нейтрализации и т. п. Скорость большинства из этих гетерогенных процессов описывается уравнением

$$\frac{dG}{d\tau} = kF\Delta c.$$

Интенсификация процесса осуществляется так же, как и в других отраслях технологии, за счет увеличения коэффициента массопередачи k , поверхности соприкосновения фаз F и движущей силы процесса Δc .

Основные технологические приемы интенсификации процессов: тонкое измельчение и обогащение твердого минерального сырья, энергичное перемешивание фаз, использование высоких температур и т. п.

В основе производства солей из полупродуктов химической промышленности лежат реакции нейтрализации. Таким путем получают большинство азотных удобрений из кислот и щелочей (сульфат аммония, нитраты аммония, натрия и калия). Многие соли образуются в качестве побочных продуктов других производств. Так, при получении глинозема из нефелина в качестве побочных продуктов выделяются сода и поташ K_2CO_3 .

В производстве диоксида титана и при серноокислотном травлении металлов в больших количествах образуется железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

12.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Минеральными удобрениями называют соли, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания, развития и роста растений и вносимые в почву для получения высоких и устойчивых урожаев.

Для образования растительной ткани в первую очередь требуются углерод, кислород и водород, составляющие основу органической массы растений, а также азот, фосфор, калий, магний, кальций, сера, железо. Углерод растения усваивают в основном из воздуха, утилизируя углекислый газ атмосферы и превращая его в результате фотосинтеза в органический углерод, накапливаемый в растении, и кислород, выделяемый в атмосферу. Все остальные элементы растения получают из почвы. Среди перечисленных питательных веществ, вносимых в почву, важнейшими являются азот, фосфор и калий.

Эти питательные вещества в удобрениях могут содержаться в различных соотношениях и в разном виде. В зависимости от этого и свойства минеральных удобрений будут различными. Поэтому минеральные удобрения классифицируют по их агрохимическому значению, количеству и видам питательных веществ, раст-

воримости в почвенных водах, физиологическому действию на удобряемые почвы и т. п.

По агрохимическому значению минеральные удобрения делят на прямые и косвенные. Прямые и называют удобрения, содержащие питательные элементы в виде соединений, непосредственно усваиваемых растениями. Косвенные удобрения служат для мобилизации питательных веществ, уже имеющихся в почве, путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. Так, внося молотый известняк или доломит, уменьшают кислотность почвы, а используя гипс, улучшают свойства солончаковых почв и т. п.

Прямые минеральные удобрения могут содержать одно или несколько питательных веществ. В наибольших количествах под посев вносятся три главных питательных вещества: азот, фосфор и калий. По содержанию этих элементов минеральные удобрения подразделяют на односторонние (или простые) и комплексные; в состав простых удобрений входит один из главных питательных элементов. Удобрения, содержащие два или три элемента (комплексные удобрения), называют соответственно двойными и тройными. Последние называют также и полными, поскольку они содержат все главные питательные элементы.

В особую группу выделяют микроудобрения, содержащие элементы Zn, Cu, Mn, B и др., в очень малых количествах расходуемые растениями. Такие удобрения вносят в количествах менее 1 кг на гектар.

По степени растворимости в почвенных водах удобрения можно подразделить на водорастворимые и растворимые в почвенных кислотах. В воде растворимы все азотные и калийные удобрения. Эти удобрения наиболее легко усваиваются растениями, но зато и быстрее вымываются из почвы почвенными водами.

К удобрениям, растворимым в почвенных кислотах, относится большинство фосфатов. Они гораздо медленнее переводятся в растворимое состояние, но зато и долго сохраняются в почве.

По физиологическому действию на удобряемую почву все удобрения делят на кислые, щелочные и нейтральные. Последние не изменяют pH почвы. По форме (или по физическим свойствам) удобрения подразделяют на обычные и гранулированные. Гранулированные удобрения менее гигроскопичны, не слеживаются при хранении, не выветриваются при внесении в почву и долго не вымываются дождевой влагой. Кроме того, их можно вносить в почву при помощи туковых машин и сеялок.

Отечественная химическая промышленность выпускает свыше 60 видов различных удобрений. Условно разделим все производимые химической промышленностью туки по содержанию главных

питательных веществ на азотные, фосфорные и калийные. Причем условно отнесем все удобрения, содержащие в своем составе азот, к азотным, а калий — к калийным удобрениям.

12.4. ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

К фосфорным удобрениям относятся простой и двойной суперфосфат, принадлежащий к классу водорастворимых удобрений.

Сырье. Для производства элементарного фосфора, фосфорной кислоты, фосфорных удобрений и других соединений фосфора служат природные фосфаты: апатиты и фосфориты. В этих соединениях фосфор находится в нерастворимой форме, главным образом в виде фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ или трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

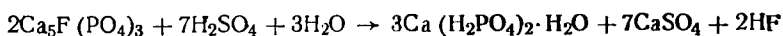
Апатит — минерал, входящий в состав изверженных пород. В Советском Союзе на Кольском полуострове имеются крупнейшие залежи апатитнефелиновой породы. Нефелин $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — сырье алюминиевой промышленности. Апатитнефелиновую породу, содержащую до 70% апатита и до 25% нефелина, разделяют флотацией на апатитовый концентрат, в состав которого входит до 40% P_2O_5 , и нефелиновую фракцию, которая после повторного обогащения содержит до 30% Al_2O_3 .

Фосфориты — породы осадочного происхождения. Содержание P_2O_5 в фосфоритах колеблется от 20 до 30%. В СССР находится крупнейшее месторождение фосфоритов Кара-Тау в Южном Казахстане. Небольшие месторождения фосфоритов имеются в ряде районов СССР. Некоторая часть фосфоритов в виде так называемой фосфоритной муки используется в качестве удобрения для кислых подзолистых почв.

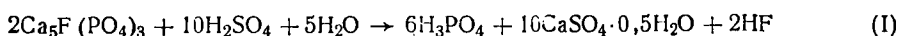
Для получения усваиваемых растениями удобрений, применяемых на любых почвах, нужно перевести нерастворимые природные фосфаты в водорастворимые или легко усваиваемые соли. Растворимость фосфатных солей повышается с увеличением их кислотности. Средняя соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворима лишь в сильных минеральных кислотах, CaHPO_4 растворяется уже в органических кислотах почвы, а наиболее кислая соль — монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — растворима в воде. Перевод нерастворимых природных солей в растворимые осуществляется разложением их кислотами или нагреванием (например, термическая возгонка фосфора).

Производство суперфосфата. Химическая промышленность выпускает простой суперфосфат, представляющий собой в основном смесь монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и гипса CaSO_4 , а также двойной суперфосфат — гидратированный монофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сущность производства простого суперфосфата заключается в сернокислотном разложении фторапатита, которое представляет собой сложный, многофазный гетерогенный процесс, осуществляемый согласно общему уравнению реакции

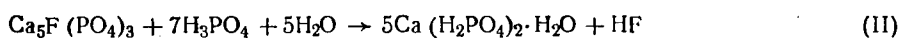


В действительности процесс разложения протекает в две стадии. Первая стадия — это реакция обменного разложения, которая идет на поверхности твердых частиц фосфата при избытке серной кислоты, в результате чего образуется свободная фосфорная кислота:



Эта реакция начинается сразу же после смешения фосфата с серной кислотой и заканчивается через 20—40 мин. При этом температура в реакционном пространстве поднимается до 110—120 °С.

После полного израсходования серной кислоты протекает вторая стадия процесса — разложение оставшегося фосфата накопившейся фосфорной кислотой по уравнению реакции



Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при перенасыщении которого начинает кристаллизоваться. Вторая стадия процесса, называемая созреванием суперфосфата, протекает очень медленно. Скорость ее зависит от применяемого сырья и условий процесса и может продолжаться от 6 до 25 сут. Созревание начинается еще в реакционной суперфосфатной камере, затем процесс продолжается на складе, где суперфосфаг вылеживается, перемешивается и при этом дозревает. Дозревание ускоряется с понижением температуры и удалением влаги, в результате чего ускоряется кристаллизация монофосфата кальция и повышается концентрация H_3PO_4 , реагирующей с оставшимся $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ по реакции (II). Для ускорения дозревания суперфосфата на складе его периодически перемешивают грейферным краном. Наиболее ответственная стадия производства — это приготовление суперфосфата в камере, которое представляет собой сложный гетерогенный процесс, включающий наряду с химическими реакциями более медленные: диффузию фосфорной кислоты внутрь неразложившегося фосфата и кристаллизацию монокальцийфосфата. К основным факторам, определяющим скорость созревания, а также влияющим на структуру и физические свойства суперфосфата, относятся температура в камере и концентрация серной кислоты. Влияние концентрации серной кислоты на степень разложения фосфатов (степень превращения) представлено на рис. 12.1.

Положение максимумов зависит от вида сырья, соотношения Т : Ж, температуры, времени процесса и др. Скорость и степень

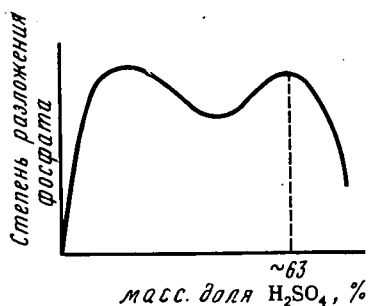


Рис. 12.1. Зависимость степени разложения фосфатов от концентрации серной кислоты ($T, \tau = \text{const}$)

разложения фосфата кислотой низкой концентрации (левый максимум) высоки, но с кислотой низкой концентрации вводится большое количество воды и вместо твердого суперфосфата получается несхватывающаяся пульпа. Второй максимум соответствует примерно 63%-ной серной кислоте. При использовании более концентрированной кислоты жидкая фаза быстро пересыщается сульфатом кальция и он кристаллизуется из раствора в виде мельчайших кристалликов, оседающих на поверхности зерен фосфата в виде плотной корки, препятствующей дальнейшей диффузии кислоты внутрь зерна.

Содержание P_2O_5 в готовом суперфосфате из апатитов составляет 19—20%, а из фосфоритов Каратау — приблизительно 14—15%.

Технологическая схема производства суперфосфата складывается из четырех операций: 1) дозировки серной кислоты и апатитового концентрата; 2) смешения реагентов в смесителе с получением пульпы; 3) схватывания и затвердевания суперфосфатной массы в реакционной камере и 4) дозревания суперфосфата на складе.

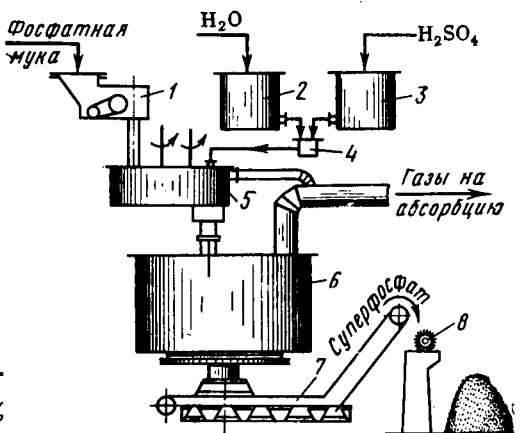


Рис. 12.2. Технологическая схема непрерывного способа производства суперфосфата:

1 — весовой дозатор; 2 — напорный сборник для воды; 3 — напорный сборник для серной кислоты; 4 — дозатор; 5 — смеситель; 6 — суперфосфатная камера; 7 — подкамерный конвейер; 8 — разбрасыватель

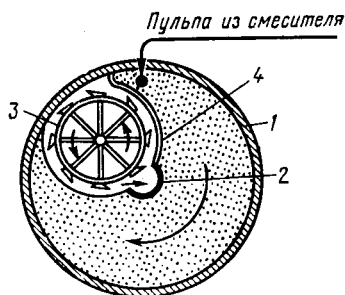


Рис. 12.3. Суперфосфатная камера непрерывного действия (план):

1 — собственно камера — железобетонный цилиндр; 2 — полая чугунная труба; 3 — фрезер; 4 — вертикальная перегородка

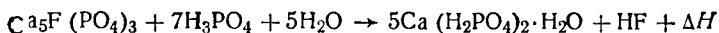
На рис. 12.2 представлена принципиальная схема производства суперфосфата. Системой транспортеров, шнеков и элеваторов апатитовый концентрат со склада подается в весовой дозатор 1, из которого он дозируется в смеситель 5. Сюда же из напорных баков для серной кислоты 3 и воды 2 через дозатор 4, снабженный автоматическим концентратомером, подается разбавленная серная кислота. В смесителе 5 происходит механическое смешение фосфатного сырья и серной кислоты. Образующаяся пульпа подается в суперфосфатную камеру 6, где и получается суперфосфат. Из суперфосфатной камеры подкамерным конвейером 7 суперфосфат подается в отделение дообработки — склад суперфосфата, по которому распределяется разбрасывателем 8. Для улучшения физических свойств суперфосфата его подвергают грануляции в специальных аппаратах — грануляторах (на схеме не показаны).

При разложении фосфатов серной кислотой выделяется большое количество фтороводорода и тетрафторида кремния, при взаимодействии которых образуется кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 . Выделившиеся газы направляются на водную абсорбцию или на производство кремнефторида натрия Na_2SiF_6 .

Основным аппаратом суперфосфатного производства служит суперфосфатная камера, план которой приведен на рис. 12.3. Она представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр 1, который вместе с железобетонным днищем медленно вращается вокруг неподвижной полую чугунной трубы 2, предназначенной для выгрузки суперфосфата из камеры. В зону загрузки через люк в крышке камеры непрерывно поступают суперфосфатная пульпа. В зоне выгрузки у перегородки находится фрезер 3, вращающийся в направлении, противоположном вращению камеры. Готовый суперфосфат срезается ножами фрезера и через полую центральную трубу выгружается из камеры.

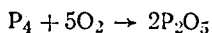
Стандартная суперфосфатная камера (в СССР) имеет диаметр 7,1 м, высоту 2,5 м и совершает один оборот за 1,5—2,5 ч. При этом производительность ее составляет 30—50 т/ч суперфосфата, а интенсивность 550—650 кг/(м³·ч).

Основным недостатком простого суперфосфата является относительно низкое содержание P_2O_5 в удобрении. Для получения более концентрированного фосфорного удобрения разложение природных фосфатов производят 70%-ной фосфорной кислотой по уравнению реакции

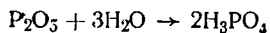


При этом образуется так называемый двойной суперфосфат, производство которого быстро возрастает. Двойной суперфосфат в отличие от простого состоит в основном из монокальцийфосфата и содержит 40—50% P_2O_5 , т. е. в 2—3 раза больше, чем простой, и относится к более ценным безбалластным удобрениям.

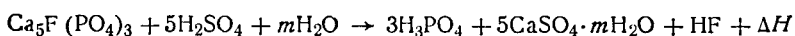
Таким образом, для производства двойного суперфосфата требуется фосфорная кислота. Существует два способа получения фосфорной кислоты — электротермический и экстракционный. Электротермический способ основан на восстановлении фосфора из фосфатов в электродуговых печах с последующим окислением элементарного паробразного фосфора (P_4) до его оксида



и растворения последнего в воде



Таким способом получают концентрированную чистую фосфорную кислоту, как правило, не используемую в производстве суперфосфата. Для его получения применяется экстракционная фосфорная кислота, т. е. извлеченная из природных фосфатов воздействием минеральных кислот, обычно серной. Суть сернокислотного извлечения (экстракции) H_3PO_4 из природных фосфатов состоит в обработке их тонких порошков избытков серной кислоты



Получающуюся фосфорную кислоту отделяют от фосфогипса на барабанных вакуум-фильтрах. Поскольку таким методом можно получить только сильно разбавленную (30—35%) кислоту, ее подвергают концентрированию упариванием.

Технологическая схема производства двойного суперфосфата мало отличается от схемы получения простого суперфосфата (см. рис. 12.2).

Камерный способ получения суперфосфата имеет существенные недостатки: необходимость использования концентрированной фосфорной кислоты для разложения фосфатов и главное — длительное вылеживание продукта на складе для дозревания. Все это требует дополнительных расходов энергии на упарку экстракционной фосфорной кислоты, перемешивание суперфосфата в отделении дозревания (складе) и больших капитальных затрат на сооружение этих дополнительных отделений. Поэтому в последнее время все чаще применяют полностью непрерывные поточные схемы ХТП получения двойного суперфосфата. Основной отличительной особенностью таких схем является исключение суперфосфатной камеры, вместо которой устанавливается распилильная сушилка. В ней пульпа из разбавленной фосфорной кислоты и фосфатного сырья высушивается и одновременно ускоряется процесс разложения фосфатов, достигающий 80—90%. Порошок монокальцийфосфата затем гранулируется, высушивается, нейтрализуется мелом и поступает на склад готовой продукции.

В настоящее время доля простого суперфосфата в общем выпуске фосфорных удобрений непрерывно сокращается за счет того, что вновь создаваемые мощности основаны преимущественно на производстве двойного суперфосфата и сложных удобрений.

12.5. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Азотные удобрения подразделяют на аммиачные, содержащие азот в виде катиона NH_4^+ , нитратные, содержащие азот в виде аниона NO_3^- , аммиачно-нитратные, содержащие оба иона, и амидные, содержащие азот в форме NH_2 . Наиболее распространены в СССР азотные удобрения: нитрат аммония и карбамид (мочевина). Все аммиачные и нитратные соли водорастворимы и хорошо усваиваются растениями, но легко уносятся в глубь почвы при обильных дождях или орошении.

Большинство азотных удобрений получают нейтрализацией кислот щелочами. В качестве примера можно рассмотреть производство основных азотных удобрений — аммиачной селитры и карбамида.

12.5.1. ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Аммиачная селитра — нитрат аммония NH_4NO_3 — производится в огромных количествах, поскольку является не только концентрированным азотным удобрением, но широко применяемым взрывчатым веществом.

Как азотное удобрение аммиачная селитра представляет собой безбалластное удобрение, содержащее 35% азота в аммиачной и нитратной формах. Аммиачная селитра может быть использована как удобрение для любых культур и любых почв. Однако это удобрение имеет плохие физические свойства: кристаллы NH_4NO_3 сильно гигроскопичны и потому, расплываясь на воздухе, слеживаются затем при хранении в крупные агломераты, которые очень трудно вносить в почву. Для уменьшения слеживаемости селитры ее гранулируют с некоторыми негигроскопичными добавками (нитраты кальция и магния, фосфаты кальция); полученные гранулы припудривают тонкомолотым гипсом, каолином, фосфоритной или костяной мукой. Кроме того, нитрат аммония огне- и взрывоопасен, что также осложняет применение его в качестве удобрения. Как правило, нитрат аммония выпускают заводы, производящие аммиак и азотную кислоту.

Процесс производства аммиачной селитры складывается из нейтрализации слабой азотной кислоты газообразным аммиаком:

$$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3, \quad \Delta H = -149 \text{ кДж}$$

упарки полученного раствора и грануляции нитрата аммония. Взаимодействие газообразного аммиака и азотной кислоты — типичный хемосорбционный процесс, протекающий в диффузионной области, поскольку само химическое взаимодействие компонентов

Рис. 12.4. Зависимость концентрации нитрата аммония от концентрации азотной кислоты:

1 — с использованием теплоты нейтрализации для испарения воды; 2 — без использования теплоты нейтрализации

протекает крайне быстро. Кроме того, нейтрализация сопровождается большим тепловыделением. Если вести процесс таким образом, чтобы использовать теплоту реакции на испарение воды, то, применяя 58—60%-ную азотную кислоту, можно непосредственно получать плав аммиачной селитры (концентрацией 95—97% NH_4NO_3), минуя стадию выпаривания (рис. 12.4).

В настоящее время наиболее распространены схемы с частичным выпариванием раствора за счет теплоты нейтрализации. Схема такой установки приведена на рис. 12.5.

Основная масса воды испаряется в реакторе — нейтрализаторе ИТН (использование теплоты нейтрализации) 3, в котором используется теплота процесса нейтрализации. Раствор аммиачной

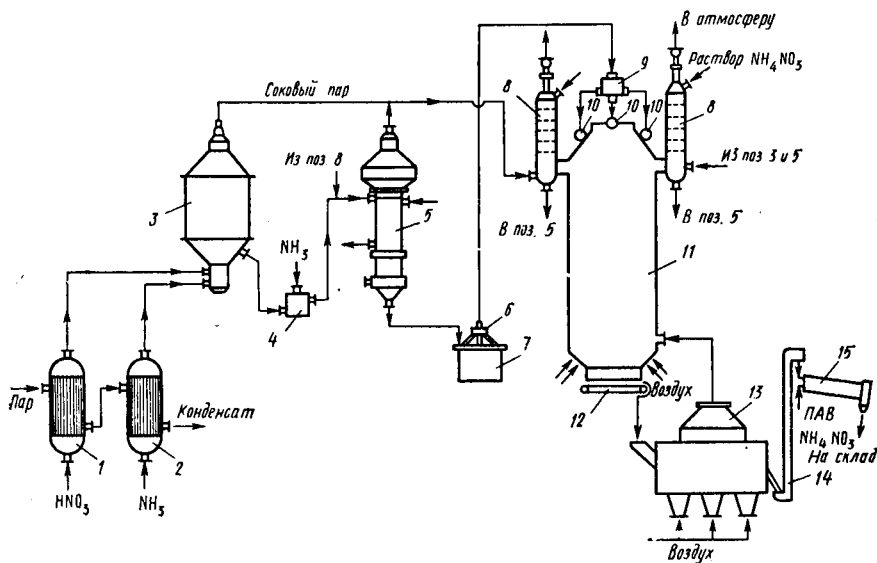
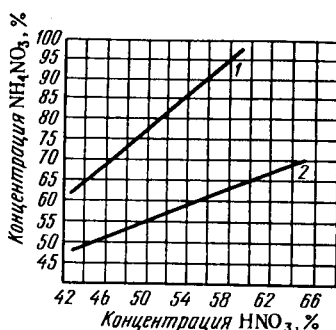


Рис. 12.5. Технологическая схема производства аммиачной селитры:

1 — подогреватель азотной кислоты; 2 — подогреватель аммиака; 3 — нейтрализатор ИТН; 4 — донейтрализатор; 5 — выпарной аппарат; 6 — погружной насос; 7 — сборник плава селитры; 8 — промывная колонна; 9 — напорный сборник для плава; 10 — виброгрануляторы; 11 — грануляционная башня; 12 — транспортер; 13 — холодильник КС; 14 — элеватор; 15 — вращающийся барабан

селитры через донейтрализатор 4 поступает в комбинированный тарельчатый трубчатый выпарной аппарат 5, в котором получают плав, содержащий 99,8% NH_4NO_3 . Соковый пар, образующийся в нейтрализаторе ИТН 3 и выходящий из выпарного аппарата 5, используется как греющий агент. Плав аммиачной селитры погружным насосом 6 подается на грануляцию в грануляционную башню 11. Башня представляет собой полый цилиндр высотой до 55 м, в верхней части которого происходит разбрызгивание плава с помощью акустических виброгрануляторов 10. Навстречу образовавшимся каплям, падающим вниз, подается холодный воздух. Высота полета гранул (50 м) достаточна для полной кристаллизации селитры и остывания до 90—100°C. Дальнейшее охлаждение гранул происходит в холодильнике кипящего слоя 13. Для предотвращения слеживания гранул аммиачной селитры при хранении их подвергают обработке поверхностно-активными веществами (ПАВ) во вращающемся барабане 15.

Схема производства аммиачной селитры характеризуется отсутствием жидкостных выбросов. Газовые же потоки оказываются открытыми. Так, в грануляционной башне образуется газопылевая смесь, для очистки которой от пыли селитры используют тарельчатые скрубберы, орошаемые слабым раствором NH_4NO_3 . Сюда же для очистки поступает соковый пар из реактора-нейтрализатора и выпарного аппарата. Схема снабжена автоматическим регулированием расхода реагентов, температуры и pH среды после нейтрализации и выпарки, а также автоматической системой блокировки, прекращающей поступление растворов на выпарку и плава на грануляцию при нарушении параметров режима.

Отмеченные выше недостатки аммиачной селитры — гигроскопичность, слеживаемость и др. — устраняют изготовлением на ее основе сложных и смешанных удобрений. Так, смешением аммиачной селитры с известняком и сульфатом аммония получают известково-аммиачную селитру, сульфонитрат аммония и т. п. Сплавлением NH_4NO_3 с солями фосфора и калия получают такое ценное полное удобрение, как нитрофоска.

12.5.2. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — наиболее ценное азотное удобрение, легко усваиваемое растениями, содержащее до 46% азота. Карбамид применяют так же, как азотистую добавку, непосредственно в корм скоту.

Карбамид используется не только в сельском хозяйстве, но и в промышленности. Из него готовят карбамидные смолы, идущие на приготoвление ценных пластмасс, древесностружечных плит, синтетических клеев, составов для пропитки тканей. Карбамид применяется в фармацевтической промышленности, при

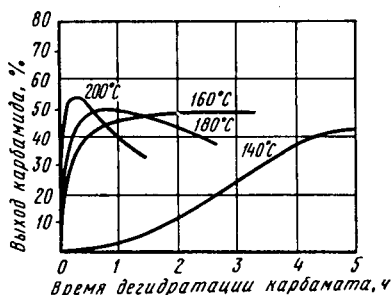


Рис. 12.6. Зависимость выхода карбамида от времени дегидратации карбамата при различной температуре

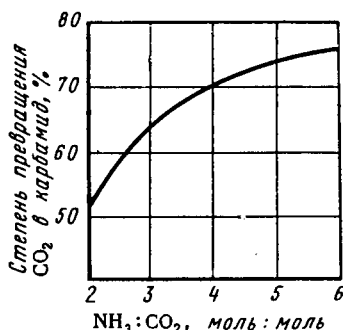
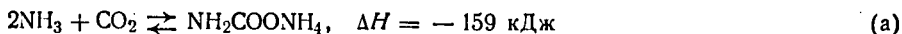


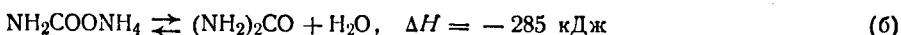
Рис. 12.7. Зависимость выхода карбамида от соотношения аммиака и диоксида углерода ($t=180\div 200^{\circ}\text{C}$, $P=180\div 200$ МПа)

очистке нефтепродуктов, для приготовления синтетического волокна урилона и т. п.

Сырьем для производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода. Синтез карбамида протекает в две стадии. В первой стадии происходит образование карбаминовокислого аммония (карбамата):



Далее карбамат дегидратируется с образованием карбамида:



Суммарно получение карбамида представляет собой гетерогенный процесс в системе Г—Ж, протекающий в кинетической области. Образование карбамата аммония в оптимальных условиях протекает почти полностью и с большой скоростью. Дегидратация же карбамата происходит медленно, не полностью и ускоряется лишь в жидкой фазе. Время дегидратации карбамата резко уменьшается с повышением температуры, при этом возрастает и выход карбамида (рис. 12.6). Для увеличения выхода карбамида наряду с повышенной температурой используют избыток NH_3 сверх стехиометрического, который препятствует образованию побочных продуктов (рис. 12.7).

Поскольку синтез карбамида протекает с уменьшением газового объема, увеличение давления повышает выход карбамида. В промышленности синтез карбамида ведут при $180\text{—}200^{\circ}\text{C}$, $18\text{—}20$ МПа и 100%-ном избытке аммиака. При использовании 100%-ного диоксида углерода и абсолютно чистого аммиака выход карбамида (по CO_2) в оптимальных условиях составляет $60\text{—}70\%$. Для улучшения экономических показателей процесса не вступив-

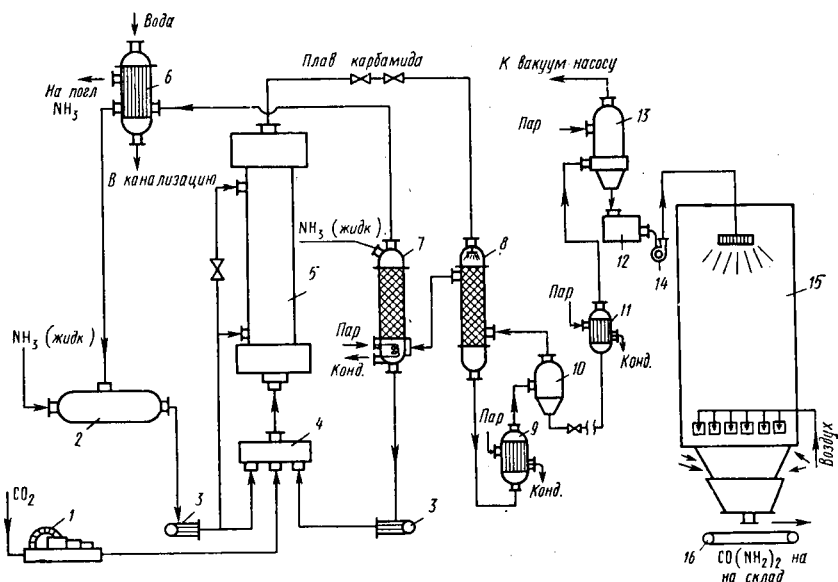


Рис. 12.8. Упрощенная схема производства мочевины с жидкостным рециклом: 1 — компрессор подачи CO_2 ; 2 — сборник жидкого аммиака; 3 — насос; 4 — смеситель; 5 — колонна синтеза; 6 — конденсатор; 7 — промывная колонна; 8 — ректификационная колонна; 9, 11 — подогреватели; 10 — сепаратор; 12 — сборник плава; 13 — вакуум-выпарной аппарат; 14 — насос подачи плава; 15 — грануляционная башня; 16 — транспортер готовой продукции

шие во взаимодействие аммиак и CO_2 , как правило, используют или для производства других продуктов (разомкнутые схемы), или снова возвращают в процесс (замкнутые схемы).

Технологические схемы производства карбамида отличаются разными методами разделения и регенерации отходящих газов: использование их в смежном производстве аммиачной селитры; раздельное поглощение NH_3 и CO_2 селективными сорбентами с возвратом этих газов в процесс (газовый рецикл); абсорбция CO_2 и NH_3 водой и возвращение в процесс водных растворов аммонийных солей (жидкостный рецикл) и др. Наиболее экономичной является схема с жидкостным рециклом, в упрощенном виде изображенная на рис. 12.8. Диоксид углерода, сжатый в компрессоре 1 до 20 МПа, аммиак из емкости 2 подаются через смеситель 4 в колонну синтеза 5. Реактор работает в режиме вытеснения; реакционная масса продвигается снизу вверх; из верхней его части выводится плав, состоящий из карбамида, непревратившегося карбамата, избыточного аммиака и воды. После снижения давления дросселированием до 1,6—2 МПа плав поступает в ректификационную колонну 8 и затем через систему подогревателей и сепара-

ции подается на вакуум-выпарку (обычно двухкорпусную). В ректификационной колонне от карбамида отделяется избыточный аммиак, возвращаемый снова в процесс. В подогревателе 9 плав нагревается до 170°C , в результате чего происходит разложение карбамата на CO_2 и NH_3 . Газожидкостная смесь разделяется в сепараторе 10; газовая фаза возвращается в ректификационную колонну, а жидкая — в вакуум-выпарной аппарат 13. Парогазовая смесь из ректификационной колонны, содержащая NH_3 (75%), CO_2 и H_2O , подается в промывную колонну 7, в которой происходит образование раствора аммонийных солей, а в газовой фазе остается только чистый аммиак. В низу колонны температура поддерживается около 100°C , вверху — около 40°C . Концентрированный раствор углеаммонийных солей насосом 3 подается в смеситель 4 и далее попадает в колонну синтеза. Плав карбамида после вакуум-выпарки поступает в накопитель плава (сборник) 12 и насосом 14 подается в грануляционную башню 15 на грануляцию. В некоторых системах вместо грануляции применяют трехкорпусную вакуум-кристаллизацию. Тогда готовый продукт на склад отправляется не в гранулированном, а в кристаллическом виде. Следует отметить, что гранулированный карбамид меньше слеживается, и его легче транспортировать и использовать.

12.6. КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

В качестве калийных удобрений применяют сырые природные вещества (чаще всего сильвинит) и продукты их переработки (хлорид и сульфат калия; 40%-ные калийные соли), а также золу растений.

Основным сырьем для получения калийных удобрений в СССР является сильвинит, представляющий собой породу состава $m\text{KCl} + n\text{NaCl}$, которая содержит $\sim 14\text{—}18\%$ K_2O . В качестве примесей сильвиниту сопутствуют в небольших количествах соединения магния, кальция и др. Из сильвинита получают и основное калийное удобрение — хлорид калия. Получение хлорида калия из сильвинита осуществляется методами галургии, флотационным или комбинированным.

Метод галургии основан на использовании различной растворимости хлоридов калия и натрия (рис. 12.9). С повышением температуры растворимость KCl (s_2) резко возрастает, а NaCl (s_1) меняется незначительно. При совместном присутствии обеих солей растворимость хлорида натрия с ростом температуры падает, а KCl — сильно возрастает. На этих различиях и построены галургические операции разделения. Из диаграммы состояния тройной системы $\text{KCl—NaCl—H}_2\text{O}$ (рис. 12.9) видно, что избирательная кристаллизация KCl возможна из всех растворов, состав которых отвечает полю ниже линии $\text{H}_2\text{O—E}_1$ (10°C) или $\text{H}_2\text{O—E}_2$ (100°C). Если исходный раствор имеет состав, отвечающий точке

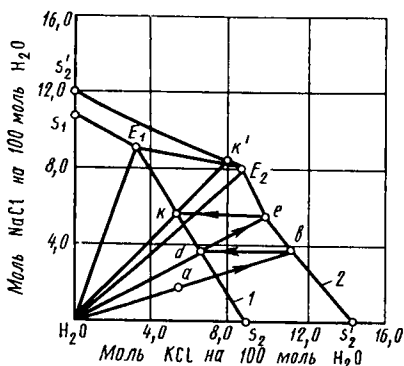


Рис. 12.9. Влияние температуры и совместного присутствия на растворимость хлорида натрия (s_1 и s_1') и хлорида калия (s_2 и s_2'):

s_1 и s_2 при 10°C (кривая 1); s_1' и s_2' при 100°C (кривая 2)

a , а температура его 100°C , то первым из этого раствора начинает кристаллизоваться KCl (точка b). При понижении температуры до 10°C состав раствора изменится вдоль линии bd и часть KCl , а именно ($b-d$) моль, кристаллизуется. Когда такими последователь-

ными операциями нагревания — охлаждения системы придет к составу, отвечающему точке k , то при низкой температуре из этого раствора будет выкристаллизовываться KCl , а при высокой (точка k') — уже хлорид натрия.

Поэтому при получении хлорида калия сильвинит при повышенной температуре обрабатывают насыщенным на холоду раствором обеих солей. При этом раствор обогащается KCl , а часть NaCl переходит в осадок и отделяется фильтрованием. Затем раствор охлаждают; при этом из него выделяются кристаллы KCl , которые отделяют от маточного раствора и высушивают. Маточный раствор снова направляют на растворение сильвинита. Получаемый таким способом технический продукт содержит 52—60% K_2O .

Метод флотации (см. гл. 7) основан на использовании различной смачиваемости водой минералов сильвина (KCl) и галита (NaCl). Флотацию с применением в качестве флотореагентов октадециламина, карбоновых кислот ведут из насыщенных растворов сырых калийных солей. Хлорид калия, получаемый флотационным разделением сильвинита, имеет гораздо более крупную кристаллическую структуру, чем полученный кристаллизацией, поэтому он меньше слеживается.

Глава 13

Электрохимические производства

Электрохимические процессы основаны на взаимных превращениях химической энергии в электрическую и электрической в химическую.

Электрохимическая промышленность, базирующаяся на электрохимических процессах, — одна из крупнейших отраслей народного хозяйства. Она включает электролиз водных растворов, элект-

тролиз расплавленных сред и производство химических источников тока (аккумуляторы, гальванические элементы, топливные элементы и др.).

13.1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

При электролизе водных растворов и расплавленных сред могут быть получены самые разнообразные химические продукты. Электролизом водных растворов хлоридов натрия и калия получают такие многотоннажные химические продукты, как водород, хлор, гидроксиды калия и натрия. Методом электролиза водных растворов осуществляют электрохимический синтез многих неорганических и органических веществ — гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, хлорной кислоты, перманганатов, диоксида марганца, а также адипонитрила (промежуточный продукт в производстве синтетических волокон), антидетонаторов, например тетраэтилсвинца, гидрохинона, фторпроизводных ряда органических соединений и др. На электролизе водных растворов основаны гидроэлектрометаллургия и гальванотехника. Гидроэлектрометаллургия — это извлечение металлов из водных растворов их солей путем электролиза. Электролиз обычно служит завершающей стадией ряда металлургических процессов. Электрохимическими методами получают и рафинируют (очищают) медь, цинк, кадмий, марганец, хром, свинец, олово, благородные металлы.

Гальванотехника применяется в металлообрабатывающей промышленности для нанесения на металлические изделия покрытий из металлов или сплавов. Покрытия наносятся на изделия методом электролиза водных растворов солей металлов с целью защиты от коррозии, повышения твердости и сопротивления механическому износу, с декоративной целью, а также для изготовления и размножения точных металлических копий с различных предметов (гальванопластика). С развитием новых отраслей техники (атомная энергетика, ракетостроение, радиоэлектроника и др.) перед гальванотехникой ставятся более сложные задачи, например высокая стойкость покрытий в экстремальных условиях, определенные магнитные характеристики, высокая жаростойкость, сверхпроводимость, равномерность свойств покрытия на сложнопрофилированной поверхности и др.

Электролиз расплавленных сред используют в металлургии для производства и рафинирования металлов, которые не могут быть получены электролизом водных растворов — целого ряда легких, тугоплавких, благородных и редких металлов, а также сплавов. В настоящее время такие металлы, как алюминий, магний, натрий, литий, титан и многие другие, получают только электролизом расплавленных сред. Электролиз расплавов используют также для получения фтора и бора.

Химические источники тока — устройства, в которых энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию.

К первичным источникам тока, энергия которых может быть использована лишь однократно, относятся батареи и гальванические элементы. Вторичные химические источники тока — это аккумуляторы, работоспособность которых восстанавливается пропусканием электрического тока (в направлении, противоположном тому, в котором протекал ток при разряде). В топливных элементах «топливо», т. е. восстановитель и окислитель, непрерывно и раздельно подводятся к электродам, в результате чего химическая энергия преобразуется в электрическую.

Масштабы применения химических источников тока весьма велики. Все автомобили и самолеты с двигателями внутреннего сгорания снабжены аккумуляторами, приводящими в действие двигатель. Различные электронные устройства, например транзисторные приемники, часы, работают за счет малогабаритных батарей. Большие перспективы имеет электрохимическая энергетика, т. е. применение электрохимических топливных элементов в энергоустановках — автотранспорте, электростанциях и т. д.

Электрохимические методы все более широко внедряют в технику очистки сточных вод, в частности для опреснения сильно-минерализованных вод электродиализом с регенерацией индивидуальных солей, кислот и щелочей (см. гл. 8).

Быстрое развитие электрохимии и внедрение электрохимических процессов в различные отрасли промышленности происходит благодаря большим преимуществам электрохимических методов по сравнению, например, с химическими. В электрохимических производствах аппаратура проще во многих случаях и компактнее, уменьшается число производственных стадий и операций, дешевле сырье и выше полнота его использования; получение ценных товарных побочных продуктов уменьшает себестоимость основных. Одно из главных достоинств электрохимических методов — высокая чистота получаемых продуктов. Основной недостаток электрохимических производств — большой расход электроэнергии, который составляет главную долю себестоимости продуктов. Поэтому для электрохимических производств особенно важно снижение электропотребления путем совершенствования технологии, а также рационального, экономичного использования электроэнергии.

13.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

При электролизе химические реакции происходят в электролите — водном растворе или расплаве под влиянием постоянного электрического тока. В некоторых случаях применяется переменный ток (получение диоксида марганца на платиновых электродах)

или наложение переменного тока на постоянный с целью усиления полезного действия постоянного тока (электрорафинирование металлов). Электрохимические процессы идут при наличии напряжения на аноде и катоде, помещенных в электролит, в котором ток переносится заряженными частицами — ионами. Химическая сущность электролиза заключается в окислительно-восстановительных реакциях: на аноде анионы отдают электроны, т. е. окисляются, а на катоде катионы принимают электроны, т. е. восстанавливаются. На электродах происходит разряд ионов с выделением продуктов электролиза — газообразных, жидких или твердых электрически нейтральных веществ. В электролите происходит диссоциация новых молекул и равновесие, нарушенное при разряде ионов восстанавливается. Если электролиз ведут с растворимым металлическим анодом, то равновесие восстанавливается путем перехода в раствор катионов металла анода (рафинирование металлов).

В электролите обычно присутствует несколько типов ионов, из которых на электроде разряжается тот, который имеет минимальный электродный потенциал; в результате на электродах получают чистые вещества. Очередность разряда ионов теоретически определяется значениями их электродных потенциалов по водородной шкале. За потенциал электрода по водородной шкале принимают электродвижущую силу электрохимической системы, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода в соответствующих условиях.

Величина равновесного потенциала электрода φ по водородной шкале определяется по уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (13.1)$$

где F — постоянная Фарадея; n — количество электронов, переносимых в электродной реакции ($\text{Me}^{n+} + ne^- \rightleftharpoons \text{Me}^0$); $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность потенциалобразующего иона; φ_0 — стандартный (нормальный) потенциал электрода $\varphi_0 = (\varphi_{0,\text{Me}} + \Delta\varphi_{\text{Me,Pt}}) - \varphi_{\text{a,H}_2}^0$; $\Delta\varphi_{\text{Me,Pt}}$ — скачок потенциала на границе двух металлов; $\varphi_{\text{a,H}_2}^0$ — абсолютный потенциал водородного электрода в стандартных условиях.

В табл. 13.1 выборочно приведены значения стандартных (нормальных) электродных потенциалов в водных растворах при 25°C и активности ионов, равной единице.

На практике порядок выделения продуктов электролиза на электродах определяется не только значениями их стандартных электродных потенциалов, но и условиями электролиза: материалом электрода и состоянием его поверхности, концентрацией электролита, интенсивностью его перемешивания, температурой и др. Подбором технологических условий электролиза можно изменить

Таблица 13.1. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °C

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В	Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3,024	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,277
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e^-$	-2,924	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,25
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$	-2,714	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$	-0,036
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,37	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + 2e^-$	0,00
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,66	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,345
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	0,854
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e^-$	-0,74	$4\text{OH}^- + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,401
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,44	$2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	1,36

очередность разряда ионов и добиться достаточно высокой селективности процесса. С этой целью используют, например, явление поляризации (перенапряжения) на некоторых электродах. Поляризация электродов — отклонение электродного потенциала от стандартного (нормального) значения в реальных условиях электролиза. Скорость электрохимического процесса определяется скоростью наиболее медленной его стадии. При лимитирующей стадии массопереноса поляризация называется концентрационной. Если лимитирует стадия разряд-ионизация, то поляризация называется перенапряжением и определяется материалом электрода, состоянием его поверхности, плотностью тока, температурой, составом раствора.

Легкие металлы (литий, калий, натрий, магний, алюминий), а также некоторые тяжелые металлы, например свинец, нельзя получать электролизом водных растворов, так как они более электроотрицательны, чем водород; при электролизе водных растворов солей этих металлов на катоде выделяется водород. Металлы, электродный потенциал которых электроотрицателен, получают электролизом сред, не содержащих водорода, т. е. расплавленных солей, оксидов или гидроксидов металлов. Электролиз расплавленных сред основан на тех же закономерностях, что и электролиз водных растворов, но имеет характерные особенности и отличия, определяемые иными условиями, прежде всего высокими температурами — до 1400 °C. Ионизация происходит за счет возбуждения молекул под действием высоких температур.

Теория электролиза базируется на законах Фарадея, устанавливающих зависимость между количеством электричества, прошедшего через раствор (расплав), и массой продуктов электро-

лиза:

$$G_T = EQ = EI\tau, \quad (13.2)$$

где G_T — масса вещества, выделившаяся на электроде, согласно закону Фарадея, кг; Q — количество электричества, прошедшее через границу электрод — раствор, Кл; I — сила тока, А; τ — время электролиза, ч; E — электрохимический эквивалент вещества, т. е. масса вещества (кг), выделившаяся при прохождении 1 Кл = 1 А·с электричества.

Для выделения 1 моль-экв любого вещества требуется израсходовать одно и то же количество электричества: 96487 Кл или 26,8 А·ч (число Фарадея), т. е. учитывая (13.2) $G_T = \mathcal{E}_x = EF$ и, следовательно, $E = \mathcal{E}_x/F$, где $\mathcal{E}_x$ — химический моль-эквивалент вещества.

Основными технологическими показателями электролиза и критериями рационального использования электроэнергии служат выход по току, степень использования электроэнергии, расходный коэффициент по электроэнергии и напряжение, приложенное к электролизеру. Выходом по току η называется отношение массы вещества, фактически полученного на электроде при электролизе ($G_{пр}$), к массе вещества, которая должна получиться согласно закону Фарадея (G_T). Выход по току может быть выражен в долях единицы или в процентах:

$$\eta = G_{пр}/G_T. \quad (13.3)$$

Теоретическую массу продукта можно определить по формуле, объединяющей оба закона Фарадея:

$$G_T = \frac{I\tau A}{nF}, \quad (13.4)$$

где A — атомная масса или масса иона; n — число электронов, участвующих в реакции.

Выход по току всегда меньше 1 в результате образования на электродах побочных продуктов, потерь целевого продукта из-за растворения в электролите и взаимодействия с ним и т. д. Доля тока, расходуемого на побочные продукты, а также потери анодного и катодного продуктов неодинаковы и выход по току на аноде и катоде имеет разные значения.

Расход электроэнергии при электролизе определяется напряжением на электролизере V (В). Баланс фактического напряжения выражается формулой

$$V_\phi = \varphi_a - \varphi_k + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k + \sum V_{ом}, \quad (13.5)$$

где φ_a и φ_k — анодный и катодный равновесные потенциалы, В; $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ — величины анодной и катодной поляризации, В; $\sum V_{ом}$ — сумма падений напряжения в электролите, диафрагме, контактах, токоподводах, В. Величина $\sum V_{ом}$ оценивается по закону Ома. На-

пример, падение напряжения в электролите рассчитывается по формуле

$$\Delta V_{эл} = i \rho \delta, \quad (13.6)$$

где i — плотность тока в электролите, А/м²; ρ — удельное сопротивление электролита, Ом·м; δ — расстояние между электродами, м.

Теоретическое напряжение разложения определяется как алгебраическая разность равновесных электродных потенциалов

$$V_T = \varphi_a - \varphi_k. \quad (13.7)$$

Значение равновесных потенциалов определяют по уравнению Нернста вида (13.1), они приведены в справочниках.

Теоретическое напряжение на электролизере — термодинамическая величина, она определяется также по формуле

$$V_T = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{nF}, \quad (13.8)$$

где ΔG_{298}° — изменение свободной энергии реакции.

Степень использования электроэнергии (выход по энергии) μ % — это отношение количества электроэнергии W_T , теоретически необходимого для выделения единицы целевого продукта, к фактически затраченному количеству электроэнергии W_Φ :

$$\mu = W_T / W_\Phi. \quad (13.9)$$

Теоретический расход электроэнергии (кВт·ч) на 1 кг или 1 т продукта определяют по формуле

$$W_T = \frac{V_T I \tau}{G_T} = \frac{V_T Q}{G_T}, \quad (13.10)$$

где Q — количество электричества, Кл; V_T определяют по формулам (13.7) или (13.8).

Фактический расход электроэнергии (расходный коэффициент по энергии) определяют из выражения

$$W_\Phi = \frac{V_\Phi I \tau}{G_{пр}} = \frac{V_\Phi Q}{G_{пр}}. \quad (13.11)$$

Подставляя значения W_Φ из (13.11) и W_T из (13.10) в уравнение (13.9), получим

$$\mu = \frac{V_T}{V_\Phi} \eta. \quad (13.12)$$

Из уравнения (13.12) следует, что степень использования электроэнергии тем больше, чем выше выход по току и чем меньше напряжение, приложенное к электролизеру.

В балансе напряжения на электролизере (13.6) только теоретическое напряжение разложения не зависит от технологических условий электролиза. Остальные составляющие баланса определяются материалом электрода и его пористостью, плотностью тока, составом электролита, его температурой и др. Для снижения расхода энергии стремятся уменьшить составляющие баланса напряжения при сохранении выходов по току. С целью уменьшения перенапряжения при выделении продуктов подбирают соответствующий материал электродов и обработку его поверхности (например, нанесение покрытий), повышают температуру электролиза до оптимальной. Снижение падения напряжения в электролите достигается совершенствованием конструкции электролизера и электродов, обеспечивающим минимальные межэлектродные расстояния, а также минимальное газонаполнение электролита.

Промышленный электролиз водных растворов характеризуется значениями выходов по току порядка 80—90% и коэффициентом использования энергии не более 50—60%. Для электролиза расплавов степень использования энергии еще меньше, чем при электролизе водных растворов. Велики значения расходных коэффициентов по электроэнергии. Низкая степень использования электроэнергии повышает стоимость продуктов электролиза (особенно водорода и металлов).

13.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

Электролиз воды — хорошо разработанный и освоенный в промышленности способ производства водорода. Пока этот способ применяется в сравнительно небольших масштабах из-за большого расхода электроэнергии и электролитический водород по себестоимости еще не может конкурировать с полученным конверсионными методами. Планируемое широкомасштабное применение водорода как энергоносителя, в частности как экологически безвредного топлива для транспорта (гл. 9), должно привести к значительному развитию производства водорода электролитическим разложением воды.

При электролизе воды кроме водорода, выделяющегося на катоде, в качестве ценного побочного продукта на аноде выделяется кислород, применяемый в металлургии, химической промышленности и в других отраслях народного хозяйства.

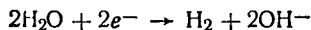
Электролитическое разложение воды проводят в присутствии фоновых электролитов* — кислот, щелочей или солей, так как электрическая проводимость воды весьма мала и составляет $4 \cdot 10^{-6}$ Ом·м⁻¹ для дистиллированной воды и $1 \cdot 10^{-1}$ — для водо-

* Фоновыми называют электролиты, вводимые в раствор, подвергаемый электролизу, для увеличения его электрической проводимости (снижения сопротивления), но не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих при электролизе.

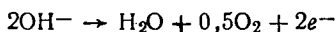
проводной. Для производства водорода электролиз проводят в водных растворах щелочей — NaOH или KOH, менее агрессивных по отношению к конструкционным материалам электродов и электролизных ванн, чем кислоты (хотя электрическая проводимость кислот выше). Материалом для катодов служит сталь; иногда для снижения перенапряжения водорода на стальной катод наносят покрытие из никеля, содержащего серу. Анод изготавливается также из стали с никелевым покрытием для защиты от коррозии.

В щелочной среде протекают следующие электродные процессы:

на катоде



на аноде



В стандартных условиях (25°C, 0,1 МПа) теоретическое напряжение разложения воды согласно (13.8) составляет

$$V_{\tau} = \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{nF} = \frac{237\,190}{2 \cdot 96\,487} = 1,23 \text{ В.}$$

Фактическое напряжение, прилагаемое к электролизеру при электролизе воды, много выше вследствие поляризации электродов и составляет 2,3—2,5 В.

Теоретический расход электроэнергии на получение 1 м³ водорода исходя из уравнения (13.10) будет

$$W_{\tau} = 1,23 \frac{2 \cdot 26,8}{0,024} = 2,55 \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

где 26,8 — число Фарадея, А·ч; 2·26,8 — количество электричества, затраченное на выделение 1 моль H₂; 0,024 — объем 1 моль H₂, м³. Фактический расходный коэффициент по электроэнергии составляет при электролизе воды 5—6 кВт·ч/м³ H₂, что отвечает степени использования электроэнергии $\mu = 50 \div 60\%$.

Для снижения перенапряжения водорода и кислорода на электродах, а также для уменьшения удельного сопротивления электролита электролиз щелочных растворов проводят при повышенных температурах. Зависимость удельного сопротивления ρ щелочного электролита от температуры показана на рис. 13.1. При температурах выше 100°C удельное сопротивление электролита и, следовательно, напряжение на электролизере возрастает из-за увеличения газонаполнения электролита. При высоких температурах электролиз проводят под давлением, снижающим газонаполнение электролита и поляризацию электродов. Применение давления 1—3 МПа позволяет проводить электролиз воды при температуре около 120°C.

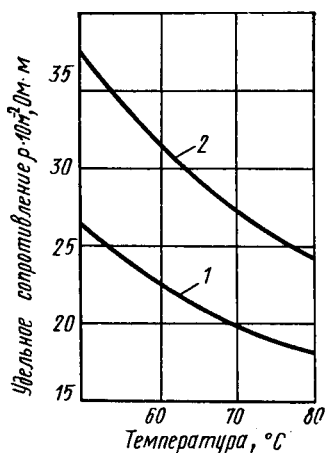


Рис. 13.1. Зависимость удельного сопротивления щелочного электролита от температуры:

1 — раствор КОН (мас. доля 35%); 2 — раствор NaOH (мас. доля 25%)

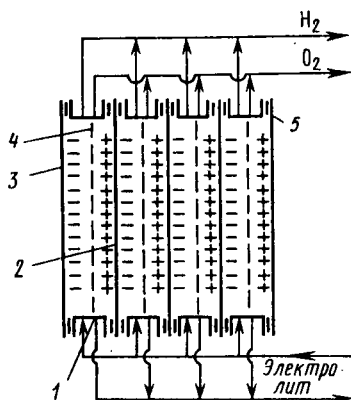


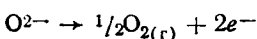
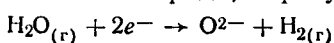
Рис. 13.2. Схема элемента биполярного фильтпрессного электролизера:

1 — рама; 2 — биполярный электрод; 3 — анод; 4 — диафрагма; 5 — катод

Для электролиза воды применяют биполярные электролизеры фильтпрессного типа с циркуляцией электролита. Электролизер составлен из 50—170 отдельных биполярных ячеек. Для наиболее мощных электролизеров (например, ФВ-500) число ячеек составляет 160—170. Схема биполярного электролизера представлена на рис. 13.2. Ячейка состоит из двух стальных биполярных электродов и стальной никелированной рамы, к которой крепится пористая диафрагма, разделяющая внутреннюю полость ячейки на анодное и катодное пространства для раздельного выделения катодного (водород) и анодного (кислород) продуктов. К сплошным биполярным электродам крепятся выносные перфорированные электроды (на рис. 13.2 не показаны) с целью развития электродной поверхности, на которой идут электрохимические реакции. В качестве пористой диафрагмы используют асбестовую ткань, армированную никелевой проволокой. Соединенные последовательно ячейки представляют собой биполярную конструкцию, в которой все промежуточные электроды работают, с одной стороны, как анод, а с другой — как катод, а крайние электроды работают монополярно; к крайним монополярным электродам подведен постоянный электрический ток. Электролит циркулирует между электролизером и сепараторами, в которых газообразные продукты электролиза отделяются от жидкости. Водород и кислород, выделенные в сепараторах, присоединяют к основным газовым потокам, выходящим из электролизера в сборные каналы, а электролит возвращают в электролизер. Фильтпрессные электролизеры

отличаются компактностью и минимальным межэлектродным расстоянием при высокой их производительности.

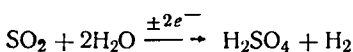
Стоимость электроэнергии составляет 90% себестоимости электролитического водорода, причем степень использования электроэнергии не превышает 30%. Это ограничивает масштабы производства электролитического водорода. Для питания водородных электролизеров иногда используют избыточную электроэнергию АЭС, в периоды недогрузки, а также солнечную энергию (Япония). Одним из путей снижения расхода электроэнергии и интенсификации производства водорода служит высокотемпературный электролиз водяного пара с применением твердых электролитов. Электрохимическое разложение водяного пара с использованием оксидных электролитов (оксиды циркония, модифицированные оксидами кальция, иттрия, ванадия или др.) производят при 800—1000°C и напряжении на электролизере около 1,3 В. Электрическая проводимость в таком электролите достигается за счет ионов кислорода, образующихся при разложении молекул воды:



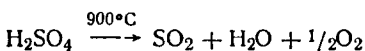
При твердом полимерном электролите (перфторуглеродный полимер с ионоактивными сульфогруппами) температура электрохимического разложения водяного пара значительно меньше — около 150°C, но напряжение на электролизере несколько выше — 1,6—1,7 В.

Для получения водорода предложены различные термоэлектрохимические процессы (циклы).

Сернокислотный цикл включает две стадии: 1) электролиз раствора серной кислоты с выделением на катоде водорода и окислением на аноде диоксида серы согласно суммарной реакции



2) термическое разложение серной кислоты, полученной на стадии электролиза, с образованием диоксида серы



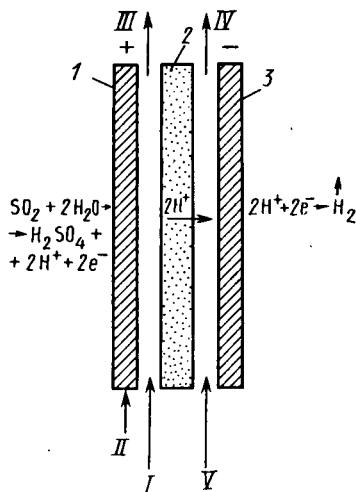
На рис. 13.3 приведена схема электрохимической стадии комбинированной системы. Диоксид серы подают во внутреннюю полость пористого анода, через поры которого SO_2 диффундирует на поверхность и окисляется на ней. Образовавшиеся ионы водорода мигрируют, проходят через пористую диафрагму в катодное пространство и восстанавливаются на катоде, образуя газообразный водород. Серная кислота циркулирует в системе. В электролизере катод выполнен из нержавеющей стали, устойчивой по отношению к серной кислоте. Анодом служит полый внутри, пори-

Рис. 13.3. Схема электрохимической стадии комбинированной системы производства водорода:

I — анод; *2* — диафрагма; *3* — катод; *I*, *V* — серная кислота; *II* — диоксид серы; *III* — серная кислота + диоксид серы в сепаратор; *IV* — серная кислота + водород в сепаратор

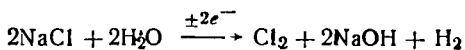
стый графитовый блок. На входе в электролизер концентрация серной кислоты составляет 245 г/дм³, а на выходе — 600—900 г/дм³. При плотности тока 1 кА/м² и температуре 60°C (технологический режим электролиза) напряжение на электролизере 1,15 В, а расход электроэнергии 2,8 кВт·ч/м³ H₂, что значительно ниже чем при электролизе щелочных растворов.

При крупномасштабном производстве электролитического водорода в каскаде соединенных последовательно электролизеров в качестве побочного продукта получают тяжелую воду путем постепенного концентрирования тяжелой воды в электролизерах и ее извлечения методом изотопного обмена. Воду, обогащенную тяжелой водой (D₂O), выводят из последней ступени каскада электролизеров.



13.4. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

Электролиз раствора NaCl — наиболее простой и экономичный метод одновременного получения трех важнейших химических продуктов — хлора, водорода и гидроксида натрия с использованием дешевого и доступного природного сырья. Электролитическое получение хлора, водорода и щелочей — самое крупнотоннажное электрохимическое производство. Суммарная реакция в электролизере может быть выражена уравнением



Хлор при нормальных условиях представляет собой газ желто-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Плотность хлор-газа 3,214 кг/м³, температура сжижения при давлении 0,1 МПа — 34,1°C, температура замерзания — 101,6°C. Хлор применяется в больших масштабах как исходный материал для производства хлорорганических растворителей, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, ядохимикатов. В металлургии хлор применяют для хлорирующего обжига руд, в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности для очистки и отбелики целлюлозы,

бумажной массы и тканей. Большие количества хлора идут на очистку и стерилизацию сточных вод и питьевой воды.

Гидроксид натрия — твердое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде; при 0°C растворимость NaOH — 42 г в 100 г H₂O, а при 20°C — 109 г в 100 г H₂O. Относительная плотность безводного гидроксида натрия 2,13, температура плавления 328°C. Растворы гидроксида натрия имеют сильно щелочную реакцию. Промышленность выпускает твердый гидроксид натрия, содержащий 92—95% NaOH и его водные растворы. Гидроксид натрия используется в производстве многих химических продуктов, прежде всего в промышленности органического синтеза, в целлюлозно-бумажном производстве, в производстве искусственных волокон, в металлургии (производство алюминия), в нефтехимической промышленности и др.

Исходным материалом для электролитического производства хлора, гидроксида натрия и водорода служит очищенный от примесей концентрированный раствор (рассол), содержащий 305—310 г/дм³ NaCl. Сырьем для получения рассола могут служить каменная соль, озерная соль, природные подземные растворы NaCl.

Электролиз раствора NaCl осуществляют двумя методами, различными по электрохимическим процессам на электродах и по аппаратурному оформлению: 1) электролиз с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой и 2) электролиз без диафрагмы с жидким ртутным катодом. Газообразные продукты — хлор и водород при любом способе отличаются высокой чистотой. При электролизе с жидким ртутным катодом и третий продукт — раствор гидроксида натрия имеет высокую концентрацию NaOH и является химически чистым. Благодаря чистоте получаемых продуктов, простому и компактному аппаратурному оформлению, а также несложности, одностадийности химико-технологической системы электролиз раствора NaCl сейчас единственный в мире способ производства хлора и основной способ производства гидроксида натрия.

Электролиз раствора NaCl с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой. Выход продуктов электролиза раствора NaCl зависит от селективности электрохимических реакций на электродах и от химических реакций в объеме электролита. При прохождении постоянного электрического тока через электролит, содержащий ионы Na⁺, Cl⁻, H⁺ и OH⁻, последовательность разряда этих ионов на электродах первоначально определяется величинами их стандартных электродных потенциалов (см. табл. 13.1). На катоде происходит исключительно выделение водорода, поскольку потенциал разряда натрия имеет высокое электроотрицательное значение:



Материалом для катода служит сталь, на которой водород выделяется с относительно невысоким перенапряжением (0,3 В). В реальных условиях электролиза (концентрированный раствор NaCl, содержащий NaOH, температура 90°C) фактический потенциал выделения водорода составляет около —0,845 В. Снижения потенциала до 0,3—0,4 В можно достигнуть применением пористых графитовых катодов, для упрочнения и гидрофобизации пропитанных политетрафторэтиленом и активированных солями меди или серебра.

Накапливающиеся в катодном пространстве гидроксид-ионы образуют нейтральные молекулы гидроксида натрия:



На аноде выделяется хлор



Материалом для анодов ранее служил графит. Сейчас применяют оксидно-рутениевые аноды (композиция из оксидов титана и рутения, нанесенных на титановую основу). Оксидно-рутениевые аноды более прочны, чем графитовые, и не реагируют с кислородом, образующимся вследствие побочной анодной реакции. Стандартный потенциал хлора более электроположителен, чем OH^- -ионов, но на угольных и оксидно-рутениевых анодах OH^- -ионы разряжаются с большим перенапряжением; поэтому основной анодный процесс — выделение хлора — реакция (г). Выделению хлора на аноде способствует повышение концентрации NaCl в исходном электролите и повышение температуры, так как в этих условиях понижается равновесный потенциал разряда Cl^- , а также фактический электродный потенциал ввиду уменьшения перенапряжения разряда хлорид-ионов.

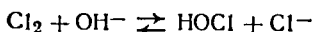
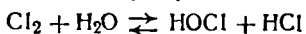
В промышленных условиях при электролизе раствора NaCl наряду с основными электрохимическими реакциями идут побочные — на аноде и в объеме электролита.

На аноде образуется кислород

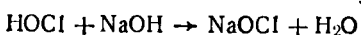


при взаимодействии которого с углеродом графитового анода образуется диоксид углерода.

В объеме электролита анодного пространства в результате гидролиза хлора идут химические реакции с образованием побочных продуктов гипохлорита, хлората и хлорида натрия:



В межэлектродном пространстве, куда вследствие диффузии попадают ионы OH^- и молекулы NaOH, идет реакция



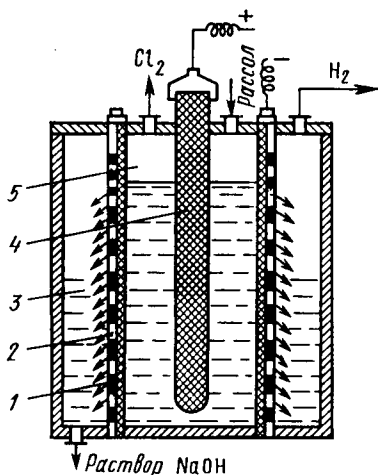
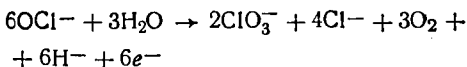


Рис. 13.4. Схема электролизера с фильтрующей диафрагмой:

1 — пористая асбестовая диафрагма; 2 — перфорированный стальной катод; 3 — катодное пространство; 4 — графитовый анод; 5 — анодное пространство

На аноде происходит электрохимическое окисление ионов OCl^- с образованием хлората:



Побочные реакции снижают выход по току основных продуктов и повышают расходные коэффициенты по электроэнергии. Условия электролиза и конструкция электролизеров направлены на

минимальное протекание побочных реакций и достижение максимального выхода по току целевых продуктов. Для этого электролиз реализуют в электролизерах непрерывного действия с вертикальными фильтрующими диафрагмами при противотоке движения электролита и OH^- -ионов. Схема элемента электролизера представлена на рис. 13.4. Корпус ванны, обычно прямоугольный, разделен на катодное и анодное пространства пористой диафрагмой из асбеста, модифицированного полимерными веществами. Диафрагма плотно прилегает к перфорированному (с множеством отверстий) или сетчатому стальному катоду*. В современных электролизерах катоды имеют гребенчатую разветвленную форму с целью развития поверхности. В анодном пространстве расположен окисно-рутениевый анод. Очищенный рассол подают в анодное пространство и вследствие гидростатического давления он фильтруется через диафрагму и катод в катодное пространство. Из катодного пространства непрерывно отводят водород и раствор гидроксида натрия, а из анодного пространства — хлор. В образующемся хлор-газе содержится 95—96% Cl_2 . Хлор-газ охлаждают до 20°C (при этом конденсируется вода) и дополнительно сушат промывкой концентрированной серной кислотой. Для транспортировки хлор сжижают под давлением 1—1,2 МПа (или при -5 — -25°C под давлением 0,3—0,6 МПа) и перевозят в баллонах или цистернах. Катодный продукт — раствор гидроксида натрия содержит 120—140 г/дм³ NaOH и 170—180 г/дм³ не разложившегося NaCl. Раствор выпаривают, при этом NaCl переходит в твердую фазу, так как его растворимость резко понижается с увеличением концентрации NaOH. После выпарки и плавки щелоков

* Диафрагму получают осаждением в вакууме на катодную сетку асбестового волокна из пульпы, содержащей асбест.

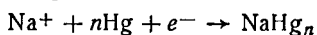
получают безводный гидроксид натрия, содержащий 92—95% NaOH и 2—4% NaCl.

Условия электролиза и средние показатели работы электролизеров типа БГК-100 (150), работающих в СССР:

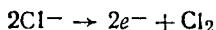
Нагрузка по току, кА	100(150)
Рабочее напряжение, В	3,45
Плотность тока, кА/м ²	1,45
Выход по току, %	96,0
Расход электроэнергии на 1 т хлора, кВт·ч	2720

В последние годы для электролиза раствора NaCl начали применять фильтрпрессные электролизеры большой мощности с биполярными электродами.

Электролиз раствора хлорида натрия с ртутным катодом. На ртутном катоде водород выделяется с большим перенапряжением; потенциал разряда иона H⁺ на ртутном катоде составляет 1,7—1,85 В. Натрий выделяется на ртутном катоде с большим эффектом деполяризации, т. е. потенциал разряда иона Na⁺ на ртути много ниже стандартного и равен 1,23 В. Явление деполяризации ртутного катода обеспечивается тем, что разряд ионов натрия происходит с образованием химического соединения — амальгамы натрия



которая непрерывно отводится с поверхности анода, растворяясь в избытке ртути. На перфорированном графитовом (или оксидно-рутениевом) электроде выделяется хлор



Амальгаму натрия, содержащую 0,1—0,3% Na, выводят из электролизера и разлагают нагретой водой в другом реакторе-разлагателе. В разлагателе идет электрохимическая реакция, соответствующая процессу в короткозамкнутом гальваническом элементе NaHg_n[NaOH]C, в котором амальгама служит отрицательным электродом:

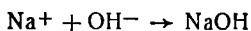
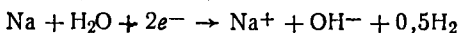


Схема электролизера с ртутным катодом показана на рис. 13.5. Глубоко очищенный концентрированный раствор NaCl подают в наклонный удлиненный электролизер, по дну которого самотеком, противотоком рассолу, движется ртуть, служащая катодом. Над ртутью расположен горизонтальный оксидно-рутениевый (или перфорированный графитовый) анод, погруженный в рассол. Анолит, содержащий около 270 г/дм³ NaCl, выводится из электролизера совместно с хлор-газом, от которого отделяется в сепараторах и продувочных колоннах (на рис. 13.5 не показаны). Хлор подают

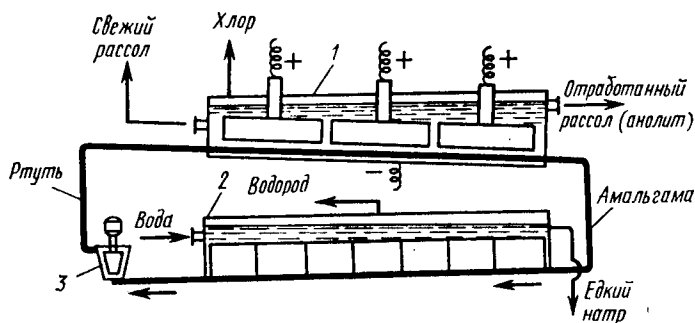


Рис. 13.5. Схема электролизера с ртутным катодом и разлагателем:

1 — электролизер; 2 — разлагатель; 3 — насос

на осушку, а обесхлоренный рассол после очистки от ртути, донасыщения каменной солью и реagentной очистки от примесей вновь возвращается в электролизер. Амальгама натрия из электролизера перетекает в наклонный реактор-разлагатель, где движется противотоком дистиллированной воде, подаваемой в количестве, обеспечивающем получение 45%-ного раствора NaOH. На дне разлагателя размещены гребенчатые графитовые плиты, образующие с амальгамой короткозамкнутый гальванический элемент $\text{NaHg}_n[\text{NaOH}]\text{C}$. Раствор гидроксида натрия в сепараторах (на рис. 13.5 не показан) отделяют от водорода и передают потребителям. Ртуть, вытекающая из разлагателя, ртутным насосом перекачивают в электролизер.

Метод электролиза с ртутным катодом требует особо тщательной очистки исходного циркулирующего рассола, так как примеси магния, железа, кальция и других металлов снижают перенапряжение водорода на ртутном катоде, что может привести к нарушению катодного процесса и к взрывам. Для подавления разряда ионов H^+ применяют высокую плотность тока.

Электролиз с ртутным катодом дает высококонцентрированные, химически чистые растворы гидроксида натрия, которые необходимы для целого ряда потребителей, прежде всего в производстве искусственных волокон, при синтезе и подготовке ионообменных материалов и др. Но использование ртути вредно для здоровья людей. Для получения химически чистых растворов NaOH начали применять электролиз раствора NaCl с ионообменной (катионообменной) мембраной, разделяющей катодное и анодное пространства. Этот метод более сложен по аппаратурному оформлению и эксплуатации аппаратуры, но он значительно безопаснее, чем ртутный. Мембранный метод электролиза, так же как и диафрагменный, может считаться малоотходным технологическим процессом.

Глава 14

Органический синтез

Отечественная промышленность органического синтеза с каждым годом увеличивает выпуск и ассортимент химических продуктов. Среди них можно указать разнообразные мономеры и на их основе синтетические смолы, каучуки, волокна, пластмассы, клеи, красители и большое количество различных лакокрасочных и смазочных материалов, растворителей, поверхностно-активных веществ, ядохимикатов, флотореагентов, антифризов и антидетонаторов, взрывчатых и лекарственных препаратов, фотореактивов, душистых соединений и т. д.

14.1. СЫРЬЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В настоящее время почти весь органический синтез базируется на ископаемом органическом сырье: нефти и природных газах, каменном угле, сланцах. В процессах физико-химических превращений этих веществ (риформинг, конверсия, крекинг, пиролиз, коксование, перегонка и ректификация, абсорбционно-десорбционные методы) получают пять групп исходных веществ, используемых для синтеза многих тысяч других соединений (рис. 14.1):

- 1) парафиновые углеводороды (от CH_4 до смесей C_{15} — C_{40});
- 2) олефины (главным образом C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8);
- 3) ацетилен;
- 4) оксид углерода и синтез-газ;
- 5) ароматические соединения (бензол, толуол, нафталин и др.).

Кроме того, в органической технологии в больших количествах используют и неорганические соединения: кислоты, щелочи, сода, хлор и т. п., без которых невозможно осуществление многих процессов.

В своем развитии промышленность органического синтеза разделилась на ряд специфичных отраслей, среди которых важное место занимает промышленность основного органического и нефтехимического синтеза. Подобно основной неорганической химии и технологии, термин «основной» органический синтез охватывает производство многотоннажных органических веществ, служащих базой для всей остальной органической технологии.

Главным объектом основного органического синтеза является первичная переработка пяти видов исходных веществ в другие продукты (различные углеводороды, хлорпроизводные, спирты и эфиры, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, фенолы, нитросоединения, сероорганические соединения, т. е. вещества, на которых основано получение всех других органических продуктов).

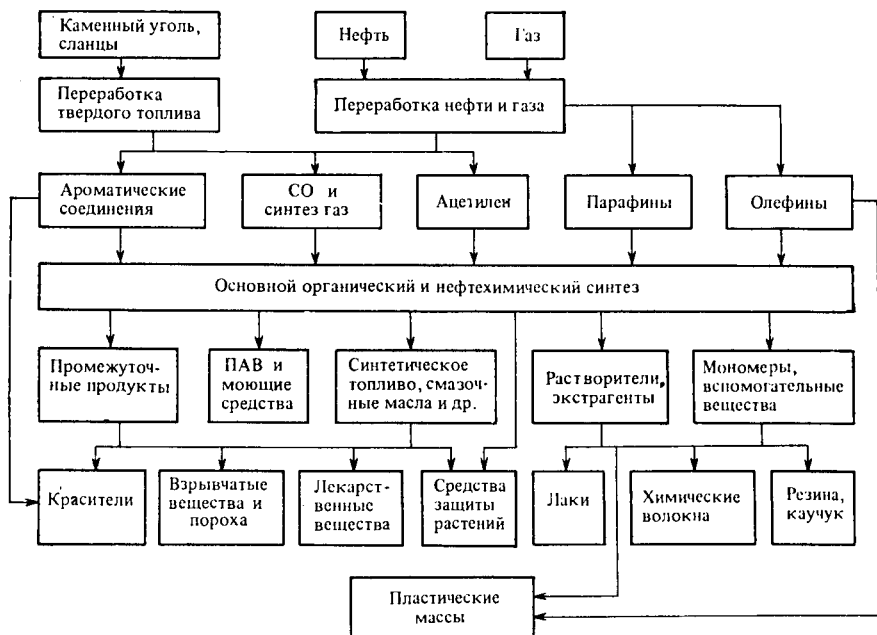


Рис. 14.1. Использование сырья в основном органическом и нефтехимическом синтезе

По практическому назначению продукты основного органического синтеза подразделяют на промежуточные продукты (полупродукты) для синтеза других веществ и продукты целевого назначения.

Связь исходного сырья с готовым продуктом можно представить схемой:

Исходное сырье → Полупродукт I → Полупродукт II → ... → Готовый продукт

Рассмотрим это на следующем примере. Продукт нефтехимической и коксобензолной промышленности бензол служит хорошим растворителем жиров, смол, каучука, серы и других соединений. В то же время он представляет исходное сырье для получения фенола, стирола, нитробензола, анилина, малеинового ангидрида, моносulfокислоты и других химических продуктов и полупродуктов, используемых для изготовления синтетического каучука, пластмасс, лаков, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и др.

14.2. ПРОЦЕССЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Способы переработки любого вида сырья определяются характером продуктов, которые предполагается получить, а также составом и свойствами исходных углеводов.

Для производства продуктов органического синтеза используются типичные реакции органической химии: окисление и восстановление, гидрирование и дегидрирование, гидратация и дегидратация, гидролиз, алкилирование, конденсация, полимеризация, этерификация, нитрование, галогенирование, сульфирование и т. п.

Промышленность органического синтеза базируется в основном на реакциях синтеза, т. е. получение сложных веществ из простых, но в производствах органического синтеза используются и реакции разложения.

В процессах органического синтеза, как правило, протекает не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных реакций. В результате кроме целевого продукта получают еще побочные продукты и отходы производства.

В зависимости от параметров технологического режима (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, применяемых катализаторов, степени перемешивания) из одного и того же сырья могут быть получены различные продукты.

Селективность процесса по целевому продукту определяется соотношением констант скоростей целевой и побочных реакций. Поэтому для интенсификации процессов органического синтеза применяют селективные катализаторы, ускоряющие лишь основную реакцию. Полимеризацию, гидрирование и другие процессы часто проводят при высоких давлениях для ускорения и повышения выхода целевого продукта. При повышенном давлении целесообразно проводить процессы абсорбции газов, часто встречающиеся в органическом синтезе. Обратные процессы десорбции, дегидрирования, расщепления молекул с получением газообразных продуктов целесообразно проводить под вакуумом.

В газовых реакциях окисления, хлорирования, гидрирования и других движущую силу Δs и скорость процесса увеличивают, варьируя температуру и давление, смещая тем самым равновесие в сторону целевого продукта. Применение различных средств интенсификации производственных процессов нередко ограничивается стойкостью органических соединений, что особенно проявляется в высокотемпературных процессах ввиду возможного разложения исходных веществ и продуктов.

Наряду с катализаторами для увеличения константы скорости процесса в производстве органических веществ используют инициаторы, фотосинтез, радиационное облучение. Под действием облучений можно проводить окисление парафинов, хлорирование бензола, полимеризацию этилена, получение привитых полимеров, вулканизацию каучука и т. п. Образующиеся продукты обладают более

ценными свойствами, чем полученные обычным путем. Для ускорения гетерогенных процессов, идущих в диффузионной области, применяют усиленное перемешивание фаз, аппараты с кипящим слоем.

Возможность применения тех или иных способов интенсификации определяется их экономической эффективностью, степенью влияния на окружающую среду.

При создании новых производств широко осуществляется переход на более дешевое сырье, используются малостадийные методы синтеза, применяется высокопроизводительное оборудование большой единичной мощности.

Первоочередными задачами являются снижение материальных, энергетических и других затрат на производство продукта, квалифицированное использование побочных продуктов и отходов, ликвидация сточных вод и вредных выбросов в атмосферу или же их эффективная очистка до установленных санитарных норм.

В связи с тем что производства органического синтеза многочисленны и разнообразны, ниже рассмотрены лишь примеры типичных производств, имеющих большое народнохозяйственное значение.

14.3. СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Метиловый спирт (метанол, CH_3OH)—важное соединение для получения многих продуктов (рис. 14.2). В чистом виде применяется в качестве растворителя и используется как высокооктановая добавка к моторному топливу.

Метанол представляет собой бесцветную прозрачную жидкость.

Структурная формула: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ Молекулярная масса равна

32. Плотность $\rho=793 \text{ кг/м}^3$ (20°C), Температура кипения $337,8 \text{ K}$;

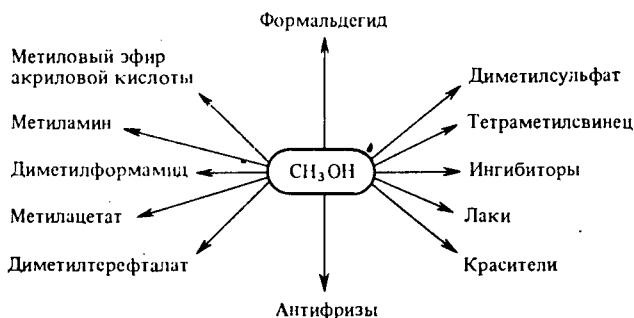


Рис. 14.2. Использование метанола в органическом синтезе

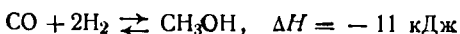
температура плавления 175,2 К; средняя удельная теплоемкость при нормальных условиях 2,516 кДж/(кг·К); пределы взрываемости паров метанола в смеси с воздухом (объемные доли) 5,5—36,5%.

В настоящее время синтез на основе оксида углерода и водорода является главным методом производства метанола. Синтез метилового спирта по физико-химическим условиям его проведения и по технологическому оформлению аналогичен процессу синтеза аммиака. Взаимодействие смеси тщательно очищенных газов происходит при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов. Из-за малого выхода конечного продукта процесс является циклическим.

Процесс проводят при 620—680 К, 20—30 МПа и объемной скорости $V = 35\,000 \div 40\,000 \text{ ч}^{-1}$ на цинкхромовом катализаторе ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) или при 490—570 К, 5—10 МПа и $V = 8\,000 \div 10\,000 \text{ г}^{-1}$ на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах ($\text{CuO} + \text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO} + \text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$). Медьсодержащие катализаторы значительно уступают цинкхромовым по стойкости; благоприятно сказывается на их активности присутствие в газе небольших количеств CO_2 . Выход метанола за один цикл составляет около 4%.

При увеличении объемной скорости степень превращения исходной смеси за один проход уменьшается, но при циклической схеме с рециркуляцией газов количество получаемого метилового спирта возрастает, так как степень превращения снижается медленнее, чем увеличивается объемная скорость (рис. 14.3).

Для синтеза используется смесь газов при соотношении от 1:4 до 1:8. Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции



константа равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}{P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2}^{**}}$$

падает с повышением температуры и может быть вычислена по уравнению

$$\lg K_p = 10,826 + 3886/T - 8,142 \lg T + 2,470 \cdot 10^{-3}T. \quad (14.1)$$

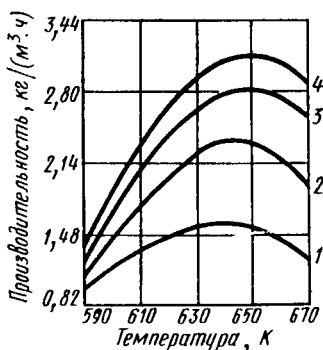
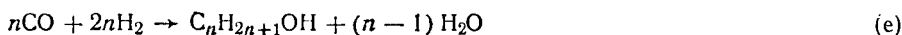
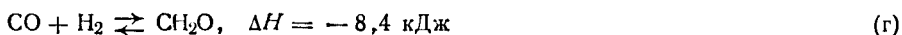
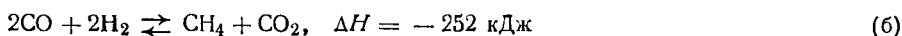
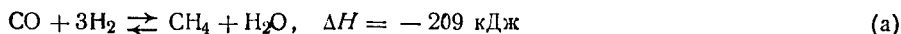


Рис. 14.3. Влияние объемной скорости на производительность катализатора:

1 — 10 000 ч⁻¹; 2 — 20 000 ч⁻¹; 3 — 30 000 ч⁻¹; 4 — 40 000 ч⁻¹

При низких температурах, когда равновесие достаточно сильно смещено в сторону метанола, реакция протекает крайне медленно.

При уменьшении давления или увеличения температуры сверх оптимальной могут протекать побочные реакции:



Количество тех или иных побочных соединений зависит также от состава реакционной смеси, селективности и состояния катализатора. Наиболее существенной примесью является метан. По сравнению со всеми побочными процессами (а)—(ж) получение метанола идет с максимальным уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления сдвигает равновесие в сторону образования метилового спирта.

Общая скорость реакции синтеза определяется адсорбцией водорода и вычисляется по уравнению Темкина

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0,25}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}} - k_2 \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}}{P_{\text{CO}}^{0,25}}, \quad (14.2)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций. Энергия активации прямой реакции составляет 100 кДж/моль.

Ввиду высокой экзотермичности реакции и необходимости точного регулирования температуры, повышение которой отрицательно сказывается как на равновесии, так и на избирательности процесса, в реакционных аппаратах обычно предусматривается ввод холодного синтез-газа в пространство между полками, на которых размещен катализатор. Для предохранения реакторов синтеза от водородной коррозии, а также для уменьшения образования пентакарбонила железа, который при термическом разложении выделяет мелкодисперсное железо, катализирующее побочные реакции, реакционные устройства выполняют из легированной стали.

Технологическая схема производства метанола приведена на рис. 14.4. Синтез-газ под давлением 1—2 МПа поступает на водную очистку от диоксида углерода в скруббер 1. После скруббера газ дожмается до нужного давления, очищается в адсорбере 2, заполненном активированным углем, от пентакарбонила железа и разделяется на два потока. Один поток подогревается в теплообменнике 3 и подается в полочную колонну синтеза 4, другой в холодном состоянии направляется в распределители газа между

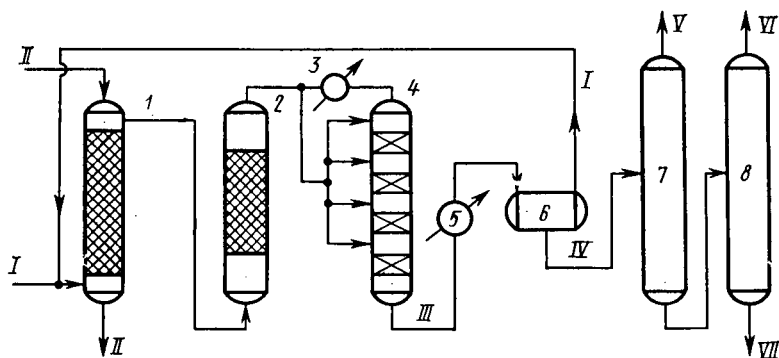


Рис. 14.4. Схема синтеза метанола:

1 — скруббер; 2 — адсорбер; 3 — теплообменник; 4 — колонна синтеза; 5 — холодильник; 6 — сепаратор; 7, 8 — ректификационные колонны; I — синтез-газ; II — вода; III — реакционные газы; IV — метанол-сырец; V — диметиловый эфир; VI — метанол; VII — высшие спирты

слоями катализатора. Каждая полка (слой катализатор) работает в адиабатическом режиме, а весь аппарат — со ступенчатым охлаждением газа (см. гл. 5). Применяют также трубчатые аппараты с непрерывным отводом теплоты реакции для подогрева газа в межтрубном пространстве, работающие при политермическом режиме (см. гл. 5, рис. 5.12).

Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 5 и поступают в сепаратор 6, где конденсат отделяется от непрореагировавших газов, которые возвращаются в процесс. Конденсат, представляющий собой метанол-сырец, направляется в ректификационную колонну 7, с верха которой отгоняется диметиловый эфир, который получается в колонне синтеза по реакции (д). Кубовая жидкость из колонны 7 поступает в колонну 8. В качестве дистиллята в этой колонне отбирается метанол с водой. Затем метанол отгоняется от воды острым паром. Из куба колонны 8 отводится смесь высших спиртов. Общий выход метанола составляет 85—95%.

Газовые выбросы в производстве метанола в основном составляют продувочные газы из емкостей, а также газы и пары, выделяющиеся из метанола сырца на стадии дистилляции. Газовые выбросы сжигают в котельных установках для получения пара.

Сточные воды в производстве метанола — это воды от промывки шламов и емкостей вместе с отходами на стадии очистки метанола. В сточных водах содержится до 0,3% метанола и других кислородных соединений углерода.

Полная очистка сточных вод достигается при их биологической обработке в аэротенках с активным илом (см. гл. 8).

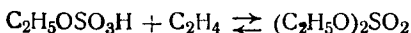
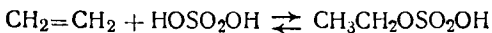
14.4. ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛОВОГО СПИРТА

В настоящее время этиловый спирт по объему производства занимает первое место среди продуктов органического синтеза. Он широко применяется в различных отраслях промышленности: для получения синтетического каучука, целлулоида, ацетальдегида, уксусной кислоты, искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ, бездымного пороха, в качестве растворителя и т. п.

Основным способом синтеза этилового спирта является гидратация этилена. Гидратация этилена осуществляется двумя методами: при помощи серной кислоты (сернокислотная гидратация) в жидкой фазе и взаимодействием этилена с водяным паром на твердых катализаторах (прямая гидратация).

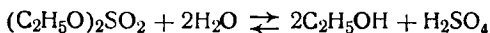
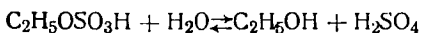
Сернокислотный способ, открытый А. М. Бутлеровым, состоит из следующих четырех стадий: 1) абсорбция этилена серной кислотой с образованием сернокислотных эфиров; 2) гидролиз эфиров с образованием спирта; 3) выделение спирта и его ректификация; 4) концентрирование серной кислоты.

Взаимодействие между этиленом и серной кислотой состоит из двух этапов: первый — физическое растворение этилена в серной кислоте и второй — гомогенное взаимодействие обоих компонентов с образованием алкилсульфатов:



При умеренных температурах реакция практически необратима, но при нагревании равновесие смещается влево. Оптимальная температура процесса 340—350 К.

Гидролиз этил- и диэтилсульфата протекает по уравнениям:

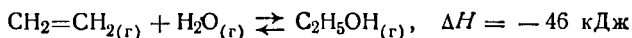


Кроме основных реакций идет образование диэтилового эфира, ацетальдегида, а также наблюдается полимеризация этилена. Температура гидролиза поддерживается в пределах 370—380 К. Время гидролиза ~30 мин.

Для получения 1 т спирта на абсорбцию идет около 2 т концентрированной серной кислоты, а затем приходится упаривать ~4 т разбавленной кислоты. Такой кислотооборот осложняет производство и вызывает значительные трудности из-за сильной коррозии и тяжелых условий труда. По сернокислотному методу из 1 т этилена вырабатывается 1,2 т спирта-ректификата и около 100 кг этилового эфира. Превращение этилена в спирт достигает 90%.

Более экономичным способом является прямая каталитическая гидратация этилена перегретым водяным паром. Процесс основан

на обратимой реакции, протекающей с уменьшением объема и выделением теплоты:



Константа равновесия этой реакции уменьшается с ростом температуры T и повышается пропорционально давлению P

$$\lg K_p = \frac{2093}{T} - 6,304 + \left(\frac{103}{T} - \frac{62,5 \cdot 10^3}{T^2} \right) P. \quad (14.3)$$

Согласно уравнению (14.3) равновесие может быть сдвинуто в сторону образования спирта применением высокого давления и понижением температуры. Однако применение высокого давления повышает себестоимость спирта, а низкие температуры снижают скорость реакции.

Высокие скорость реакции и степень конверсии этилена обеспечивают проведением процесса в оптимальных условиях: температура 550—590 К, давление 7—8 МПа, объемная скорость парогазовой смеси 1800—2500 ч⁻¹.

Вследствие невысокой степени конверсии этилена за один цикл (4—5%) процесс проводят по циркуляционной схеме. В качестве катализатора используют фосфорную кислоту, нанесенную на пористые носители (силикагель, алюмосиликат). Катализ осуществляется в пленке кислоты, находящейся на поверхности пористого носителя в жидком состоянии.

Скорость реакции повышается с ростом парциального давления этилена; такое же действие оказывает парциальное давление водяных паров, но до некоторого предела. Объясняется это тем, что пленка фосфорной кислоты на носителе абсорбирует воду из газовой фазы и при повышении давления водяных паров концентрация фосфорной кислоты снижается.

Оптимальное молярное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_4 = 0,6 : 1$.

Способ рекуперации теплоты обратного потока существенно отражается на экономике производства. Исходную парогазовую смесь можно приготовить по двум схемам: с использованием пара высокого давления 10 МПа и с применением трубчатой печи. По первой схеме работает большинство установок в СССР, а по второй — многие зарубежные установки.

Технологическая схема приведена на рис. 14.5. Рециркулирующий газ смешивается со свежим этиленом, проходит теплообменники 2, 3 и подогреватель 4, смешивается в заданном соотношении с паром высокого давления и подается в реактор гидратации, который представляет собой цилиндрическую колонну с зернистым катализатором, футерованную красной медью или угольными брикетами. Подогрев газа в аппаратах 2, 3 производится за счет теплоты потока, выходящего из гидрататора 5, а в аппарате 4 глухим паром.

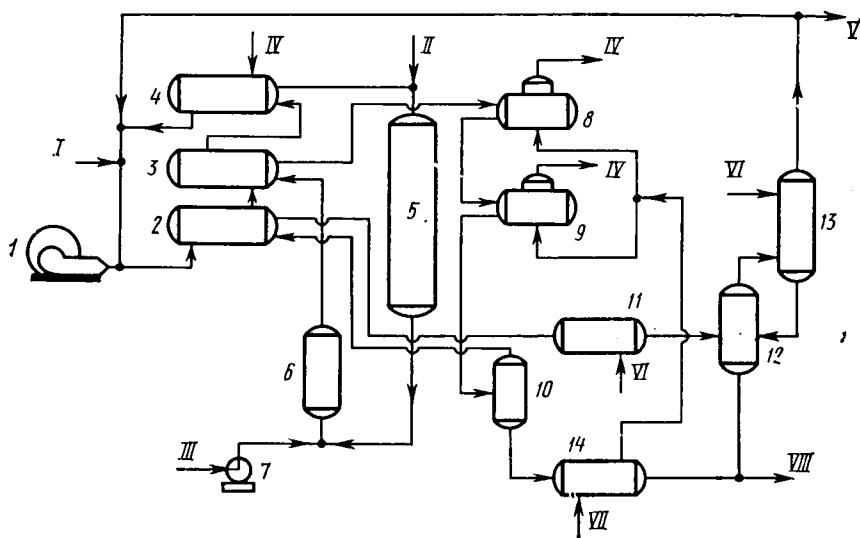


Рис. 14.5. Технологическая схема производства этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе:

1 — циркуляционный компрессор; 2, 3 — теплообменники-рекуператоры теплоты; 4 — теплообменник-подогреватель; 5 — гидратор; 6 — нейтрализатор; 7 — насос для подачи подщелоченного раствора; 8, 9 — котлы-утилизаторы теплоты; 10, 12 — сепараторы высокого давления; 11, 14 — холодильники; 13 — скруббер; I — свежий этилен; II — пар (10 МПа); III — водно-спиртовой конденсат со щелочью; IV — пар; V — отдувка; VI — вода; VII — водяной конденсат; VIII — водно-спиртовой конденсат на ректификацию

Реакционная смесь, выходящая из реактора с температурой 580 К, нейтрализуется и охлаждается до 510 К путем впрыска в нее подщелоченного водно-спиртового конденсата (ВСК), охлаждается до 420 К в теплообменнике 3, котлах-утилизаторах 8, 9 и поступает в сепаратор 10. Газ из сепаратора 10 через теплообменник 2 и холодильник 11 поступает в сепаратор 12, затем в скруббер 13, где из него при температуре 310 К водой отмывается несконденсировавшийся спирт. ВСК из сепараторов 10 и 12 передается в отделение ректификации.

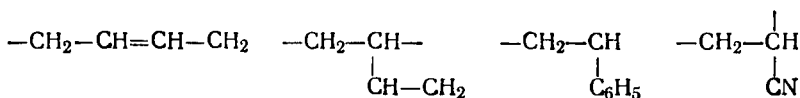
Для сохранения активности катализатора в исходную смесь непрерывно добавляют небольшое количество фосфорной кислоты.

14.5. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА-1,3 (ДИВИНИЛА)

Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ представляет собой при обычных условиях бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при 268,7 К ($-4,3^\circ\text{C}$). С воздухом дает взрывопасные смеси в пределах концентраций 2,0—11,5%.

Он является основным мономером для получения синтетических каучуков. При радикально-цепной сополимеризации бутадиен-

на со стиролом, α -метилстиролом или акрилонитрилом образуются сополимеры, в макромолекуле которых беспорядочно чередуются звенья исходных веществ

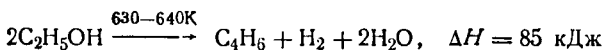


причем бутадиен связывается в 1,4- или 1,2-положениях.

Особенно ценные свойства имеет стереорегулярный *цис*-бутадиеновый каучук, получаемый полимеризацией бутадиена при участии комплексных катализаторов Циглера ($\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ и др.).

Синтез бутадиена-1,3 из этанола, разработанный С. В. Лебедевым, был первым промышленным методом получения мономера, на основе которого в 1932 г. впервые в мире был пущен завод по производству синтетического каучука.

Суммарное уравнение реакции может быть записано в виде



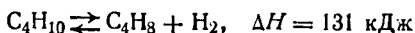
Из уравнения видно, что суммарная реакция представляет собой сочетание конденсации, дегидрирования и дегидратации. Этим требованиям отвечает предложенный Лебедевым бифункциональный оксидный катализатор, содержащий дегидрирующие и дегидратирующие компоненты. Однако теперь метод утратил свое практическое значение. Принципиальный недостаток метода заключается в его низкой селективности (даже теоретический выход дивинила из 100% этанола составляет 58,7%).

В настоящее время основными способами синтеза дивинила являются дегидрирование *n*-бутана, выделенного из природного газа, и комплексная переработка бутан-бутиленовых фракций пиролиза нефтепродуктов, включающая извлечение бутадиена, выделение изобутилена и дегидрирование *n*-бутиленов в бутадиен.

При дегидрировании бутана существенную роль играют термодинамические ограничения, вследствие чего бутадиен-1,3 получить в одну стадию с технически приемлемым выходом в обычных условиях практически невозможно, и лишь с помощью специальных приемов (применение вакуума, окислительное дегидрирование) выход может быть поднят до требуемого уровня.

Большинство промышленных установок получения дивинила из бутана работает по двухстадийной схеме. Первая стадия дегидрирования бутана заключается в превращении его в бутилен, а вторая — это процесс получения дивинила из бутилена.

Дегидрирование бутана в бутилен на хромооксидном промотированном катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, протекает по реакции



Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = 7,574 - 30500/2,3R, \quad (14.4)$$

а зависимость степени равновесного превращения от давления — уравнением

$$x_p = \sqrt{K_p/(K_p + P)}. \quad (14.5)$$

В промышленных реакторах протекают и побочные реакции: обратная реакция гидрирования бутилена, крекинг бутана и бутилена, изомеризация бутана и бутилена, реакции углеобразования. На советских промышленных установках по дегидрированию бутана применяют системы с кипящим слоем мелкозернистого алюмохромового катализатора марки К-5. Примерный химический состав свежеприготовленного катализатора марки К-5 следующий:

Состав	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	KNO ₃	CaO	H ₂ O
Массовая доля, %	66,10	1,72	15,8	7,9	4,93	0,14	3,34

Скорость реакции дегидрирования бутана до бутилена на катализаторе К-5 описывается уравнением

$$\frac{dx}{d(G_K/v)} = k \frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_6}^{0,5}} \left(1 - \frac{P_{C_4H_6} P_{H_2}}{K_p P_{C_4H_{10}}} \right), \quad (14.6)$$

где x — степень дегидрирования бутана; G_K — масса катализатора, кг; v — скорость подачи бутана, кмоль/ч; K_p — константа равновесия, рассчитанная по уравнению (14.4).

В процессе дегидрирования бутана катализатор покрывается углеродистыми отложениями и изменяет свой химический состав. Активность катализатора при этом резко снижается. С целью реактивации катализатор непрерывно отводят из реактора и обжигают в токе воздуха в регенераторе с кипящим слоем. Углеродистые соединения при этом выгорают, а низшие оксиды хрома окисляются до Cr₂O₃. Технологическая схема установки дегидрирования бутана изображена на рис. 14.6.

Бутан в жидком виде поступает в осушитель 1, заполненный адсорбентом (Al₂O₃, цеолиты) и затем в испаритель 2. Образовавшиеся пары нагреваются в трубчатой печи 3 до температуры 780—820 К и поступают под распределительную решетку реактора 4 на дегидрирование. В нем имеется несколько провалных тарелок, которые делят реакционный объем на секции, препятствуя продольному смешению и улучшая однородность кипящего слоя. Необходимое для протекания реакции количество теплоты подводится с потоком нагретого регенерированного катализатора из регенератора 5. Температура в регенераторе 890—920 К. Регенерированный катализатор подают на верхнюю распределительную решетку и, следовательно, катализатор и реакционные газы дви-

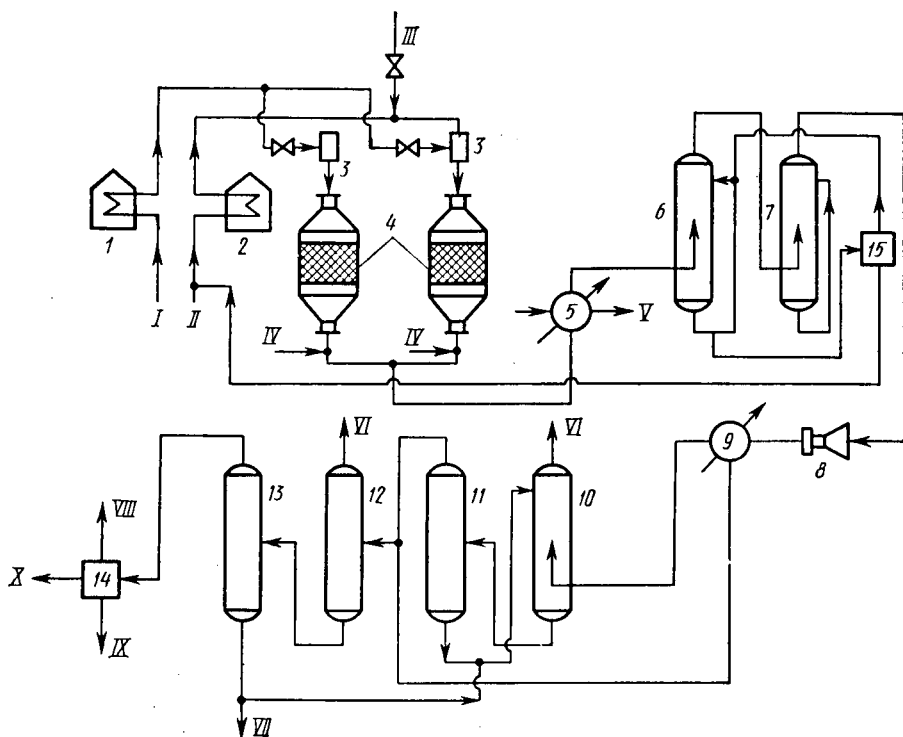


Рис. 14.6. Схема дегидрирования бутана в кипящем слое катализатора:

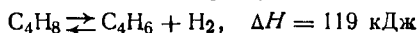
1 — осушитель; 2 — испаритель; 3 — печь; 4 — реактор; 5 — регенератор; 6 — котлы-утилизаторы; 7 — скрубберы; 8 — электрофильтр; 9 — турбокомпрессор; 10 — конденсатор; 11 — абсорбер; 12 — десорбер; 13, 14 — ректификационные колонны; 15 — узел экстрактивной ректификации; I — бутан; II — отработанный катализатор; III — топливный газ; IV — углеводороды C_6-C_{12} ; V — бутан-бутиленовая фракция; VI — возвратный бутан; VII — бутеновая фракция; VIII — дымовые газы; IX — азот; X — воздух

жутся противотоком. В верхней части имеется змеевик для за-
калки реакционных газов. Благодаря этому температура газов
быстро снижается до 720—750 К и предотвращается их дальней-
шее разложение.

Транспортирование катализатора в регенератор осуществляется
потоком воздуха, а в реактор — парами исходного углеводорода
или азотом. С целью более полного сгорания углеродистых соеди-
нений, а также частичного окисления хрома в регенератор пода-
ется топливный газ. Регенератор, как и реактор, обычно секцио-
нируют решетками. Контактный газ из реактора направляется в
котел-утилизатор 6 для получения вторичного пара, а затем для
улавливания катализаторной пыли и дальнейшего охлаждения —
в скруббер 7, орошаемый водой. Дымовые газы из регенератора
освобождаются от катализаторной пыли в электрофильтре 8, за-
тем проходят через скруббер и выбрасываются в атмосферу.

Для восполнения потерь и поддержания активности к циркулирующему в системе катализатору ежедневно добавляется свежий. Очищенный контактный газ поступает в турбокомпрессор 9, давление нагнетания которого составляет около 0,5 МПа, и затем в систему конденсации 10, где в качестве хладагента последовательно применяются вода и кипящий пропан. Несконденсированный продукт направляется в абсорбер 11. Поглощение производится смесью углеводородов $C_6—C_{12}$. Растворенный бутилен отгоняется в десорбере 12 и в смеси со сжиженным продуктом из конденсатора 10 поступает в систему ректификационных колонн 13 и 14. В колоннах от продукта дегидрирования отгоняются низко- и высококипящие примеси (последние добавляются к циркулирующему абсорбенту для компенсации потерь). Продукты дегидрирования бутана направляются на блок экстрактивной ректификации 15 для выделения бутиленовой фракции.

Дегидрирование бутилена до дивинила протекает на хром-кальций-фосфатном катализаторе по реакции



Бутадиен при повышенных температурах разлагается, поэтому для сохранения достаточно высокой селективности по бутадиену на практике приходится прибегать к снижению парциального давления реакционных газов за счет применения перегретого водяного пара или вакуума.

Водяной пар играет, кроме того, роль теплоносителя, не позволяющего реакционной массе чрезмерно охладиться из-за эндотермичности процесса. Это дает возможность проводить реакцию в адиабатических контактных реакторах шахтного типа. Порядок реакции дегидрирования бутилена близок к нулевому:

$$u = \frac{dc_{C_4H_8}}{d\tau} = -kc_{C_4H_8}^{0.2}. \quad (14.7)$$

Оптимальная температура сырья на входе в реактор 860—910 К. Степень конверсии регулируется объемной скоростью, которая колеблется для разных катализаторов в пределах 150—600 ч⁻¹.

Технологическая схема дегидрирования бутиленов изображена на рис. 14.7. Исходную бутиленовую фракцию и водяной пар перегревают в трубчатых печах 1 и 2 соответственно до 770 и 990 К, смешивают непосредственно перед реактором в инжекционном смесителе 3 и направляют в реакторный блок 4. Ввиду частой регенерации катализатора имеется ряд реакторов, работающих попеременно, но с обеспечением постоянного общего потока исходных веществ и продуктов. Цикл работы каждого реактора состоит из стадий дегидрирования, регенерации смесью воздуха с водяным паром и кратких продувок водяным паром между предыдущими стадиями. Все операции выполняются автоматически с помощью электронно-логического устройства.

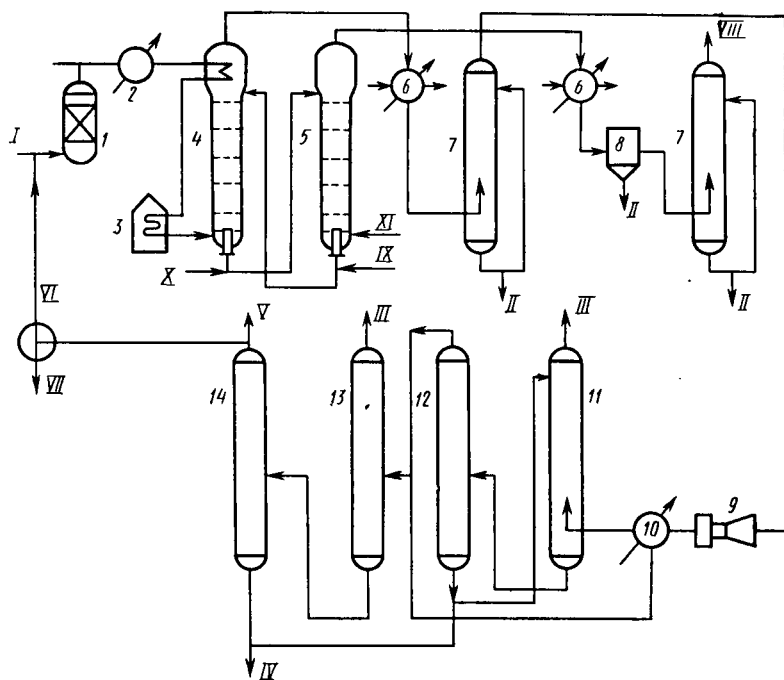


Рис. 14.7. Технологическая схема дегидрирования бутиленов:

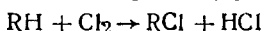
1, 2 — трубчатые печи; 3 — смесители; 4 — реакторный блок; 5 — котел-утилизатор; 6, 7 — скрубберы; 8 — турбокомпрессор; 9 — конденсатор; 10 — абсорбер; 11 — десорбер; 12, 13 — ректификационные колонны; 14 — блок экстрактивной ректификации; I — пар; II — бутилен; III — воздух; IV — водный конденсат; V — пар; VI — топливный газ; VII — углеводороды C_6-C_{12} ; VIII — возвратные олефины; IX — примеси; X — дивинил; XI — регенерированный катализатор

Газопаровая смесь на выходе из реактора проходит «закалку» водным конденсатом, сразу охлаждаясь до 810 К. Каждый реактор снабжен котлом-утилизатором 5, пройдя который контактный газ дополнительно охлаждается и очищается в системе двух скрубберов 6 и 7, первый из которых орошается дизельным топливом, а второй водой. В скрубберах полностью конденсируется водяной пар. Охлажденный и очищенный контактный газ перерабатывается по технологии, принятой для первой стадии процесса. После выхода из скруббера 7 газ сжимается в компрессоре 8 и конденсируется в конденсационной системе 9. Несконденсировавшиеся углеводороды дополнительно извлекаются в блоке абсорбер-десорбер 10 и 11. Абсорбентом служат углеводороды C_6-C_{12} , образующиеся в качестве побочных продуктов. Суммарный сжиженный поток направляется на колонны 12 и 13 для предварительного отделения низко- и высококипящих примесей и далее на блок экстрактивной

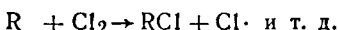
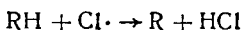
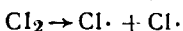
ректификации 14. Конверсия бутилена составляет в среднем 40—45% при селективности по дивинилу около 85%.

14.6. ХЛОРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ И ИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

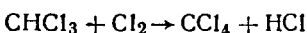
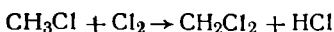
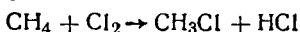
Углеводороды метанового ряда, являясь насыщенными соединениями, способны галогенироваться только путем замещения атомов водорода (субститутивное галогенирование)



В промышленности осуществляют термическое хлорирование в газовой фазе при температуре, необходимой для активации молекул хлора, дающей начало радикальной цепной реакции:

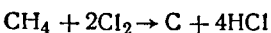


Реакция замещения атомов водорода на атомы хлора приводит к образованию смеси моно-, ди- и полихлорзамещенных продуктов к выделению хлороводорода. Так, при хлорировании метана получают смесь четырех производных: хлористого метила, хлористого метилена, хлороформа и тетрахлорида углерода



Преимущественное образование того или иного продукта определяется условиями реакции; температурным режимом и молекулярным соотношением углеводорода и хлора (рис. 14.8).

Выделяющуюся теплоту реакции необходимо отводить, так как при 770—830 К может произойти взрыв с образованием сажи и хлороводорода:



Для получения наибольшего выхода хлористых метила и метилена за счет уменьшения хлороформа и тетрахлорида углерода (которые в основном получают другими способами) процесс проводят в температурном интервале 670—520 К при 8—12-кратном избытке метана в хлорметановой смеси. При этом улучшается отвод теплоты из зоны реакции. Хлорирование метана проводят в хлораторе (рис. 14.9), представляющем собой стальной цилиндрический корпус 1, футерованный изнутри шамотным кирпичом 2, в верхней части которого расположена насадка из фарфоровых

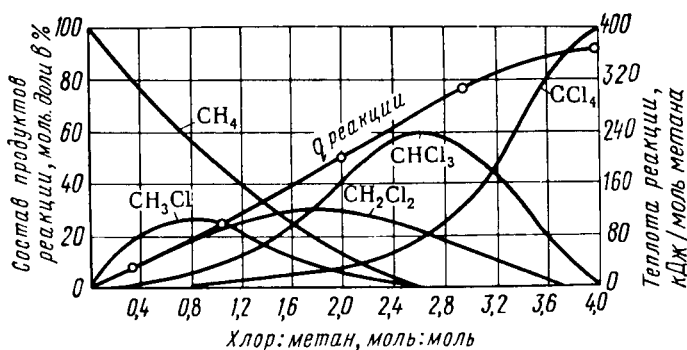


Рис. 14.8. Зависимость состава продуктов хлорирования и теплоты реакции от молярного соотношения хлора к метану

колец 3, способствующая равномерному протеканию реакции. Половина высоты внутренней части хлоратора занята открытым керамическим вертикальным цилиндром 4 с отверстиями внизу, в который опущена суженным кольцом керамическая труба, подающая сырье. Процесс начинают предварительным разогреванием внутренней части хлоратора (для возбуждения реакции). Разогревание производят сжиганием части метана в смеси с воздухом, с последующей заменой воздуха хлором. В дальнейшем реакция идет автотермично. Продукты хлорирования отводятся из верхней части аппарата, затем из газовой смеси в кислотных абсорберах улавливается водной хлороводород (получается соляная кислота), газовая смесь нейтрализуется щелочью, высушивается вымораживанием, сжимается и сжижается методом глубокого охлаждения. Из жидкой смеси, содержащей хлористого метила 28—32%, хлористого метилена 50—53%, хлороформа 12—14% и тетрахлорида углерода 3—5%, при помощи ректификации выделяют индивидуальные продукты.

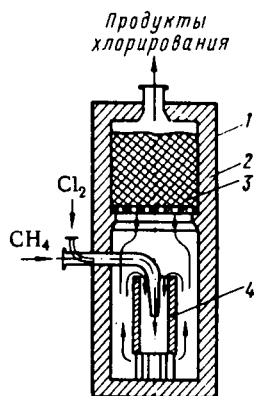
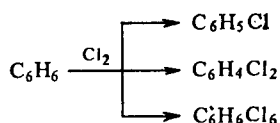


Рис. 14.9. Аппарат для хлорирования метана

Все хлорзамещенные метана находят широкое применение. Так, хлористый метил CH_3Cl используют как растворитель в производстве бутилкаучука, в качестве метилирующего вещества в органическом синтезе, для получения метилхлорсиланов, которые служат исходным сырьем в производстве кремнийорганических полимеров — силиконов. Хлористый метилен CH_2Cl_2 является ценным промышленным растворителем ацетилцеллюлозы, жиров, масел, парафина, каучуков; он не горюч и не образует взрывчатых смесей с воздухом.

14.7. ХЛОРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА

Хлорированием бензола получают моноклорбензол или другие хлорпроизводные в зависимости от условий хлорирования. Так, при 310—330 К и молярном отношении бензола и хлора 1:0,6 на железном катализаторе образуется моноклорбензол; при более низком соотношении и катализаторе AlCl_3 получается в основном *о*-дихлорбензол (используется в синтезе красителей и средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями); при той же температуре в условиях ультрафиолетового облучения получают гексахлорциклогексан



На рис. 14.10 дана схема получения хлорбензола с отводом теплоты экзотермической реакции за счет испарения избыточного бензола.

Хлорирование проводят в стальном цилиндрическом аппарате, футерованном кислотоупорным кирпичом, с насадкой из железных и керамических колец. Смесь свежего и оборотного бензола, обезвоженная азеотропной перегонкой, и сухой электрический хлор непрерывно поступают в хлоратор 1. Хлорид железа, образующийся за счет коррозии железных колец насадки, катализирует процесс хлорирования; температура реакции, поддерживаемая в пределах 76—85°C, обуславливает испарение избыточного бензола. Разделение реакционной массы происходит в верхней части аппарата 2. Путем последовательной промывки сырого хлорбензола водой и содовым раствором с последующим фракционированием получают чистый хлорбензол. Хлорбензол используют в качестве растворителя, для получения фенола, красителей, инсектицидов.

Рис. 14.10. Аппарат для хлорирования бензола при кипении реакционной массы:

1 — реакционная часть хлоратора; 2 — сепарационная часть хлоратора; 3 — напорный бак для бензола

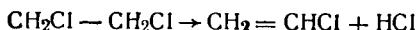
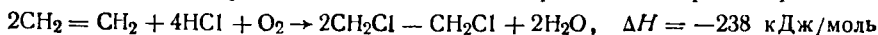
14.8. ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХЛОРОВОДОРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССАХ ХЛОРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Хлороводород является отходом хлорирования парафиновых и ароматических уг-

леводородов нефтепереработки, широко применяемого в промышленном органическом синтезе. Утилизация представляет собой актуальную задачу, связанную с удешевлением продуктов хлорирования, улучшением санитарных условий, борьбой с коррозией металлов.

Часть хлороводорода используется для производства соляной кислоты путем противоточной абсорбции HCl водой. Однако местные потребности в соляной кислоте обычно много меньше, чем возможности ее производства из хлороводорода. Транспорт соляной кислоты на дальние расстояния затруднен ввиду ее большой коррозионной способности.

Перспективным путем утилизации HCl является метод окислительного хлорирования. Этим методом в современной промышленности синтезируют из этилена винилхлорид: в реакторе окислительного хлорирования этилен превращается в 1,2-дихлорэтан, каталитическим разложением которого получают хлористый винил; образующийся при этом HCl вновь направляют в реактор:



Процесс окислительного хлорирования идет при 530—570 К в присутствии катализатора (хлорная медь на инертном носителе); пиролиз дихлорэтана проводят при 770 К на пористом катализаторе (пемза).

На рис. 14.11 показана упрощенная схема синтеза винилхлорида из этилена. В смесителе 1 этилен, рециркулирующий газ и

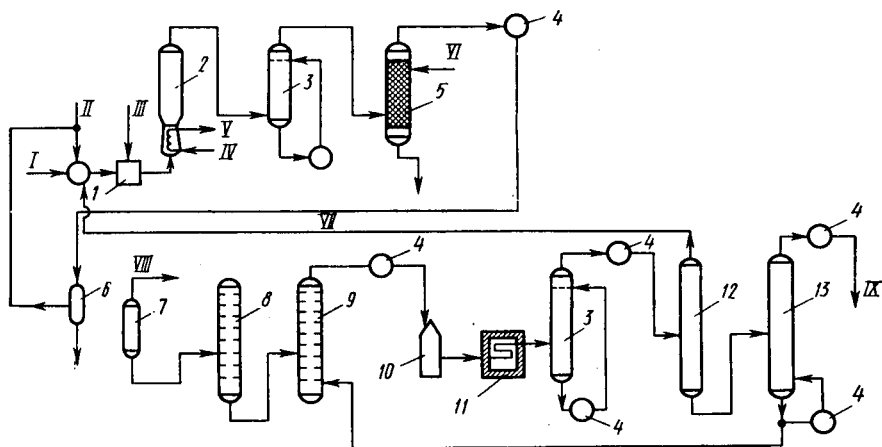
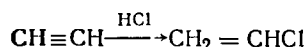
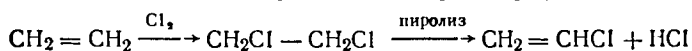


Рис. 14.11. Упрощенная схема синтеза винилхлорида из этилена:

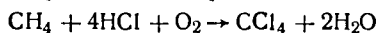
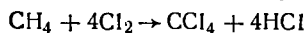
1 — смеситель; 2 — реактор окислительного хлорирования; 3 — холодильник непосредственного смешения; 4 — холодильник; 5 — скруббер; 6 — газоотделитель; 7 — сепаратор; 8 — осушительная колонна; 9, 12, 13 — ректификационные колонны; 10 — сборник дихлорэтана; 11 — трубчатая печь; I — этилен; II — HCl ; III — O_2 ; IV — конденсат; V — пар; VI — NaOH ; VII — рециркулирующий газ; VIII — винилхлорид; IX — дихлорэтан

хлороводород смешиваются с кислородом и поступают в реактор 2 с псевдооживленным катализатором; пары образовавшегося дихлорэтана и непрореагировавшие этилен, кислород и HCl охлаждаются в холодильнике непосредственного смешения 3 смесью воды и дихлорэтана, поступающих из холодильника 4. Затем газопаровая смесь проходит горячий щелочной скруббер 5, в котором очищается от HCl и CO₂, охлаждается в холодильнике и, проходя газоотделитель 6, отделяется от газов — смеси этилена и кислорода, которые возвращаются в реактор (рециркулирующий газ). Дихлорэтан в сепараторе 7 отделяется от воды, поступает в осушительную колонну 8, где с помощью азеотропной перегонки окончательно обезвоживается и подается в ректификационную колонну 9; дихлорэтан собирается в сборнике 10. Последующий пиролиз дихлорэтана с получением винилхлорида происходит в трубчатой печи 11; реакционная смесь из печи поступает в холодильник непосредственного смешения, охлаждается циркулирующим охлажденным дихлорэтаном и, пройдя холодильник 4, поступает в ректификационную колонну 12, где отделяется HCl, который возвращается в реактор окислительного хлорирования, а винилхлорид и непревращенный дихлорэтан разделяются в ректификационной колонне 13; дихлорэтан возвращается в колонну 9, а винилхлорид поступает на полимеризацию.

Значительный интерес для утилизации представляет комбинирование предприятий на базе газов нефтепереработки, в частности совместная переработка этилена и ацетилен и винилхлорид; хлороводород, образующийся при получении винилхлорида из этилена, используют для гидрохлорирования ацетилен:

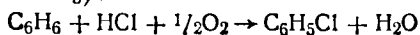


Экономичным способом утилизации хлороводорода является комбинирование хлорирования метана с окислительным хлорированием в целях получения хлорзамещенных метана:



В этом процессе кроме тетрахлорида углерода получают метилхлорид и хлороформ. Тетрахлорид углерода применяют как растворитель, в сельском хозяйстве (фумигант), для тушения пожаров и др. Хлороформ — ценный промежуточный продукт в синтезе фенолов, фторопластов (мономера — тетрафторэтилена) и др.

Окислительным хлорированием получают также хлорбензол из парогазовой смеси бензола, хлороводорода и воздуха (кислорода) при 500 К на смешанном катализаторе (Al₂O₃—CuCl₂—FeCl₃):



Для утилизации хлороводорода можно применять электрохимическое окисление его в хлор.

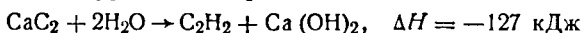
Предложен хромцезиевый катализатор и способ применения его для окисления хлороводорода до хлора, т. е. регенерации хлора из отходящих газов хлорирования органических соединений.

14.9. ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПЕРЕРАБОТКА

Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ представляет собой бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом; конденсируется в жидкость при 189,2 К ($-83,8^\circ\text{C}$); критическая температура 308,5 К; критическое давление 6,04 МПа. Ацетилен дает с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси, причем пределы взрываемости очень широки: с воздухом от 2,0 до 11% C_2H_2 ; с кислородом от 2,8 до 78% C_2H_2 .

Практическое применение ацетилена исключительно велико и многообразно. Так как ацетилен — соединение ненасыщенное, то его молекулы легко вступают в самые различные химические реакции и получаемые при этом многочисленные производные дают начало большому количеству важных для народного хозяйства веществ.

• Производство ацетилена разложением карбида кальция осуществляют в ацетиленовых генераторах мокрым и сухим способами по уравнению реакции:



Из 1 кг технического карбида кальция, содержащего примеси кокса, оксида кальция и другие вещества, получается 230—280 л ацетилена (это значение называется литражом карбида). Теоретически из 1 кг чистого CaC_2 должно образоваться 380 л C_2H_2 .

При мокром способе в генераторах, работающих по принципу «карбид в воду», дробленый карбид кальция равномерно подается в генератор, содержащий большое количество воды, за счет нагревания которой и отводится выделяющаяся в ходе процесса теплота. Применяемая по этой схеме аппаратура и особенно коммуникации для удаления образующегося шлама и циркуляция воды очень громоздки. Кроме того, большие затруднения вызывают транспортировка и использование жидкого известкового молока, содержащего до 70% воды.

При сухом способе в генераторах, работающих по принципу «вода на карбид», воду добавляют только в таком количестве, чтобы обеспечить протекание реакции и отвод теплоты за счет испарения избытка воды. В этом способе карбид кальция из бункера со шлюзовым затвором шнеком подается на верхнюю полку многополочного генератора. Необходимое количество воды подается разбрызгивающим устройством в верхнюю часть аппарата.

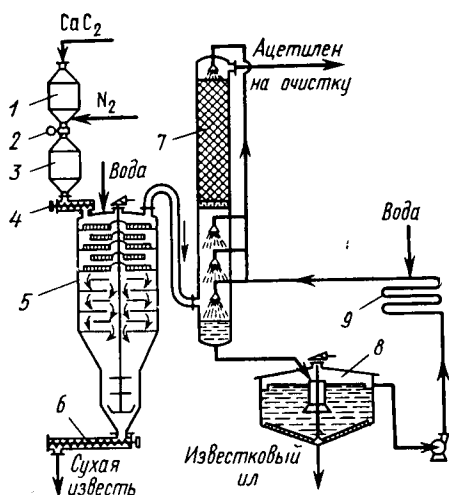


Рис. 14.12. Схема производства ацетилена из карбида кальция:

1 — приемный бункер; 2 — автоматический затвор; 3 — буферный бункер; 4 — шнек; 5 — ацетиленовый генератор; 6 — шнек для удаления известки; 7 — скруббер; 8 — отстойник; 9 — холодильник

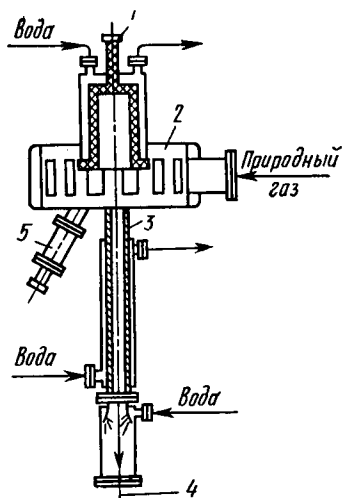
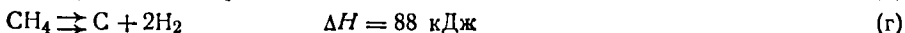
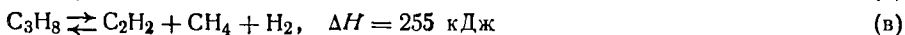
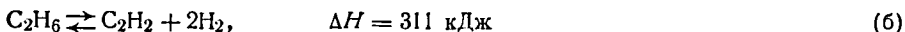
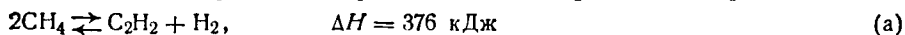


Рис. 14.13. Электродуговая печь для крекинга углеводородов:

1 — катод; 2 — реакционная камера; 3 — заземленный анод; 4 — вывод газов крекинга; 5 — пусковой электрод

Обильно смоченный карбид кальция перемещается гребками по спирали сверху вниз через отверстия, устроенные в полках попеременно: в центре и на периферии (рис. 14.12). Передвигаясь с полки на полку, карбид кальция одновременно перемешивается и практически полностью (на 98%) превращается в ацетилен и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроксид кальция в виде сухого порошка (пушонка) через конусную часть генератора с мешалкой удаляется шнеком. Выделившийся ацетилен с парами воды при температуре 370 К направляется в скруббер, где охлаждается до 290—300 К и освобождается от пыли. Образовавшееся известковое молоко из нижней части скруббера непрерывно отводится в отстойник. Очистка газа от примесей PH_3 , NH_3 , H_2S обеспечивается промывкой водным раствором гипохлорита с добавкой активного хлора. Затем газ сушится и направляется на дальнейшую переработку. Расход электроэнергии 10—11 кВт·ч на 1 кг ацетилена.

Разработаны также эффективные промышленные способы получения ацетилена из углеводородов. Ацетилен из парафинов образуется по следующим обратимым эндотермическим реакциям:



Реакция (г) является побочной.

Равновесие реакций при увеличении температуры смещается в сторону образования ацетилена. Высокая степень равновесной конверсии для метана достигается при $T > 1670$ К, для этана — 1170 К. Но при температурах > 1680 К ацетилен и углеводороды становятся неустойчивыми и разлагаются на сажу и углерод.

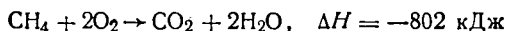
Реакция превращения метана в ацетилен при принятых в производстве температурах 1670—1770 К идет быстрее реакции распада ацетилена на элементы, поэтому продукты реакции быстро охлаждаются, что позволяет предупредить разложение ацетилена. С этой же целью применяют высокие объемные скорости газа, при которых сырье должно находиться в реакционной зоне только тысячные доли секунды.

По способу подвода теплоты для осуществления экзотермической реакции образования ацетилена различают следующие методы проведения процесса: 1) электрокрекинг газообразных углеводородов или жидких продуктов; 2) гомогенный пиролиз; 3) термоокислительный пиролиз.

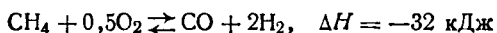
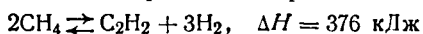
Электрокрекинг проводится при помощи вольтовой дуги в электродуговых печах постоянного тока (рис. 14.13). Исходная газовая смесь с большой скоростью (более 100 м/с) входит в вихревую камеру. Газовый поток как бы втягивает дугу в кольцевое пространство анода, где и происходит пиролиз. Анод (узкая труба) охлаждается водой. Газы, пропускаемые по аноду с большой скоростью, в конце трубы имеют температуру 876 К. Непосредственным впрыскиванием воды обеспечивается их быстрое охлаждение до 420 К («закалка»). Для «зажигания» дуги при пуске печи применяют пусковой электрод. Расход электроэнергии 10 кВт·ч на 1 кг ацетилена. Конверсия метана за один пропуск через электродуговую печь составляет 40—50 %. Содержание ацетилена в газе до 14 %.

Гомогенный пиролиз заключается в разложении сырья в потоке горячих топочных газов. Реактор состоит из топки, смесителя, реакционной камеры и «закалочного устройства». В топку подают горючий газ и кислород. При сгорании развивается температура около 2200 К. Тогда в смеситель вводят исходное сырье и в реакционной камере при времени контакта $\sim 0,001$ с осуществляют пиролиз. В реакционные газы вбрызгивают водный конденсат.

В термоокислительном пиролизе (крекинге) необходимая теплота получается за счет сжигания части метана:



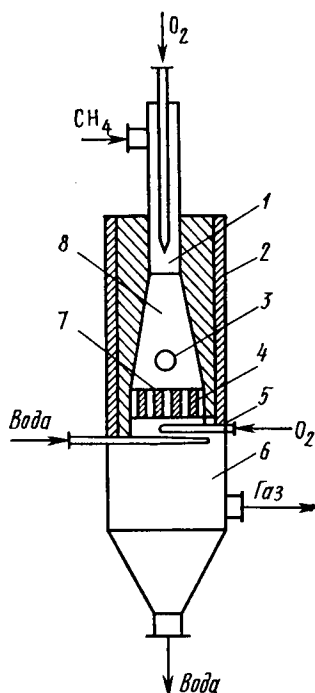
Основные реакции термоокислительного крекинга:



В реакторе (рис. 14.14) поддерживается температура около 1720°C.

Рис. 14.14. Реактор окислительного пиролиза метана в ацетилен:

1 — смешительная камера; 2 — корпус; 3 — предохранительная мембрана; 4 — камера горения; 5 — форсунка; 6 — нижняя камера; 7 — горелочная плита; 8 — диффузор



Соотношение начальных объемов CH_4 и O_2 должно составлять 100: (60—65), что находится вне пределов взрываемости этих смесей. Оба газа предварительно подогреваются до 670—870 К и затем с большой скоростью подаются в реакционный канал, где находится примерно 0,003—0,006 с.

При нормальном режиме окислительного пиролиза на горение расходуется 55% метана, на образование ацетилена 25—30% CH_4 , на образование сажи — 4% CH_4 . Степень превращения метана ~ 90%.

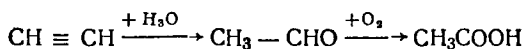
Основными недостатками карбидного метода получения ацетилена являются большой расход электроэнергии при производстве карбида кальция и значительное количество потребляемого сырья (известняка и кокса), перерабатываемого в несколько стадий. В то же время при

карбидном способе получается концентрированный ацетилен, очистка которого от небольших примесей не вызывает затруднений.

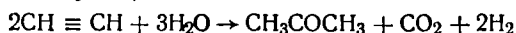
При методах термического расщепления углеводородов используется меньшее количество сырья, которое превращается в ацетилен в одну стадию, но ацетилен получается разбавленным и требуется сложная система его очистки и концентрирования. Необходимо отметить, что карбидный способ дает около 70% мирового производства ацетилена.

Существуют следующие основные методы первичной переработки ацетилена.

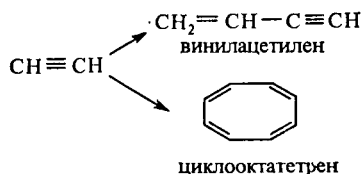
Гидратация: а) с получением ацетальдегида и уксусной кислоты (катализатор HgSO_4)



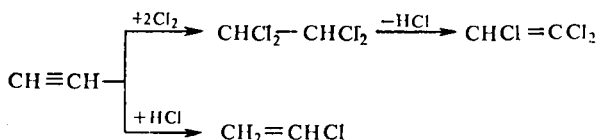
б) с получением ацетона (катализатор ZnO на активированном угле)



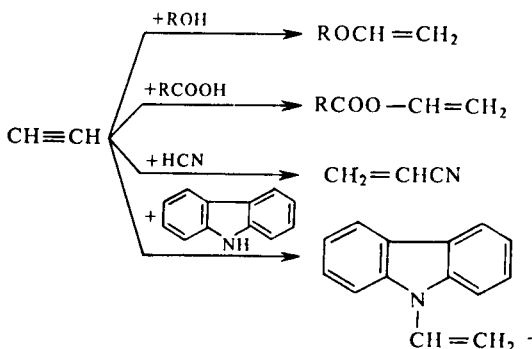
Полимеризация в линейные и циклические вещества для получения мономеров синтетического каучука и волокон



Хлорирование с получением растворителей и мономеров:



Винилирование ацетиленом различных веществ с получением мономеров



Этилирование



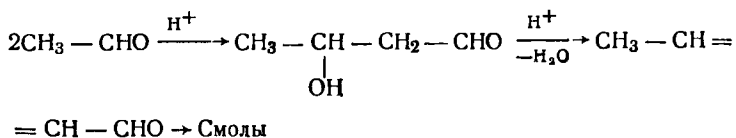
Рассмотрим один из важнейших промышленных синтезов на основе ацетилена: производство ацетальдегида. Ацетальдегид применяется для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, акрилонитрила, эфиров акриловой кислоты, пентаэритрита, бутандиола-1,3, *n*-бутилового спирта, гомологов пиридина и других продуктов.

В промышленности используют два метода получения ацетальдегида из ацетилена — гидратация в жидкой фазе в присутствии сульфата двухвалентной ртути (реакция Кучерова) и парофазная гидратация на фосфатных катализаторах.

Реакция гидратации ацетиленa сильно экзотермична:



Реакция ускоряется с повышением температуры и концентрации серной кислоты, однако ускоряются и побочные реакции:



Катализатор может дезактивироваться вследствие того, что ацетальдегид восстанавливает двухвалентную ртуть вначале в одновалентную, а затем в металлическую, окисляясь до уксусной кислоты. Дезактивацию катализатора ускоряют также примеси, содержащиеся в ацетилене, получаемом карбидным способом (H_2S , PH_3 , AsH_3 , NH_3).

Для предотвращения этого явления образующийся ацетальдегид отдувают из реакционного объема ацетиленом, подаваемым в некотором избытке.

Кроме того, ацетилен тщательно очищают от примесей и в реакционную зону вводят окислители (соли трехвалентного железа), регенерирующие активную форму катализатора:



Жидкофазная гидратация ацетиленa проводится при 348—368 К (при этих условиях реакция практически необратима) в присутствии 10—20% H_2SO_4 и 0,5—1% ртутного катализатора. Катализаторная жидкость содержит около 40 г/л оксидов железа.

Технологическая схема гидратации приведена на рис. 14.15. Реактор в виде колонны с расширением в верхней части, которое предназначено для улавливания брызг и служит местом для образующейся пены, изготавливается из ферросилиция или нержавеющей стали. Движение фаз происходит на полках по схеме перекрестного тока. Гидродинамическая структура потока на каждой полке приближается к режиму полного смешения. Однако вследствие значительного числа полок процесс можно рассчитывать по модели вытеснения при противоточном движении фаз. Газы, выходящие из верхней части гидрататора и содержащие ацетальдегид, непрореагировавший ацетилен, водяные пары и другие примеси, поступают в холодильники, в которых конденсируются пары воды и ацетальдегид. Несконденсировавшиеся газы подаются в абсорбер, где ацетальдегид извлекается охлажденной водой ($T=280 \text{ К}$), а непрореагировавший ацетилен снова возвращается в процесс. Для того чтобы азот и диоксид углерода чрезмерно не накапливались в циркуляционном газе, около 10% газа непрерывно отбираются на очистку. Выход ацетальдегида составляет 90—95%.

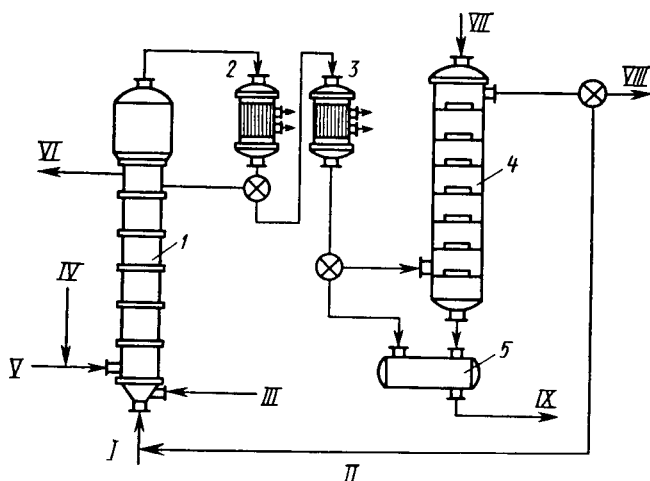


Рис. 14.15. Схема получения ацетальдегида гидратацией ацетилен в жидкой фазе:

1 — барботажный гидратор; 2 — трубчатые холодильники; 4 — барботажная колонна; 5 — сборник ацетальдегида; I — свежий ацетилен; II — оборотный ацетилен; III — пар; IV — ртуть; V — катализатор с регенерации; VI — катализатор на генерацию; VII — вода; VIII — отходящий газ на очистку; IX — ацетальдегид на ректификацию

Сложность работы с токсичной ртутью в коррозионной среде обусловили поиски нетрутных катализаторов. Наиболее высокую активность обнаружил кадмий-кальций-фосфатный катализатор, используемый в разработанном в СССР промышленном процессе гидратации ацетилен.

Процесс проводится при 610—620 К. Вследствие постепенного накопления на поверхности катализатора смолистых веществ и углистых отложений и падения его активности температуру к концу цикла контактирования, который продолжается 70—100 ч, увеличивают до 670—680 К. Регенерацию осуществляют смесью воздуха и водяного пара при 670—700 К. Первоначальная активность восстанавливается полностью. Общая продолжительность службы катализатора около 2500 ч. Степень превращения ацетилен 45—50%. Выход (молярные доли) альдегида на превращенный ацетилен 88—90%. Побочными продуктами являются ацетон, этилацетат, кротоновый альдегид, этиловый спирт, масляный альдегид, диацетил, метилвинилкетон.

В промышленности для гидратации ацетилен используют реактор полочного типа. Смесь ацетилен и водяного пара вводится в верхнюю часть аппарата и последовательно проходит через все слои катализатора. Температура регулируется впрыском воды в межполочное пространство. Непрореагировавший ацетилен возвращается на синтез, причем 15—20% отводится на очистку от CO,

CO_2 , CH_4 , H_2 и других примесей. Продукты, выходящие из реактора, конденсируют и отгоняют от воды, после чего подвергают ректификации. В результате получают 99,5%-ный ацетальдегид и 85%-ный кротоновый альдегид.

Необходимо отметить, что процесс гидратации ацетилена постепенно вытесняется методами, базирующимися на более дешевом сырье — этилене.

Глава 15

Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — химические вещества, молекулярные массы которых составляют величину от нескольких сотен до десятков миллионов углеродных единиц.) В состав молекул ВМС (макромолекул) входят десятки и тысячи атомов, связанных друг с другом силами основных валентностей.

Высокомолекулярные соединения (полимеры), к которым относятся целлюлоза, каучуки, пластмассы, химические волокна, лаки, клеи, пленки и т. п., играют важную роль в создании разнообразных материалов и изделий.)

Применение полимеров в новой технике обусловлено весьма ценным сочетанием свойств (высокая механическая прочность, малая плотность, стойкость в агрессивных средах, эластичность и упругость, износостойкость и т. д.) с высокой технологичностью, а также доступностью и разнообразием исходного сырья. Технический прогресс в современном машиностроении, самолето- и судостроении, радиоэлектронике, ракетной и атомной промышленности, в освоении космоса и т. п. неосуществим без полимерных материалов. Решение многих актуальных народнохозяйственных задач — повышение качества, надежности и долговечности изделий, борьба с коррозией металлов, экономия металлов, увеличение сельскохозяйственной продукции и т. п. — непосредственно связано с применением высокомолекулярных соединений. Потребность в полимерных материалах порождает создание новых прогрессивных способов их получения и переработки.

15.1. СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВМС

Свойства ВМС определяются химическим составом, строением, взаимным расположением молекул (так называемой надмолекулярной структурой) в конденсированной фазе. В зависимости от этих факторов свойства ВМС могут меняться в очень широких пределах. Подавляющее большинство ВМС получают из низкомолекулярных соединений — мономеров, которые способ-

Таблица 15.1. Мономеры и повторяющиеся звенья некоторых ВМС

Мономер	Повторяющееся звено	Полимер
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полиэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Полivinилхлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Полиакрилонитрил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полистирол
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \checkmark$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизобутилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{или} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Полібутадиен
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Политетрафтор-этилен (фторопласт-4)
$\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}- \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	Поликапролактам (капрон)
$\text{Cl}_2\text{P}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{P}=\text{N}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Полифосфонитрил-хлорид

Степень полимеризации в ходе реакции возрастает и может достичь значительной величины. Поэтому разные макромолекулы имеют различный состав, и в общем полимер характеризуется средним значением n (рис. 15.1). Именно поэтому в отличие от низкомолекулярных соединений полимеры не являются индивидуальными веществами со строго определенными физическими константами и, в частности, с определенной молекулярной массой. Они представляют собой смесь макромолекул одинакового строения, но

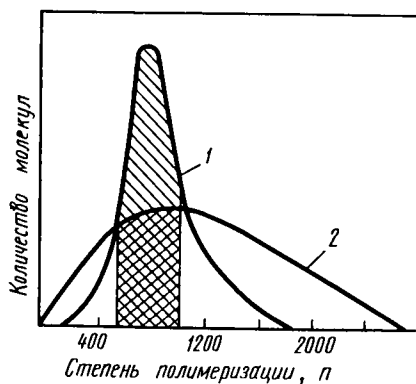


Рис. 15.1. Распределение молекул по степени полимеризации:
1 — нитроцеллюлоза; 2 — полистирол

с различной молекулярной массой; такую смесь трудно разделить на индивидуальные вещества. Молекулярная масса полимера M есть величина среднестатистическая, она равна произведению молекулярной массы элементарного звена m на степень полимеризации n :

$$M = mn. \quad (15.1)$$

Для ВМС, например, с линейной структурой характерны некоторые общие свойства: 1) способность образовывать прочные анизотропные высокоориентированные волокна; 2) давать большие, длительно развивающиеся обратимые деформации, характеризующиеся малыми значениями модуля упругости; 3) растворяться в большей или меньшей степени в некоторых растворителях.

(Способностью к волокнообразованию обладают многие линейные полимеры, хорошо растворяющиеся в различных растворителях и образующие так называемые прядильные растворы, а также некоторые ВМС с разветвленной структурой, которые способны плавиться без разложения.

Растворение полимеров, в том числе и при образовании прядильных растворов, как правило, начинается с процесса их набухания, т. е. проникновение молекул растворителя внутрь молекулы полимера. При этом происходит сильное увеличение объема полимерной массы, характеризующее степень набухания полимера α :

$$\alpha = (G - G_0)/G_0, \quad (15.2)$$

где G_0 и G — масса полимера до и после набухания.

Объем высокомолекулярного вещества при набухании может увеличиваться в 10—15 раз. В технике процесс набухания имеет очень большое значение (текстильная, пищевая, фармацевтическая, кожевенная и другие отрасли химической промышленности). Скорость реакции набухания оценивают по уравнению реакции первого порядка

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}), \quad (15.3)$$

где k — константа скорости набухания, зависящая от природы полимера и растворителя, а также температуры; $\alpha_{\text{макс}}$ — степень предельного набухания; α_{τ} — степень набухания к моменту времени τ .

Интегрируя уравнение (15.3), можно получить выражение для

константы скорости набухания

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}}. \quad (15.4)$$

Набухшие полимеры иногда довольно быстро растворяются далее в растворителе*; таким образом, время приготовления раствора полимера определяется в основном временем его набухания.

Набухание ВМС обуславливает возникновение высокого давления — давления набухания. Оно зависит от природы полимера, растворителя и температуры и может быть найдено по уравнению Позняка

$$p = p_0 c^3, \quad (15.5)$$

где p_0 — константа, зависящая от природы полимера, растворителя и температуры; c — концентрация сухого полимера в набухшем студне. Следует иметь в виду, что p может достигать очень больших величин — нескольких МПа.

С увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость полимера, повышается температура его размягчения и плавления, возрастает прочность. Прочность полимера связана также с его способностью к кристаллизации (кристалличностью). Под кристалличностью полимеров понимается параллельное, упорядоченное расположение цепей, образующих кристаллические участки. Такие кристаллические участки в макромолекуле связаны с аморфными, которые характеризуются неупорядоченным расположением цепей. Отношение кристаллической части к аморфной называется степенью кристалличности и выражается в процентах. С увеличением степени кристалличности повышаются прочность и жесткость полимера.

15.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

В основе классификации высокомолекулярных соединений лежат многие признаки: происхождение, химический состав основной цепи, структура макромолекул, метод получения, отношение к нагреванию и др.

По происхождению различают природные, искусственные и синтетические полимеры.

Природные полимеры получают в процессе биосинтеза в клетках живых и растительных организмов. Примерами таких ВМС являются целлюлоза, крахмал, различные белки и аминокислоты, ферменты, гормоны. С помощью экстракции, дробного осаждения и других методов они могут быть выделены из животного и растительного сырья. В настоящее время достигнуты большие успехи в синтезе, например, белковых соединений, что откры-

* Полимеры с сетчатой или трехмерной структурой, как правило, нерастворимы ни в каких растворителях, хотя и могут набухать.

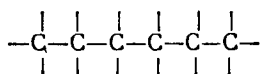
вает широкие перспективы в обеспечении человечества полноценным белковым рационом, а животных кормами. Это позволит также создавать принципиально новые лекарственные препараты.

Искусственные полимеры получают из природных материалов путем выделения, очистки и переработки природных полимеров. Таким образом, технологический процесс, как правило, не меняет свойств собственно ВМС, а связан с их выделением в наиболее чистом виде. К этому типу полимеров относятся целлюлоза, лигнин, различные белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук, шерсть, шелк и др.

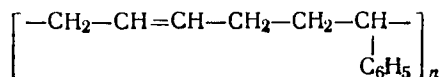
Синтетические полимеры производят из различных низкомолекулярных соединений с ненасыщенными связями, напряженными циклами, подвижными функциональными группами, благодаря которым эти низкомолекулярные соединения и способны объединяться в линейные цепи разной длины или блоки различной разветвленности и степени сшитости в трехмерные макромолекулы. Так получают многочисленные полимерные материалы — полиэтилен, полиоксиэтилен, полистирол, полиакрилонитрил, каучук, капрон и пр.

По химическому составу основной цепи полимеры делят на карбоцепные, гетероцепные и элементарорганические.

Карбоцепные полимеры содержат в основной цепи звенья в виде углерода:

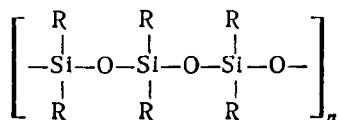


Ответвления же от основной цепи представляют собой атомы водорода, галогены, алкильные или гидроксильные группы и др. Примерами карбоцепных полимеров могут служить: полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, политетрафторэтилен (фторопласт) $[-CF_2-CF_2-]_n$, полибутадиенстирольный каучук



Гетероцепные полимеры имеют в основной цепи атомы углерода, чередующиеся с атомами кислорода, азота, серы и др. К гетероцепным высокомолекулярным соединениям относятся, например, капрон $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$ и лавсан $[-OCO-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-CH_2-]_n$.

Элементарорганические полимеры не содержат углерода в основной цепи, но боковые ветви R представляют собой углеродсодержащие группы. Например, кремнийорганические полимеры



Такие полимеры более термостойки, чем карбоцепные и гетероцепные.

По строению макромолекул различают линейные, разветвленные и трехмерные полимеры.

Макромолекулы линейного строения имеют неразветвленную цепь, подобную нити с отношением длины к поперечному размеру, примерно 1000:1. Каждое элементарное звено А такой молекулы связано лишь с двумя звеньями, т. е. цепь имеет вид —А—А—А... При этом молекулы могут быть изогнутыми и даже свернутыми в спирали. Полимеры, состоя-

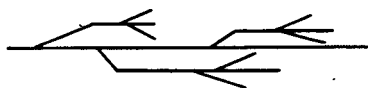


Рис. 15.2. Разветвленная структура полимеров

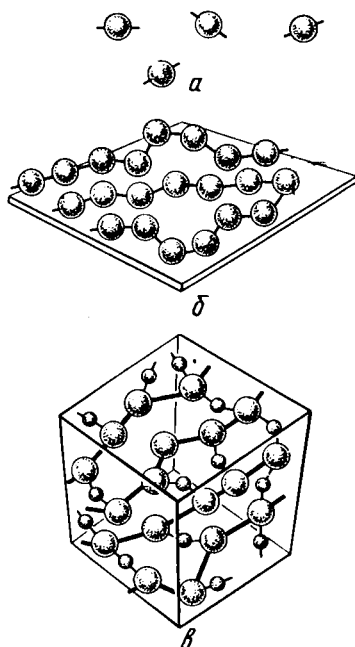


Рис. 15.3. Связь между мономерами в молекуле полимера:
а — мономеры; б — полимер с линейными связями; в — полимер с пространственными связями

щие из молекул линейного строения, при средних значениях n , как правило, эластичны, легко плавятся, растворяются в органических растворителях. Примером линейного строения служат макромолекулы полиэтилена и ряда других термопластичных полимеризационных смол.

Разветвленные макромолекулы имеют длинную основную цепь, к которой присоединены короткие ветви (рис. 15.2). В них элементарное звено может быть связано с двумя, тремя и четырьмя соседними звеньями. Полимеры, состоящие из разветвленных молекул, как правило, менее эластичны, при нагревании размягчаются, но трудно плавятся, в растворителях набухают. Примером таких полимеров может служить крахмал.

Макромолекулы трехмерной структуры (рис. 15.3) получаются в результате связывания, сшивания линейных и разветвленных цепей поперечными химическими связями. В зависимости от степени разветвления они тверды или каучукоподобны, при повышенной температуре не плавятся, но могут разрушаться, не растворяются ни в каких растворителях и лишь в некоторых случаях могут ограниченно набухать. В качестве примеров можно привести резоль-

ные фенолоформальдегидные смолы в конечной стадии смолообразования и ряд других поликонденсационных смол.

По методу получения полимеры подразделяют в зависимости от того, какая реакция лежит в основе их образования — полимеризации или поликонденсации, — на полимеризационные и поликонденсационные. Типичными полимеризационными ВМС являются полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полибутадиен, фторопласт, полиоксиэтилен и др. Поликонденсационные ВМС образуют большую группу смол: фенолформальдегидные, а также полиуретан, полиамид, полиацеталь, полисилоксаны и др.]

По отношению к нагреванию полимеры подразделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры могут многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении. Термореактивные полимеры при нагревании плавятся, но затем макромолекулы связываются между собой поперечными мостиками; образующийся полимер затвердевает, становится неплавким и нерастворимым.

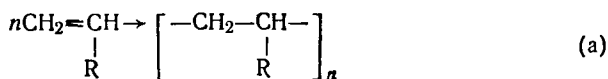
Физико-механические свойства термопластичных и термореактивных полимеров (температура размягчения, механическая прочность, ударная вязкость, жесткость и др.) непосредственно связаны с молекулярной массой, химической структурой, типом связей, геометрической формой макромолекул, пространственным строением.

15.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВМС

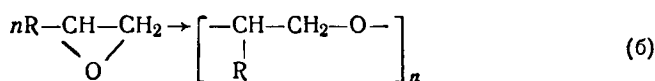
Как уже отмечалось, полимерные вещества получают реакцией полимеризации и поликонденсации.

Полимеризацией называется реакция соединения мономеров, содержащих кратные связи или напряженные циклы, в макромолекулу полимера.

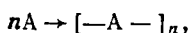
Полимеризация идет за счет разрыва кратных связей (реакция а) или раскрытия цикла (реакция б) без выделения каких-либо низкомолекулярных веществ; образующиеся макромолекулы полимера имеют одинаковый с исходным мономером элементарный состав:



где R —CH₃, —Cl, —OH, —CN и др.

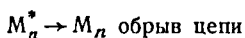
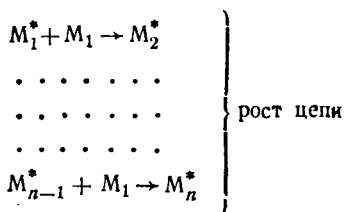
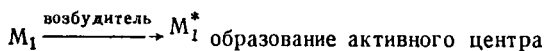


Общая схема полимеризации:



где $[-A-]$ — элементарное звено; n — степень полимеризации. Полимеризация может протекать по разным механизмам; различают цепную и ступенчатую полимеризации.

Цепная полимеризация состоит из трех элементарных реакций: возбуждение процесса (образование активного центра), рост цепи и обрыв цепи:



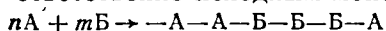
Активным центром цепной полимеризации являются радикалы — электронейтральные частицы с неспаренными электронами — или ионы. Образование радикалов происходит под возбуждающим действием повышенной температуры (термическая полимеризация), кванта света (фотохимическая), облучения γ -лучами (радиационная), инициаторов (химически неустойчивых веществ — пероксидов, гидропероксидов и др.).

Возникновению активных ионов — ионной полимеризации — благоприятствуют катализаторы: кислоты, галогениды металлов, металлорганические соединения; катализаторы с мономером образуют каталитический комплекс, диссоциирующий на ионы, которые и вызывают рост цепи. Ионная (цепная) полимеризация с применением металлорганических смешанных катализаторов типа $[AlR_3 \cdot TiCl_4]$, где R — радикал, например $-C_2H_5$, лежит в основе получения стереорегулярных полимеров. Такие полимеры имеют правильное, упорядоченное расположение боковых групп в плоскости основной цепи макромолекулы. Они отличаются повышенной прочностью и термостойкостью.

Ступенчатая полимеризация происходит за счет перемещения в молекуле мономера атома водорода или других групп атомов с последовательным уплотнением в димеры, тримеры и т. д., которые могут быть выделены на нужной стадии полимеризации.

Разновидностью реакции полимеризации является процесс сополимеризации — совместной полимеризации двух или большего числа мономеров с образованием сополимеров. Макромолекула сополимеров построена из разных элементарных звеньев со-

ответственно исходным мономерам:



Расположение элементарных звеньев в макромолекуле сополимеров носит случайный характер.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любого химического превращения, определяется уменьшением изобарно-изотермического потенциала (сродства) ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad (15.6)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; K — константа равновесия реакции полимеризации.

При большой молярной массе образующегося полимера равновесие в системе определяется элементарной реакцией роста цепи $AM_n + M \rightleftharpoons AM_{n+1}$ (15.7)

$$K = 1/c_M^*,$$

где c_M^* — равновесная концентрация мономера в системе. Поэтому

$$\Delta G^\circ = RT \ln c_M^*. \quad (15.8)$$

Так как нормальное сродство

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15.9)$$

(где ΔH° — тепловой эффект полимеризации; ΔS° — изменение энтропии полимеризации), а реакция возможна лишь при $\Delta G^\circ < 0$, то достаточный выход полимера возможен при $\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ$. Из уравнений (15.8) и (15.9) можно найти и равновесную температуру полимеризации

$$T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln c_M^*}. \quad (15.10)$$

Если $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ < 0$, то при $T > T^*$ полимеризация практически не происходит и T^* называют верхней предельной температурой.

Скорость полимеризации u_n и средняя молярная масса полимера M зависят от концентраций мономера и инициатора, активности и типа катализатора, характера растворителя, температуры и пр. При повышении температуры возрастает число элементарных реакций, увеличивая скорость образования активных центров, что вызывает ускорение реакции и рост цепи (рис. 15.4). Одновременно резко возрастает скорость обрыва цепи, а также возникают побочные реакции между функциональными группами мономера и полимера (уменьшаются молярная масса и степень полимеризации). Изменяя исходные мономеры, их соотношения, можно получать сополимеры с нужными свойствами.

Если предположить, что константа скорости роста цепи k_p для всех ступеней полимеризации одна и та же, то общая скорость рас-

ходования мономера (скорость полимеризации) будет

$$u_n = -\frac{d[M]}{d\tau} = u_n + u_p = k_0 [M\cdot]^2 + k_p [M\cdot], \quad (15.11)$$

где u_n — скорость иницирования; u_p — скорость роста цепи; k_0 — константа скорости иницирования; $[M\cdot]$ — концентрация радикала.

В соответствии с принципом стационарных состояний Боденштейна концентрация радикалов при цепной полимеризации остается постоянной, и уравнение (15.11) можно записать в виде

$$u_n = u_n + k_p [M] (u_n/k_0)^{1/2}. \quad (15.12)$$

Если ввести понятие о значении кинетической длины цепи λ как

$$\lambda = u_p/u_n, \quad (15.13)$$

то уравнение (15.12) можно записать как

$$u_n = -u_p \left(1 + \frac{u_n}{u_p}\right) = u_p \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right) = k_p [M] \left(\frac{u_n}{k_0}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right). \quad (15.14)$$

При высокой степени полимеризации $(1/\lambda) \rightarrow 0$ и уравнение (15.14) примет вид

$$u_n = k_p [M] \left(\frac{u_n}{k_0}\right)^{1/2}. \quad (15.15)$$

Поскольку радикалы возникают при иницировании, скорость иницирования пропорциональна концентрации инициатора c_n

$$u_n = k_n c_n^2. \quad (15.16)$$

Тогда уравнение (15.15) можно записать в виде

$$u_n = k_p [M] (k_n/k_0)^{1/2} c_n^{1/2} = k' [M] c_n^{1/2}, \quad (15.17)$$

где $k' = k_p (k_n/k_0)^{1/2}$.

Таким образом, увеличение до разумного предела концентрации мономера и инициатора приводит к уменьшению скорости полимеризации. Однако при значительной концентрации инициатора, как это уже отмечалось, начинают протекать побочные реакции и возрастает скорость обрыва цепи, т. е. уменьшается молярная масса полимера (рис. 15.5).

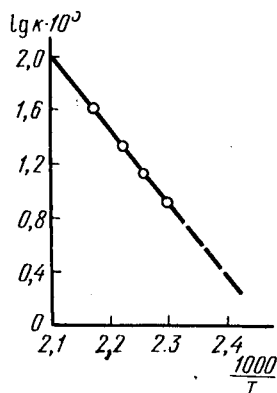
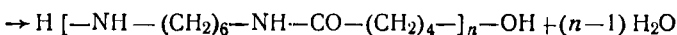
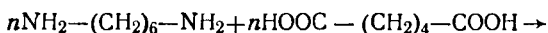
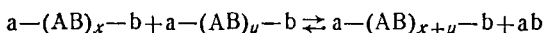


Рис. 15.4. Зависимость константы скорости поликонденсации гексаметилендиамина с себаценовой кислотой ($E=100$ кДж/моль) от температуры

нальными группами другого, то реакцию называют гетеропо-
ликонденсацией



Практически всегда поликонденсация проводится в открытых
системах и равновесие ее



всегда смещается вправо вследствие удаления низкомолекулярных
продуктов. Некоторые процессы поликонденсации протекают по
механизму необратимых реакций. Константа равновесия реакции
поликонденсации K может быть определена из уравнения нормаль-
ного сродства (15.6). Так как $K=k_1/k_2$, т. е. равна отношению кон-
стант скоростей прямой и обратной реакций, а чаще всего $k_1 \gg k_2$,
то K велика.

Если считать, что функциональные группы участвуют только
в реакциях поликонденсации, то скорость поликонденсации равна

$$u_{\text{пк}} = -\frac{d[A]}{d\tau} + -\frac{d[B]}{d\tau} = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = k_1(1-\varphi_\tau)^2 - k_2 G_\tau G, \quad (15.18)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации мономеров; $\vec{u}_1$ и $\overleftarrow{u}_2$ — скорости прямой
(поликонденсации) и обратной (деструкции) реакций; φ_τ — коли-
чество функциональных групп, вступивших в реакцию поликонден-
сации за время τ ; G — масса низкомолекулярного продукта, обра-
зовавшегося за это время. С учетом константы равновесия уравне-
ние (15.18) можно представить в виде

$$u_{\text{пк}} = k_1 \left[(1-\varphi_\tau)^2 - \frac{\varphi_\tau G}{K} \right]. \quad (15.19)$$

Как видно, увеличение массы низкомолекулярного продукта сни-
жает скорость поликонденсации.

Завершенность процесса характеризуется также средней сте-
пенью поликонденсации $\bar{x}_{\text{пк}}$

$$\bar{x}_{\text{пк}} = c_0/c_\tau = 1 + Kc_0\tau, \quad (15.20)$$

где c_0 и c_τ — начальная и ко времени τ концентрация функцональ-
ных групп.

Из уравнения (15.20) видно, что при $\tau \rightarrow \infty$ и $\bar{x}_{\text{пк}} \rightarrow \infty$. На прак-
тике же обычно $x_{\text{пк}} \leq 10^3$. В значительной степени это связано с не-
равенством концентраций функциональных групп в исходной смеси.
В этом случае $\bar{x}_{\text{пк}}$ определяют как

$$\bar{x}_{\text{пк}} = \frac{1+r}{1-r}, \quad (15.21)$$

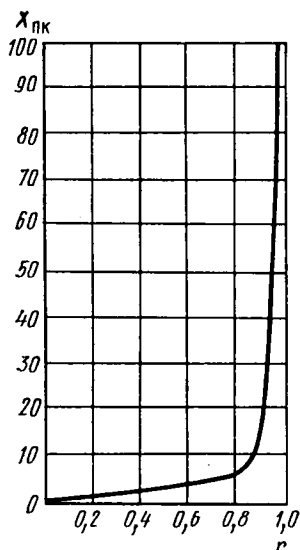


Рис. 15.6. Зависимость степени полимеризации ($\bar{x}_{\text{пк}}$) от коэффициента эквивалентности (r)

где $r = c_a^\circ / c_b^\circ$, т. е. отношение исходных концентраций функциональных групп; r — коэффициент эквивалентности.

С ростом коэффициента эквивалентности r степень поликонденсации $\bar{x}_{\text{пк}}$, а следовательно, и молярная масса полимера возрастают (рис. 15.6). Поскольку влияние низкомолекулярных веществ на скорость процесса и выход продукта существенно, степень поликонденсации оценивают в зависимости от концентрации низкомолекулярного соединения в реакционной смеси c_n

$$\bar{x}_{\text{пк}} = \sqrt{K/c_n}. \quad (15.22)$$

15.4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВМС

В промышленной практике процессы поликонденсации и полимеризации осуществляются различными методами.

Полимеризация. В промышленности применяют следующие основные методы: полимеризация в массе; полимеризация

в растворах; полимеризация в эмульсии и суспензии.

Полимеризация в массе — наиболее простая по методу ее осуществления. При периодическом способе в реакционный сосуд подают газообразный или жидкий мономер вместе с инициатором или катализатором и нагревают до нужной температуры. В результате полимеризации образуется сплошная масса полимера в виде пластины, стержня, цилиндра (полистирол, бутадиеновый каучук). Недостаток метода — сложность регулирования температурного режима в массе с высокой вязкостью, что приводит к образованию неоднородного продукта.

На современных установках полимеризацию в массе производят непрерывным методом в системе полимеризаторов. Применение перемешивания в реакторе обеспечивает оптимальный температурный режим и получение однородного полимера в виде крупных или гранул.

Полимеризация в растворах проводится в инертном растворителе; если в нем растворимы и мономер, и образующийся полимер, то получают готовый продукт — лак; когда же растворим только мономер, полимер выпадает в осадок; его отфильтровывают, промывают и высушивают. Полимеризацию в растворах применяют в производстве синтетических лаков и клеев.

Полимеризация в эмульсии применяется наиболее часто. Полимеризация мономера происходит в водной среде (инертнодисперсионная среда, содержащая 30—60% мономера) в присутствии эмульгатора, водорастворимых инициаторов и некоторых других компонентов. Эмульгаторы (мыла, соли сульфокислот) снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз мономер — вода, обеспечивая диспергирование в воде мономера и создание устойчивой эмульсии. К важным преимуществам метода эмульсионной полимеризации относятся легкость регулирования температуры, большая скорость процесса, однородность полимера, а также дешевизна дисперсионной среды (вода), ее негорючесть; кроме того, возможность получения мелкоизмельченного полимеризационного продукта, непосредственно пригодного к дальнейшей переработке. Реакцией полимеризации в промышленности получают полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, различные каучуки и др.

Поликонденсация. Ее проводят в расплаве, растворе, на границе раздела фаз, в твердом состоянии.

Поликонденсацию в расплаве проводят при 200—400°C в атмосфере инертного газа. В конце операции в реакторе создается глубокий вакуум для наиболее полного удаления низкомолекулярных продуктов реакции. Таким способом осуществляют линейную поликонденсацию для получения полиамидов, полиэфиров и др.

При поликонденсации в растворе реакция происходит гораздо медленнее, чем в расплаве, возникает большая вероятность образования циклических продуктов, усложняется удаление низкомолекулярных соединений.

При межфазной поликонденсации полимер образуется на границе двух несмешивающихся жидкостей, например водного раствора гликоля или диамина и раствора хлорангидрида двухосновных органических кислот в органическом растворителе. Этот способ подобен эмульсионной полимеризации. Взаимодействие мономеров происходит быстро, при низких температурах и практически необратимо. Выделяющийся при этом HCl сразу же поглощается водной фазой. Таким способом получают полимеры с большой молярной массой — полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др.

Твердофазная поликонденсация протекает, когда мономеры находятся в твердой фазе или стеклообразном состоянии. При таком способе поликонденсации можно сразу получить изделие нужной формы, хотя сам процесс протекает медленнее.

15.5. ПРОИЗВОДСТВО ВАЖНЕЙШИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Отечественная промышленность выпускает большое количество разнообразных полимерных материалов. Наиболее крупнотоннажными и важными материалами являются целлюлоза, химические волокна, некоторые пластмассы.

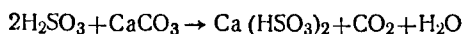
15.5.1. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза относится к природным высокомолекулярным соединениям, представляя собой нерастворимый линейный полисахарид $[C_6H_{10}O_5]_n$, молекулярная масса которого колеблется от 50 000 до нескольких миллионов. Целлюлоза входит в состав древесины, хлопка, льна и других растительных материалов. В наибольшем количестве целлюлоза находится в волокнах хлопка (до 98%); содержание ее в древесине составляет в среднем около 50% от массы сухой древесины. В состав древесины кроме целлюлозы входят гемицеллюлозы (более низкомолекулярные полисахариды, пентозаны и гексозаны), лигнин, смолы, эфирные масла. Гемицеллюлозы и лигнин отличаются от целлюлозы меньшей химической стойкостью. Это отличие и используется при производстве древесной целлюлозы. Наиболее распространенные промышленные способы получения целлюлозы: сульфитный — обработка древесины при нагревании раствором гидросульфита кальция, магния, натрия, аммония; сульфатный способ — обработка древесины при нагревании разбавленным раствором гидроксида и гидросульфида натрия.

Производство целлюлозы включает следующие основные стадии: подготовка древесины (удаление коры, сучьев, измельчение); приготовление варочного раствора; варка древесины (обработка древесины реагентом); отделение целлюлозы от раствора и обработка ее.

Сульфитный способ производства древесной целлюлозы. Древесина малосмолистых пород — ели, пихты, бука — поступает на переработку в виде щепы длиной 15—20 мм и толщиной до 3 мм. Основные процессы переработки: приготовление варочной кислоты и варка древесины.

Варочную кислоту получают пропусканием очищенного сернистого газа через башни, заполненные известняком и орошаемые водой. По составу варочная кислота представляет собой водный раствор гидросульфита кальция с избытком растворенного SO_2 :

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$


Варка древесины производится в стальных котлах, футерованных кислотоупорным материалом (рис. 15.7), куда посту-

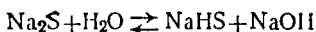
пают щепы, варочная кислота и пар для нагрева массы. Режим варки — температуру, концентрацию SO_2 , время — подбирают так, чтобы максимальное количество примесей древесины (гемицеллюлозы, лигнина и др.) переходило в раствор при сохранении целлюлозы без изменения. Обычно варку проводят при 135—145°C, давлении 0,5—0,7 МПа в течение 8—10 ч. По окончании варки всю массу из котла сливают в ссезу — резервуар с ложным дном (фильтрующей перегородкой), где целлюлозу отделяют от варочного раствора и промывают водой. Затем целлюлозу освобождают от механических примесей и получают так называемую сульфитную целлюлозу.

О качестве получаемой целлюлозы судят по количеству оставшегося лигнина: при содержании лигнина более 3% целлюлоза называется жесткой, менее 2% — мягкой.

Целлюлоза, используемая для химической переработки и для получения качественных сортов бумаги, подвергается дополнительно отбелке и облагораживанию.

Отбелка проводится при помощи гипохлоритов натрия или кальция, хлора, диоксида хлора, пероксида водорода. Отбеленную целлюлозу затем облагораживают обработкой разбавленным раствором NaOH .

Сульфатный способ производства целлюлозы. Древесная щепа обрабатывается в варочном котле щелоком при нагревании острым паром. Щелок содержит до 4,5% гидроксида натрия, а также сульфид натрия, образующий в водном растворе гидросульфид натрия и гидроксид натрия (белый щелок):



Щелочную варку ведут при 165—175°C, давлении 0,8—1,0 МПа в течение 4—6 ч. В результате варки древесина освобождается от гемицеллюлоз, лигнина, переходящих в раствор (черный щелок). Последующие операции отделения целлюлозы от раствора, содержащего примеси, те же, что при сульфитном способе.

Использование отходов производства необходимо для охраны окружающей среды и получения продуктов, ценных для народного хозяйства. Так, при производстве 1 т сульфитной целлюлозы получают 10—12 т щелока, содержащего ценные органические соединения. Ниже приведена схема предложенного способа применения сульфитного щелока в народном хозяйстве, однако

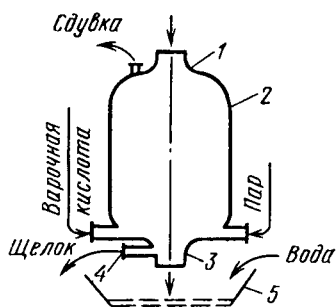
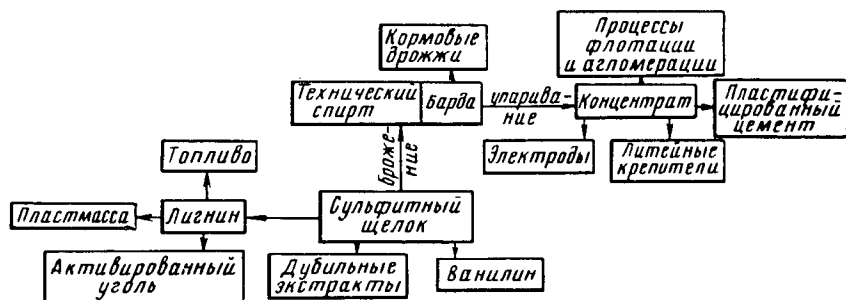


Рис. 15.7. Схема котла для варки целлюлозы:

1 — горловина для загрузки щепы; 2 — корпус котла; 3 — выдувной трубопровод; 4 — штуцер для выпуска щелока; 5 — ссеза

сульфитный щелок [используется пока еще недостаточно:



Сульфатный способ варки целлюлозы находит теперь все большее применение в связи с тем, что он применим для переработки любой древесины, в том числе отходов лесопиления и деревообработки. Хорошо разработанная система регенерации щелока с последующим возвращением его в производство позволила свести до минимума сброс загрязненных вод, который гораздо больше в производстве сульфитной целлюлозы.

В последнее время в промышленную практику все шире внедряется процесс непрерывной варки. Современные непрерывнодействующие варочные котлы имеют производительность до 400 т/сут целлюлозы и работают под давлением до 1,2 МПа и температуре до 190°C.

Переработка целлюлозы проводится разнообразными методами. Целлюлоза, выделяемая из древесины, поступает на изготовление бумаги, на химическую переработку, в результате которой неплавкая и нерастворимая в обычных растворителях целлюлоза переходит в легко перерабатываемые соединения — простые и сложные эфиры.

Простые эфиры целлюлозы (метилцеллюлоза, этилцеллюлоза и пр.) получают действием алкилирующих веществ — галогенидных алкилов, спиртов — на алкилцеллюлозу. Применяют их для получения пластмасс и других материалов. Этилцеллюлозу используют, в частности, вместо свинцовой изоляции электрокабелей. Технически важные сложные эфиры целлюлозы (нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу, ацетобутилатцеллюлозу) получают обработкой целлюлозы ацилирующими средствами: кислотами, ангидридами, галогенангидридами кислот. Их применяют в производстве химических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и др.

Различные способы химической модификации целлюлозы применяют для придания хлопчатобумажным изделиям специальных свойств — несминаемости, огнестойкости и др. Так, несминаемость достигается сшиванием молекул целлюлозы с помощью обработки целлюлозы формальдегидом; огнестойкость достигается сшиванием целлюлозы с помощью так называемых антипиренов (огнеза-

щитных веществ)— органических соединений, содержащих фосфор, азот, бор. Большое количество сульфитной целлюлозы используют для производства вискозных волокон.

15.5.2. ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Химические волокна имеют большое значение в развитии народного хозяйства; из них вырабатывают товары бытового назначения (ткани, трикотаж, заменители кожи и пр.) и высококачественные технические материалы— корд, транспортные ленты, спецткани (фильтрующие, ионообменные и др.).

Химические волокна в зависимости от исходного волокнообразующего полимера делят на искусственные, получаемые химической переработкой природных полимеров (целлюлозы, белков), и синтетические, вырабатываемые из высокомолекулярных соединений, синтезируемых из мономеров.

Технология химических волокон складывается из приготовления прядильного раствора или расплава полимера, формования (прядения) волокна и его отделки. Прядильный раствор определенной концентрации (7—25%) и вязкости готовят растворением полимера в растворителе; прядильный расплав получают нагреванием до температуры плавления полимера, плавящегося без разложения (полиамиды и полиэфиры). Перевод полимера в растворенное или расплавленное состояние обеспечивает при последующем формировании ориентирование молекул вдоль оси образующихся волокон. Растворы и расплавы тщательно очищают фильтрованием от механических примесей и пузырьков воздуха и затем подают на формование.

Формование волокон производится продавливанием прядильной массы (раствора или расплава) через фильеру-нитеобразователь (рис. 15.8), представляющий собой металлический колпачок, в доньшке которого имеется множество мельчайших отверстий (до 25 000 диаметром 0,04—0,25 мм). Каждая струйка, выходящая из отверстия фильеры, затвердевает с образованием элементарного волокна.

Различают три способа формования (прядения): мокрое прядение из раствора; сухое прядение из раствора и из расплава. В процессе мокрого прядения отверждение струек происходит в осадительной ванне (раствор электролитов) вследствие коагуляции полимера. Мокрое прядение применяют, например, при формировании вискозного волокна.

Сухое прядение из раствора характеризуется отверждением струек в токе теплого воздуха вследствие удаления растворителя из прядильного раствора. Таким способом прядения получают ацетатное волокно, а также некоторые синтетические волокна. Сухое прядение из расплава производится в токе холодного воздуха или инертного газа; при охлаждении происходит отверждение струек по-

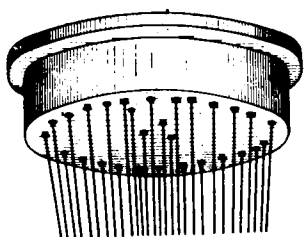


Рис. 15.8. Фильтера с элементарным волокном

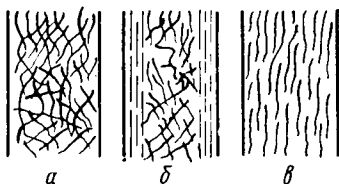


Рис. 15.9. Ориентация линейных макромолекул при формировании волокна:

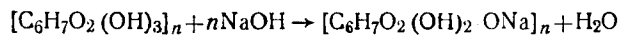
а — беспорядочное расположение молекул; *б* — частично ориентированное; *в* — ориентированное

лимера. Дальнейший процесс формирования независимо от способа отверждения струек осуществляют вытягиванием элементарных волокон при помощи наматывающих приспособлений (бобина, ролик, центрифуга). При формировании и вытягивании происходит ориентация линейных цепей макромолекул вдоль оси волокна, что и обуславливает прочностные свойства волокна (рис. 15.9). Сформованные пучки элементарных волокон скручиваются в непрерывную нить или режутся на короткие отрезки (30—150 мм), образуя штапельное волокно, из которого затем прядут нити так же, как из хлопка.

Отделка волокна включает удаление примесей тщательной промывкой, отбелку, окрашивание, сушку и некоторую текстильную подготовку (замасливание, кручение, перематывание).

Производство вискозного волокна. Вискозное волокно, представляющее собой регенерированную целлюлозу, — наиболее дешевое искусственное волокно, и получают его в промышленности в больших количествах, причем сырьем служит древесная сульфитная целлюлоза, поступающая в виде листов размером 600—800 мм. Схема производства вискозного волокна представлена на рис. 15.10. Исходная целлюлоза подвергается мерсеризации — обработке 18—20%-ным раствором гидроксида натрия.

В результате образуется новое химическое соединение — щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза)



Набухшие листы щелочной целлюлозы отжимают от избытка гидроксида натрия (щелочь регенерируется и возвращается в производственный цикл) и измельчают. Затем измельченная, рыхлая масса выдерживается при 60°C в течение 3 ч (процесс предсозревания). При этом целлюлоза окисляется кислородом воздуха, что сопровождается понижением степени полимеризации (с 800—1000 до 500). Такая деполимеризация целлюлозы обуславливает возможность регулирования вязкости получаемого в дальнейшем прядильного раствора. После предсозревания щелочную целлюлозу

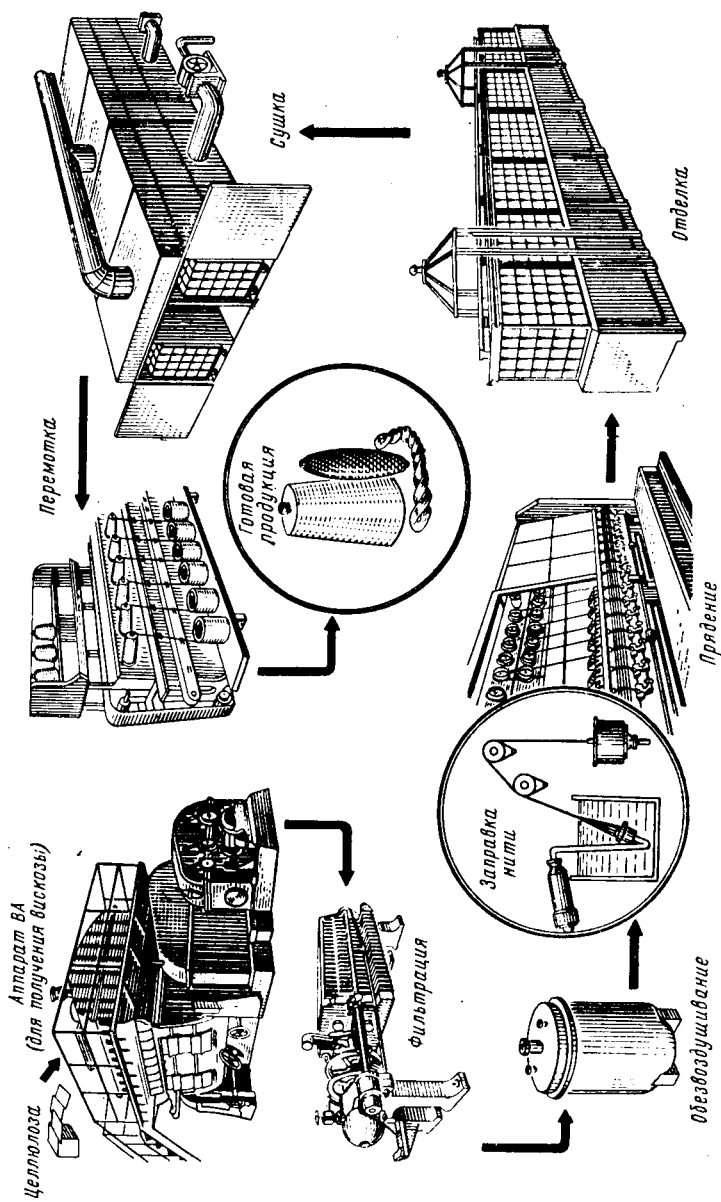
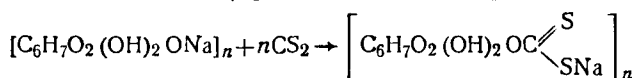


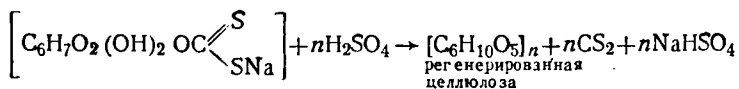
Рис. 15.10. Схема производства вискозного волокна

обрабатывают в смесителе сероуглеродом при 25—30°C в течение 2—3 ч, в результате чего образуется оранжево-желтый ксантогенат целлюлозы (процесс ксантогенирования):



Ксантогенат целлюлозы в отличие от исходной и щелочной целлюлозы хорошо растворим в 4—7%-ном растворе гидроксида натрия; получаемый вязкий щелочной раствор ксантогената целлюлозы называют вискозой. На современных заводах вискозного волокна все процессы получения прядильного раствора — мерсеризация, предсозревание, ксантогенирование и растворение ксантогената целлюлозы — проводят в одном аппарате ВА (вискозный аппарат) (рис. 15.10). Полученный прядильный раствор перед формованием выдерживают в течение 16—20 ч при 14—17°C — для созревания. В результате процессов, протекающих во время созревания, в частности неполного омыления ксантогената, повышается способность вискозы к коагуляции при мокром способе формования волокна. Для очистки и удаления пузырьков воздуха прядильный раствор в период созревания фильтруют на рамных фильтр-прессах и отстаивают в баках под вакуумом. Подготовленный прядильный раствор, содержащий 6—9% целлюлозы, 6—7% гидроксида натрия, 2,2—2,3% серы и 82—83% воды, поступает на прядильную машину (процесс формования волокна). На рис. 15.11, а, б представлены схемы прядения бобинным и центрифугальным способами (см. также рис. 15.10). Прядильный раствор из трубопровода 1 при помощи зубчатого прядильного насоса 2 продавливают через фильтр 3 и по стеклянной трубке — червяку 4 подводят к фильере 6. Фильера погружена в осадительную ванну 5. Струйки вискозы вытекают из нее в водный раствор коагулирующих реагентов (серная кислота, сульфаты натрия и цинка).

В осадительной ванне под действием электролитов происходит разложение ксантогената целлюлозы с образованием волокон из регенированной целлюлозы:

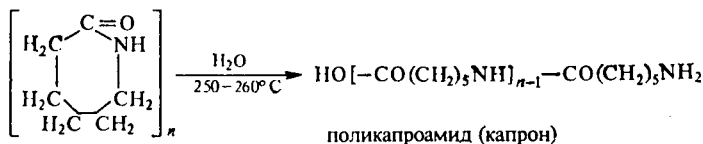


Вискозные волокна далее подвергают вытягиванию и укладке при помощи центрифуг или бобин. При центрифугальном прядении из осадительной ванны волокна подхватываются прядильным диском 8 и через направляющую непрерывно опускающуюся и поднимающуюся воронку 9 поступают в центрифугу 10 (скорость вращения 6000—10 000 об/мин). На центрифуге волокна закручиваются и укладываются на ее стенке, образуя «кулич». На бобинной прядильной машине некрученные волокна наматывают на вращающуюся бобину 7, а крутку производят после отделки.

Отделка волокна производится на бобинах и в куличе и включает операции: промывку умягченной водой для удаления электролитов, обработку раствором сульфита натрия для удаления серы (десульфурация), отбелку, замасливание, сушку, перематывание, сортировку и упаковку.

На основе вискозы промышленность выпускает широкий ассортимент материалов: шелковые, штапельные и кордные ткани, пленочный целлофан, искусственный каракуль.

Синтетические волокна. Их получают из синтетических полимеров — гетероцепных (полиамидов, полиэфиров, полиуретанов и др.) и карбоцепных (полиакрилонитрила, политетрафторэтилена, полипропилена и др.). Волокно капрон получают из полиамидной смолы (поликапроамид) путем формирования из расплава; исходную смолу получают термической полимеризацией циклического мономера капролактама (лактама ε-аминокапроновой кислоты). Процесс идет в присутствии воды, инициирующей раскрытие цикла и полимеризацию с образованием линейной макромолекулы полимера:



Полимеризация, вероятно, протекает по ступенчатому механизму; молекулярную массу полимера (рост цепи) регулируют добавкой уксусной кислоты. На рис. 15.12 показана схема производства капрона.

Капролактамы в смеси с 5—10% воды и уксусной кислоты расплавляют в атмосфере чистого азота (аппараты 1, 2) и при помощи дозирующего насоса 3 подают в реакционный U-образный аппарат 4, снабженный тарелками для удаления воды и обогреваемый органическим теплоносителем (250°C). Полученный вязкий расплав полимера подают в фильеры 5, из которых струйки расплава, вытекая в шахту 6, охлаждаемую воздухом, и затвердевая, при помощи приемных валиков 7 поступают на бобину 8. Затем

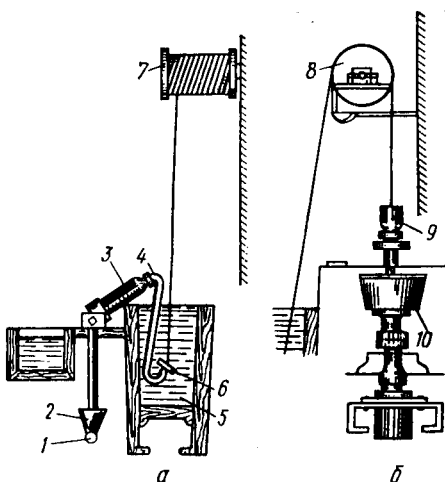


Рис. 15.11. Схема прядения:

1 — трубопровод; 2 — прядильный насос; 3 — фильтр; 4 — червяк; 5 — осадительная ванна; 6 — фильера; 7 — бобина; 8 — прядильный диск; 9 — воронка; 10 — центрифуга

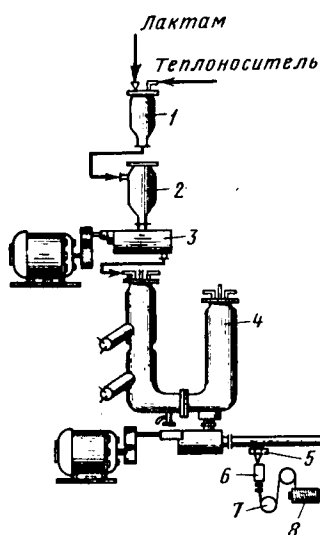


Рис. 15.12. Схема установки для производства капрона:

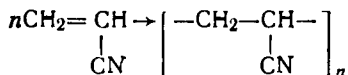
1, 2 — аппараты; 3 — насос; 4 — U-образный аппарат; 5 — фильера; 6 — шахта; 7 — приемные валки; 8 — бобина

волокно проходит операции вытяжки и крутки, промывается, сушится и подвергается перемотке с одновременным замасливанием.

Капрон и другие полиамидные волокна обладают высокой прочностью на разрыв, превосходной устойчивостью к истиранию, эластичностью, устойчивостью к действию микроорганизмов.

Капрон используют для изготовления высококачественного корда, парашютов, приводных ремней и других технических изделий, а также предметов бытового назначения.

Полиакрилонитрильное волокно (нитрон) получают радикальной полимеризацией акрилонитрила (мономер) в водной суспензии в присутствии пероксидных соединений:



Раствор полимера в диметилформамиде подвергают формованию мокрым или сухим способом. Волокно, полученное из полиакрилонитрила, плохо окрашивается и недостаточно эластично; эти недостатки успешно устраняются получением волокна из сополимеров. Акрилонитрильные волокна по виду очень похожи на шерсть и применяются для производства трикотажных изделий, ковров, мехов и др.

15.5.3. ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Пластическими массами называют материалы, содержащие в качестве основного компонента высокомолекулярные смолы, способные при повышенных температурах и давлении переходить в пластическое состояние, формоваться под действием внешних сил и сохранять форму при эксплуатации. Многие пластмассы представляют собой композиционные материалы, в состав которых кроме связующей смолы (или смол) входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, смазывающие вещества, пигменты и красители, отверждающие добавки. Каждый из этих компонентов придает пластмассе определенные свойства.

Связующая смола, обладающая в процессе переработки

текучестью и вязкостью, обуславливает сцепление компонентов в способную формироваться массу, переходящую через короткий промежуток времени в твердое состояние. Применяемые смолы различают по ряду признаков. По происхождению их делят на природные и синтетические. Последние составляют свыше 90% всех смол, применяемых в производстве пластмасс. По способу получения различают полимеризационные и поликонденсационные смолы. По свойствам и зависящим от них способам переработки в изделия смолы делят на термопластичные и термоактивные. Содержание смолы в композиции обычно составляет 40—50%. Многие полимеризационные пластмассы состоят почти целиком из смолы и не содержат наполнителей.

Наполнители являются важным компонентом смеси; они придают пластмассе ценные эксплуатационные свойства — прочность, термостойкость и пр., а также снижают стоимость пластмассовых изделий. В качестве наполнителей обычно применяют дешевые, доступные органические и неорганические материалы в виде порошков, волокон, слоистых материалов: древесную муку, сажу, целлюлозу, текстильные очесы, стекловолокно, бумагу, асбест, графит, слюду. Волокнообразные наполнители (хлопковый линтер, стеклянное волокно) обеспечивают высокие прочностные свойства: графит повышает антифрикционные свойства; асбест и слюда обуславливают повышенную термостойкость. Наполнители составляют до 60 мас. доли в % пластмассы.

Пластификаторы — вещества, совмещающиеся со смолой (совместимость — это способность смолы растворяться в пластификаторе), снижающие температуру перехода смолы в текучее пластическое состояние и тем самым облегчающие переработку в изделия. Пластификаторы также влияют на механические свойства материалов и повышают долговечность изделий из пластмасс. Увеличение количества пластификатора понижает прочность полимера на растяжение и сжатие, но при этом резко повышаются прочность на удар и способность к растяжению. В качестве пластификаторов применяют высококипящие жидкие, реже твердые вещества, такие, как фталаты, алкил- и арилфосфаты и др.

Смазывающие вещества вводят в композицию для облегчения выталкивания готовых изделий из пресс-формы (предупреждения прилипания), к таким относят соли стеариновой кислоты, воски.

Отверждающие вещества способствуют переходу смолы в неплавкое и нерастворимое (отвержденное) состояние. Сущность отверждения заключается в сшивке линейных цепей макромолекулы в трехмерную форму с поперечными связями. В качестве отвердителей применяют полиамины и другие вещества в зависимости от природы исходной смолы.

Пластические массы представляют собой материалы с комплексом ценных свойств, позволяющих решать и сложные задачи со-

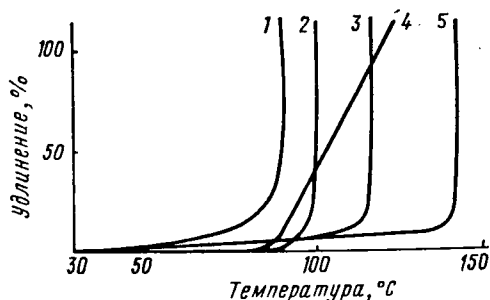


Рис. 15.13. Зависимость удлинения различных высокомолекулярных соединений от температуры: 1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полиметилакрилат; 3 — полиэтилен низкого давления; 4 — поливинилхлорид; 5 — полипропилен

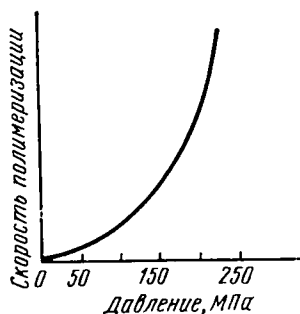
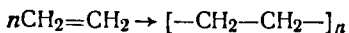


Рис. 15.14. Зависимость скорости полимеризации от давления

временной техники, и обеспечение обилия товаров бытового назначения. Пластмассы сочетают в себе низкую плотность (900—1900 кг/м³, а у пенопластов до 100 кг/м³) с высокой механической прочностью; они также прекрасные диэлектрики, устойчивы к действию агрессивных сред, имеют низкую тепло- и звукопроводность. Имеются пластмассы, обладающие малым коэффициентом трения (антифрикционные материалы), и пластмассы с высокими фрикционными свойствами. Существенное достоинство пластмасс — это простота переработки их в изделия с высоким коэффициентом использования материала — до 0,90—0,95 (для металлов 0,5—0,6). Однако пластмассы имеют некоторые специфические недостатки, ограничивающие области их применения. Наиболее существенный недостаток — низкая термостойкость. У большинства пластмасс рабочая температура 60—150°C, выше которой они деформируются, теряют прочностные свойства (увеличивается процент удлинения, рис. 15.13). Потеря прочности связана также с их склонностью к старению под действием света, окислителей, агрессивных сред.

Полимеризационные пластмассы. К ним относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторопласты и др.

Полиэтилен получают цепной полимеризацией этилена:



Различают полиэтилен низкой и высокой плотности, получаемый соответственно при высоком и низком давлениях. При высоком давлении полимеризация этилена протекает по радикальному механизму, инициируемому кислородом или другими инициаторами (пероксидными), а при низком давлении — по ионному механизму с участием катализаторов. Для получения полиэтилена

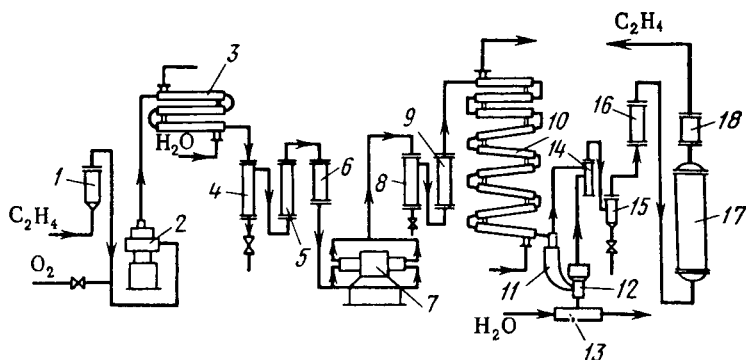


Рис. 15.15. Схема установки для получения полиэтилена непрерывным методом при высоком давлении:

1, 6, 9, 16, 18 — фильтры; 2 — компрессор; 3 — водяной холодильник; 4, 8 — смазкоотделители; 5 — буферная емкость; 7 — компрессор на 150—170 МПа; 10 — реактор; 11 — газоотделитель; 12 — шнековый приемник; 13 — ванна для полиэтилена; 14 — фильтр-ловушка; 15 — циклон; 17 — скруббер

низкой плотности осуществляют полимеризацию в массе при давлении 150 МПа, температуре 180—200°C, в присутствии небольших количеств инициатора — кислорода (0,002%). Скорость полимеризации и выход полиэтилена зависят от степени чистоты мономера (не ниже 99,9%), количества инициатора, температуры и давления. На рис. 15.14 показано влияние давления на скорость полимеризации.

Схема производства полиэтилена при высоком давлении непрерывным методом представлена на рис. 15.15. Этилен (смесь свежего и обратного) проходит тканевый фильтр 1 для очистки от механических примесей, смешивается с кислородом, поступает в четырехступенчатый компрессор 2, где сжимается до 35 МПа и охлаждается в водяном холодильнике 3. Сжатый этилен проходит систему очистителей — смазкоотделитель 4, буферную емкость 5 и фильтр 6 — и подается в одноступенчатый компрессор 7, где сжимается до 150—170 МПа, вновь очищается в смазкоотделителе 8 и фильтре 9. Очищенный сжатый этилен поступает в трубчатый реактор 10, конструкция которого позволяет поддерживать оптимальный режим процесса. Полученный в реакторе полимер и непрореагировавший этилен поступают в газоотделитель 11, затем в шнековый приемник 12, где давление снижают до 0,5 МПа. Полиэтилен из шнекового приемника выдавливается в виде жгута, охлаждается и гранулируется в ванне. Непрореагировавший этилен очищают и возвращают в процесс.

Полимеризацию этилена при низком давлении проводят с участием катализатора — суспензии триэтилалюминия и тетрахлорида титана в низкокипящем бензине. Этилен и свежеприготовленный катализатор поступают в реактор, где под давлением 0,3—

0,4 МПа, при 80°C происходит полимеризация. Получаемый в виде суспензии в бензине полиэтилен отделяют на герметичной центрифуге, многократно промывают метиловым, *n*-пропиловым спиртами для разложения катализатора и полной отмывки его следов и окончательно отжимают на центрифуге. Порошкообразный полиэтилен сушат (содержание остаточной влаги 0,15%) и гранулируют. Указанным способом получают полиэтилен высокой плотности (0,94—0,96 кг/м³) с молекулярной массой 17 000—25 000, отличающийся от полиэтилена низкой плотности структурой макромолекул, обуславливающей кристалличность полимера, а следовательно, и его свойства (табл. 15.2).

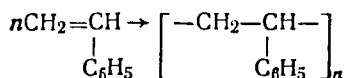
Таблица 15.2. Основные свойства полиэтилена

Полиэтилен	Плотность, кг/м ³	Степень кристалличности, %	Молекулярная масса, $M_r \cdot 10^{-3}$	Температура размягчения, °C	Прочность на разрыв, кг/см ²
Низкой плотности	920—930	40—65	17—35	105—120	120—160
Высокой плотности	940—960	80—90	35—70	126—135	220—400

Полиэтилен имеет ряд ценных технических свойств, обеспечивающих разнообразное применение его в промышленности. Высокая влагостойкость, химическая стойкость, высокая прочность на разрыв, устойчивость к действию микроорганизмов — все это в сочетании с эластичностью, сохраняющейся при понижении температуры до —60°C, позволяет применять полиэтилен для изготовления труб, блоков, емкостей, в качестве упаковочного материала, защитных покрытий, для электроизоляции кабелей. Полиэтиленовые трубы используют для транспортировки различных жидких и газообразных веществ: воды, молока, кислот, щелочей и др.

Полиэтилен — термопластичный материал и перерабатывается в изделия главным образом методами экструзии и литья под давлением.

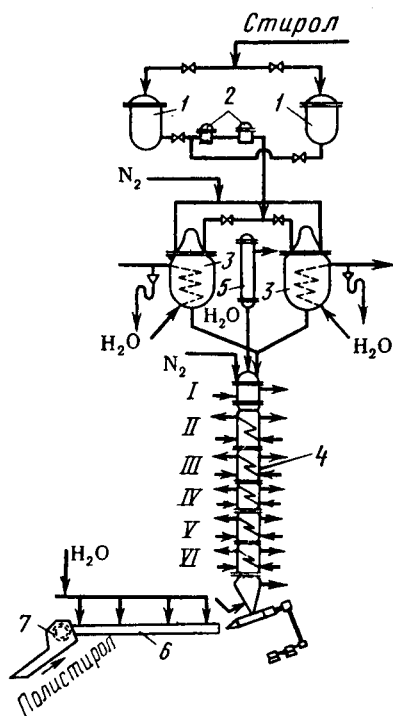
Полистирол — очень распространенный термопластичный полимер. В промышленности его получают полимеризацией стирола в массе, в эмульсиях и суспензиях по реакции



На рис. 15.16 представлена схема непрерывной полимеризации стирола в массе. Процесс полимеризации стирола начинается в алюминиевом реакторе 3 (форполимеризатор), где при помощи змеевика поддерживают температуру 75—85°C и обеспечивают перемешивание лопастными мешалками; для предотвращения окисления стирола в реактор подают азот. Из реактора частично поли-

Рис. 15.16. Схема установки для непрерывной полимеризации стирола в массе:

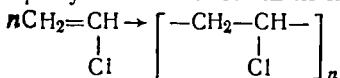
1 — мерники стирола; 2 — фильтры; 3 — реакторы предварительной полимеризации; 4 — полимеризационная колонна; 5 — обратный холодильник; 6 — ванна; 7 — измельчитель; I—VI — секции колонны



меризованная масса (содержание полимера 18—20%) стекает в полимеризационную колонну 4 из хромоникелевой стали. Секционное устройство полимеризатора позволяет регулировать температурный режим, постепенно повышая температуру до 233°C. Для обогрева используется высококипящий органический теплоноситель. Расплавленный полистирол выдавливают при помощи червячного пресса в ванну 6; получаемые при этом твердые прутки или ленты режут в измельчителе 7.

Полистирол обладает прозрачностью, низкой плотностью (1,05 кг/м³), очень малым влагопоглощением (0,04%), хорошей химической стойкостью и высокими диэлектрическими и оптическими свойствами; он хорошо окрашивается. В изделия полистирол перерабатывают главным образом литьем под давлением и экструзией. Применяют его для изготовления деталей и изделий электроизоляционного назначения, оптической аппаратуры, предметов бытового потребления, фотооборудования, в строительной технике. На основе полистирола получают синтетические ионообменные смолы. Полистирол используют также для получения пенопластов.

Поливинилхлорид получают главным образом полимеризацией винилхлорида в эмульсии или суспензии в водной среде в присутствии небольших количеств эмульгаторов и инициаторов:



На рис. 15.17 представлена схема производства поливинилхлорида непрерывным эмульсионным способом.

В никелированный автоклав 1 с рубашкой и мешалкой из смесителя 5 подают воду, растворы эмульгатора и инициатора, а затем при разрежении вводят винилхлорид. В начале процесса поддерживают температуру около 45°C пропусканием через рубашку теплой воды, затем теплоту экзотермической реакции отводят

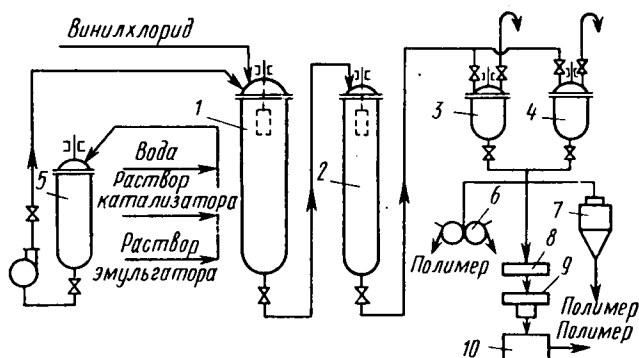


Рис. 15.17. Схема установки для производства поливинилхлорида непрерывным эмульсионным способом:

1, 2 — автоклав; 3, 4 — приемник; 5 — смеситель; 6 — вращающийся барабан; 7 — распылительная сушилка; 8 — коагулятор; 9 — центрифуга; 10 — вакуум-сушилка

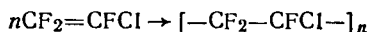
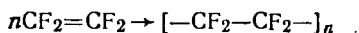
циркулирующим в рубашке и мешалке рассолом с температурой -20°C ; давление в автоклаве около 0,5 МПа; продолжительность процесса 40—60 ч. Эмульсию полимера из автоклава 1 перемещают в автоклав 2 и непрерывно собирают в приемниках 3, 4, куда добавляют при перемешивании стабилизатор (сода). Выделение поливинилхлорида из эмульсии может быть осуществлено распылением на вращающихся барабанах 6, в распылительной сушилке 7 или в коагуляторе 8. Коагуляцию осуществляют добавкой в эмульсию коагулянтов ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.) с последующей промывкой полимера водой, отжимом на центрифуге 9 и сушкой в вакуум-сушилке 10. Полученная твердая поливинилхлоридная смола измельчается.

Поливинилхлорид представляет собой порошкообразный термопластичный материал аморфной структуры плотностью 1,4 кг/м³. На основе поливинилхлорида получают винипласт (непластифицированный поливинилхлорид) и пластикат (пластифицированный поливинилхлорид). Для получения винипласта поливинилхлорид последовательным вальцеванием при 70°C и каландрованием преобразуют в пленку, из которой горячим прессованием получают винипластовые листы различной толщины. Винипласт перерабатывают механическими способами, горячим формованием, он легко сваривается и склеивается. Винипласт — коррозионно-устойчивый материал; его применяют для футеровки аппаратов, работающих в агрессивных средах.

Пластикат получают смешением поливинилхлорида с пластификатором (35—50%), наполнителем (20%) и другими компонентами и обработкой смеси на вальцах. Пластикат, как и винипласт, обладает коррозионной стойкостью, имеет высокие диэлектрические свойства, но отличается от винипласта большей эластично-

стью. Пластикат используют для нанесения защитных и электроизоляционных покрытий, из него изготовляют искусственную кожу, линолеум, непромокаемую тару, плащи.

Фторопласты относятся к ценным фторсодержащим полимерам. Фторопласт-4 (политетрафторэтилен) и фторопласт-3 (полтрифторхлорэтилен) получают водноэмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров по уравнениям реакции:

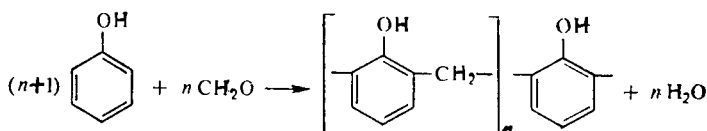


Фторопласты обладают исключительной устойчивостью к действию сильно коррозионных сред: кислот, щелочей, окислителей; они имеют низкий коэффициент трения, превосходные диэлектрические свойства. Фторопластовые изделия (подшипники, вкладыши, электроизоляторы, детали контрольно-измерительных приборов) длительное время работают в условиях агрессивных сред и в широком интервале температур от -190 до $+260^\circ\text{C}$.

Поликонденсационные пластмассы. Важную для промышленности группу полимеров составляют поликонденсационные смолы, к которым относят фенолоальдегидные, полиамидные, полиэфирные, эпоксидные и другие смолы.

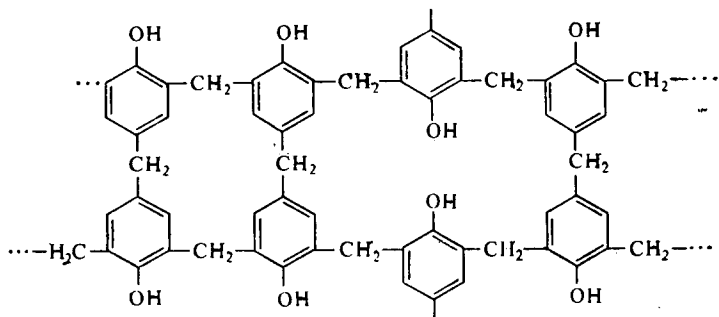
Фенолоальдегидные смолы, являющиеся основой фенопластов, получают поликонденсацией фенолов (фенол, крезолы, резорцин) и альдегидов (формальдегид, фурфурол) в присутствии катализаторов. Кроме основного вещества — смолы — в процессе реакции выделяется также вода. Строение, а следовательно, и свойства полимера обусловлены главным образом молярным соотношением исходных реагентов и характером применяемого катализатора. Так, из одного и того же сырья — фенола и формальдегида — получают разные смолы: новолачную (термопластичную) и резольную (термореактивную).

Новолачная смола, образующаяся при взаимодействии избытка фенола с формальдегидом (молярное соотношение 7:6) в присутствии кислого катализатора (HCl), имеет линейную структуру макромолекулы, является термопластичным материалом с обратимой плавкостью и растворимостью. Получение новолачной смолы протекает по уравнению реакции



Резольная смола (резол) — термореактивный материал; получают ее при взаимодействии фенола с избытком формальдегида (6:7) в присутствии щелочного катализатора. В этих усло-

виях образуется сначала полимер линейной структуры, который при дальнейшем нагревании вследствие наличия активных групп и подвижного водорода переходит в полимер трехмерной структуры, называемый резитом:



Резит — неплавкий и нерастворимый материал.

Технология фенолоальдегидных смол одностипна и состоит из следующих основных операций: подготовки сырья; дозировки и загрузки в реактор; варки смолы; сушки и слива смолы; охлаждения; переработки. Варку смолы ведут в реакторе (рис. 15.18) из нержавеющей стали или никеля; он представляет собой цилиндрический котел 6 со сферической крышкой 2 и шаровым днищем 4. Внутри котла находится якорная мешалка 5, соединенная с электродвигателем 1. Нижняя половина котла снабжена рубашкой с двумя штуцерами для подачи пара и слива воды. На крышке реактора расположен ряд штуцеров для подачи сырья, вывода паров, для термометра. В нижней части реактора имеется приспособление для отвода смолы. Дозированная смесь фенола и формальдегида вместе с катализатором поступает в реактор, где происходит процесс

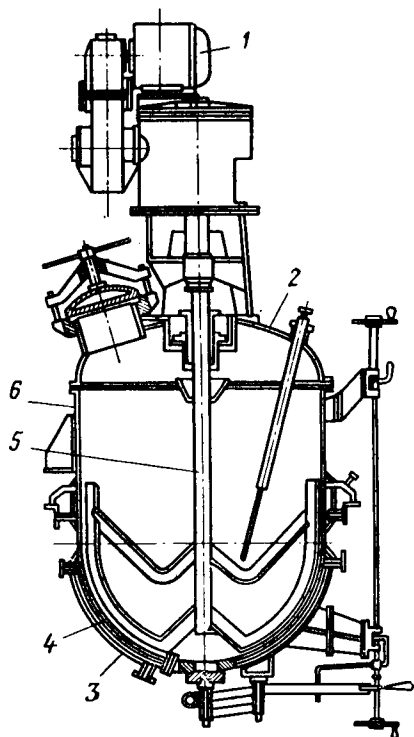


Рис. 15.18. Схема реактора для получения поликонденсационных смол:

1 — электродвигатель; 2 — сферическая крышка; 3 — паровая (водяная) рубашка; 4 — шаровое днище; 5 — мешалка; 6 — котел

поликонденсации. Реакционную массу вначале подогревают до 70—75°C паром, поступающим во внешнюю рубашку 3, а когда развивается экзотермический процесс, в рубашку подают охлаждающую воду. Разделение смолы и воды осуществляют или осторожной отгонкой воды в вакууме, или отстаиванием в отстойнике.

Фенолоальдегидные смолы выпускают в виде сухих смол, эмульсий и лаков; применяют их для производства пресспорошков, слоистых пластиков, клеев, ионообменных материалов, в качестве защитных покрытий.

Производство фенолоформальдегидных смол осуществляют периодическим и непрерывным методом. При периодическом методе используют выше описанные аппараты с мешалкой. Непрерывную поликонденсацию осуществляют в аппаратах колонного типа с мешалками. Эти аппараты также работают в режиме, близком к полному смешению на каждой полке.

Список литературы

- Материалы XXVII съезда КПСС. — М.: Политиздат, 1986.
- Бретшнайдер Б., Курфюст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль: Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Туболкина. — Л.: Химия, 1989.
- Брылов С. А., Грабчак Л. Г., Комещенко В. И. и др. Охрана окружающей среды. — М.: Высшая школа, 1985.
- Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.—Л.: Химия, 1973.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М.: Химия, 1976.
- Кафаров В. В. Основы массопередачи. — М.: Высшая школа, 1978.
- Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. — М.: Высшая школа, 1990.
- Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов/А. И. Родионов, Ю. А. Кузнецов, В. В. Зенков, Г. С. Соловьев. — М.: Химия, 1985.
- Общая химическая технология/Под ред. проф. И. П. Мухленова. — М.: Высшая школа, 1984. Ч. 1, 2.
- Расчеты химико-технологических процессов/Под ред. проф. И. П. Мухленова. — Л.: Химия, 1982.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1988.
- Химико-технологические системы/Под ред. проф. И. П. Мухленова. — Л.: Химия, 1986.
- Шах А. Д., Погостин С. З. Организация, планирование и управление предприятием химической промышленности. — М.: Высшая школа, 1982.

Предметный указатель

- Абсорбер(ы) 110—113, 163, 183, 185,
192, 251, 255сл., 333, 361, 411, 420
Абсорбция 16, 20, 23, 43сл., 48, 58, 99,
103, 113, 192, 205, 237сл., 254сл.,
256—258, 331, 339, 343, 345, 360сл.,
401, 402, 413
Адсорбент(ы) 12, 16, 40, 57, 76, 205,
406, 409
Адсорбер(ы) 205, 400, 406
Адсорбция 45 сл., 48, 99, 113сл., 128,
200, 205, 237, 257—259
Азеотропная смесь 346, 348, 414
Азот(а) 12, 324сл., 340, 363, 407, 420,
439, 448
— диоксид 339, 342сл., 345
— оксид 12, 325, 338сл., 342сл.
Акрилонитрил 419, 444
Алюминий 195
— оксид 152, 195, 406
— гидроксид 218
Аминокислота(ы) 15, 425
Аммиак 6, 11, 168, 326сл., 338сл., 345,
375, 432
Анионит(ы) 38сл., 215
Аппарат(ы)
— кипящего слоя 71, 74, 159, 293,
406 (см. также каталитические ре-
акторы)
— пенный(е) 70, 74, 225
Ацетилен 395, 415сл.,
Ацетон 13, 421

Баланс
— материальный 56, 84, 176, 181
— тепловой (энергетический) 57, 84,
176, 181
Безотходная технология 11, 225, 229,
233, 261
Белок 13 сл., 163, 211, 425
Бензол 395 сл., 412
Биохимические процессы 163, 401
Биохимическое потребление кислоро-
да 231сл.
Бутадиен (см. дивинил)
Бутилен 405, 408
Бутилкаучук 405, 411

Взвешенный слой 70, 74, 120, 123, 128,
225, 293 (см. также каталитические
реакторы кипящего слоя)
Винилхлорид 413сл.
Вода 13, 371, 403, 407, 415, 435, 453
— виды воды по месту залегания и
составу 211—218
— методы подготовки и очистки
213—218
— воды сточные 226сл., 401, 438
Водород 327, 399, 426
— производство 316—322, 385—389
— свойства 270, 314сл.
— электролитический 385—389
— энергоноситель 273, 314сл., 385
Воздух 11, 13, 209, 341
Волокно(а) 422, 439, 440
— вискозное 440—443
— искусственное 6, 438, 443
— синтетическое 439, 443, 444
Высокомолекулярные соединения
(ВМС) 422сл., 425сл.
Выход продукта 22, 47, 51сл., 61, 65,

78, 94, 96сл., 105—107, 183, 333, 375, 399, 405, 447

— действительный 34сл., 52, 330

— равновесный 34сл., 51, 330

— от теоретического 34сл.

Выход по току 383, 393

Газификация углей 308—313

Гидратация 137, 397, 402, 418сл.

Гидрирование 136, 313, 397

Гидролиз 138, 397, 401

Движущая сила 39сл., 70сл., 101, 107, 109, 115, 120, 130, 207, 344

Дегидрирование 136, 137, 397, 405, 408сл.

Дегидратация 138, 397, 405

Десорбция 20, 47сл., 57, 76, 99, 103, 106, 113, 218, 256, 328, 397, 409

Декомпозиция 166, 171

Дивинил (бутадиен-1,3) 137, 404сл.

Дистилляция 39, 217

Диффузия 20сл., 108

— газов 51, 331

— жидкостей 51, 368

— коэффициент 40, 51, 66, 69, 84, 147, 340

— твердого 51

Железо 338

— соединения 136, 365

— оксиды 136, 341

Жидкофазные реакторы

— барботажные 98, 111сл., 128

— насадочные 111, 361

— с механическим перемешиванием 98, 452

Задачи исследования

— — анализ ХТС 171

— — оптимизация ХТС 171, 182

— — синтез ХТС 171

Закон(ы)

— аддитивности 58

— Генри 100, 105, 108

— действующих масс 25

— Кирхгофа 58

— Ома 383

— распределения 27, 100, 105

— сохранения

— — массы 56, 175

— — энергии 57, 84, 175

— Фарадея 382сл.

— Фика 147

Избирательность (см. селективность)

Интенсивность 8, 60, 78, 342

Информационные переменные 169 (см. также ХТС)

Калий 363, 365

Кальций

— гидрокарбонат 211сл., 215сл.

— гидроксид 416

— карбид 415

— карбамид 372, 374

Катализ

— газофазный 91, 98

— гетерогенный 144—150, 221—224

— гетеролитический 137—139, 141, 319

— гомогенный 143сл.

— гомолитический 134—137, 141

— жидкофазный 60, 91, 98, 110, 140сл.

— микрогетерогенный 137, 143

Катализатор(ы) 12, 163, 328сл., 339сл., 341, 406, 408, 412, 413сл., 418сл., 420, 434, 446, 452

— активаторы (промоторы) 152, 357

— активность 140—150, 189, 356, 406, 408, 421

— гетеролитического действия 137—139, 141

— гомолитического действия 134—137, 141, 357сл.

— носители (трегеры) 152, 337

— отравление 150—152, 357

— селективность 140—142, 397

— температура зажигания 157, 357

— термостойкость 140, 357

Каталитический(е) реактор(ы) 336сл., 342, 358сл., 404сл., 406, 408

— адиабатический(е) 72, 75—78, 155сл., 356сл.

- без теплообменного устройства 155, 157
- идеального вытеснения 68, 76сл., 156, 159, 356сл.
- изотермический(е) 73, 75, 161 (см. также кипящего слоя)
- кипящего слоя 71, 154, 159—162, 291—293, 361, 409
- поверхностного контакта 154сл., 342, 345
- политермический(е) 68, 74, 159сл., 335
- полного смешения 69—72, 77
- полочный(е) 155, 158, 335, 337, 358
- с движущимся катализатором 154, 162, 292сл.
- трубчатый(е) 155, 159сл., 335
- шахтный(е) 156, 158, 335
- Каталитические реакции
- алкилирования 139
- гидратации 137сл., 402сл., 420сл.
- гидрирования 136сл., 313, 399
- гидролиза 138
- дегидратации 138, 405
- дегидрирования 137, 405сл., 408, 416
- изомеризации 139
- крекинга 138, 291
- окисления 134—136, 342, 354сл.
- поликонденсации 138, 435
- полимеризации 138, 397, 434, 448сл.
- риформинга 139, 293
- Каучук 395, 401, 404, 422, 426
- Кислород 335, 342, 414, 440, 446
- Кислота(ы)
- азотная 338, 434сл.
- серная 190сл., 347сл., 401, 442
- соляная 341, 411, 413
- уксусная 402, 418, 443
- фосфорная 367, 370сл., 403сл.
- Коагуляция 39, 213
- Конденсация 397, 405
- Константа
- Генри 100
- равновесия 26сл., 41, 94, 101, 105, 109, 115, 204, 339, 335, 399, 403, 406
- скорости процесса 39, 49, 53, 342
- реакции 68, 77, 80, 93, 101, 109, 130, 163, 187, 288сл., 311—318, 356, 397
- Крекинг 90, 287
- гидрокрекинг 295, 297
- каталитический 291—294
- термический 289сл.
- Кривая
- оптимальных температур 148, 333сл.
- отклика 80сл.
- равновесия 75, 148, 330, 333, 356
- Критерий(и) подобия 86, 103, 106сл., 121, 130
- Аррениуса 86
- Архимеда 86
- Дамкелера 86
- Маргулиса 86сл., 106
- Нуссельта 86сл., 103, 121
- оптимальности (оптимизации) 170, 183, 188
- Пекле 66сл., 80, 86
- Прандтля 121
- Рейнольдса 86, 121
- Фруда 86
- устойчивости 187
- Эйлера 86
- эффективности функционирования ХТС 187
- Коксование 299—301
- Коэффициент(ы)
- адиабатический 73, 76
- диффузии 40, 51, 66, 69, 84, 91, 101, 103, 108сл., 115, 130, 147, 340
- массопередачи 40, 44, 53, 101—103, 105, 107сл., 115, 188, 207
- расходный(е) 18, 205, 360
- теплопроводности 84
- теплопередачи 120сл., 187сл., 283
- температурный скорости реакции 50
- Магнит 363
- гидрокарбонат 211, 214сл., 217

- карбонат 214
- Макромолекулы 422
- линейные 423, 427
- разветвленные 423, 427
- Метан 329, 395, 400, 410сл., 416сл.
- переработка 327, 416сл.
- Метанол 3, 27, 168, 273, 398, 417, 448
- Метод(ы) (см. также ХТС)
- Бокса 183
- Гаусса 180
- итерации 178
- градиентный 183
- Ньютона 178
- симплекс 183
- Микроудобрения 363, 365—378
- Модель(и)
- диффузионная 79
- кинетическая 97, 107сл., 115сл.
- математическая 88, 169, 179
- физическая 69, 85
- ячеистая 81
- Мономер(ы) 404, 422

- Натрий 363**
- гидроксид (едкий) 364, 413, 437, 440, 442
- сульфат 363
- хлорид 363
- Нефелин 208, 367
- Нефть 395
- добыча и подготовка 270—280
- перегонка 285сл.
- состав 280
- Нитрат(ы)
- аммония 365, 372сл.
- калия 365
- натрия 365

- Объемная скорость 61, 64, 332, 403, 408, 417**
- Обжиг 113сл., 123—125, 351сл.
- Область протекания процесса
- диффузионная 20сл., 31, 51, 339сл., 372
- внешне- 20, 62, 115сл., 119, 130
- внутри- 20, 115, 117, 119, 352
- кинетическая 20, 51, 62, 340

- переходная 20сл., 51
- Обогащение сырья 197, 365
- гравитационное 197
- грохочение 197
- термическое 203
- флотационное 199—203
- химическое 203, 205—207
- электромагнитное 199
- электростатическое 199
- Оптимизация ХТС 183сл. (см. хими-ко-технологические системы)
- Очистка
- газов 328—329, 360—361
- газовых выбросов 246—261
- нефтепродуктов 295сл.
- сточных вод 232—246, 401
- Охрана природы 219—223, 323сл.

- Параметричность 169, 178, 185**
- Печь(и)
- барабанная вращающаяся 124—126
- ванная 126сл.
- доменная 123—125
- кипящего слоя 120, 355
- полочная 120
- трубчатая 284сл.
- туннельная 123, 126
- циклонная 262
- шахтная 120, 122—125
- электрическая 127, 371
- Пиролиз 90—92, 263, 290, 297, 299—305
- Пластмассы 6, 395, 422, 438, 444
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 201, 239, 395
- Полиакрилонитрил 423, 426
- Поливинилхлорид 423, 435, 446, 448
- Полимеры 422
- гетероцепные 426, 432
- искусственные 426, 440сл.
- карбоцепные 426, 446сл.
- поликонденсационные 428сл., 435сл., 451сл.
- полимеризационные 428, 434, 446сл.
- природные 425, 436сл.
- синтетические 426, 443

- термопластичные 428, 448, 451
- терморективные 428сл., 451
- элементарноорганические 426
- Полимеризация 397, 418, 422, 428, 429—435, 443, 446сл.
- Поликонденсация 432—435, 451, 453
- Полиоксиэтилен 426, 428
- Полипропилен 435, 446
- Полистирол 423, 435, 446, 448
- Полиэтилен 426, 435, 446сл.
- Предельно допустимые концентрации (ПДК) 16сл., 231сл., 239, 247
- Принцип
 - Боденштейна 431
 - Ле Шателье 28, 330, 342, 400
- Производительность аппарата 8, 23, 60, 62
- Промышленные газы
 - генераторный 310
 - коксовый 305
 - нефтепереработки 297
 - полукоксования 306сл.
 - попутный 296
 - природный 296
- Промышленные отходы
 - — газообразные 220, 246—261
 - — жидкие 221, 230—246
 - — твердые 221, 227—229, 261—265
- Процессы
 - гетерогенный(е) 23, 64, 99—103, 113, 127—131, 368
 - гомогенный(е) 23, 45, 64, 90сл
 - обратимый(е) 25, 27
 - периодический(е) 9сл., 64, 303
 - необратимый(е) 25, 391
 - непрерывный(е) 9сл., 64, 110, 120, 128
 - скорость 21сл., 29сл., 36
 - экзотермический(е) 10, 25, 73, 76, 210, 267, 274—276, 344, 399, 453,
 - эндотермический(е) 12, 25, 51, 63, 73, 120—127, 210, 267, 408, 416
 - циклический(е) 48, 223—225, 399
- Равновесие
 - реакции(й) 25сл., 105, 109, 115, 329сл., 339, 397, 401, 433
 - технологического процесса 25, 100, 101, 104, 114, 128
- Расчет (методы) ХТС 174
 - декомпозиционный 175
 - интегральный 174сл. (см. также ХТС)
- Реактор(ы) (см. также каталитические реакторы)
 - адиабатический 25, 72сл., 401
 - изотермический 24, 67, 72сл., 409
 - идеального вытеснения 24, 65сл., 99, 101, 120, 243, 283, 376, 420
 - полного смешения 24, 68сл., 99, 101, 120, 154, 243, 420
 - политермический 25, 72, 74сл., 319, 401
- Реакция(и) (см. также каталитические реакции)
 - гетеролитические 22, 402, 434сл.
 - гомолитические 22, 326, 328сл., 355сл., 399, 405, 446сл.
 - порядок 44сл., 46
 - синтеза 26, 326, 399, 422
 - скорость 41, 84, 325
 - электрохимические 386, 388, 389—398
- Ректификация 163, 395, 401, 404, 409, 444, 422
- Руда 195, 199, 203, 208
- Селективность 33сл., 232, 255, 382, 397, 410
- Сера 163, 192, 351, 365
 - оксиды ~~163, 165, 192~~
 - получение 203, 208
- Серная кислота 191, 260, 322, 347сл., 358 (см. также кислоты)
- Сернистый газ 351—354, 358—361, 436
- Серный колчедан 351—353
- Сероводород 247, 254, 259
- Синтез
 - аммиака 47, 326, 330сл.
 - метанола 11, 47, 398
 - микробиологический 15
 - органический 395сл.
 - полистирола 12, 448сл.

— триоксида серы 356сл.
Синтез-газ 316, 395, 399
Скруббер(ы) 401, 404, 407, 409, 413, 416
Смола(ы) 395, 420, 436, 444, 449, 451
Сода 363, 365, 395
Степень полимеризации 422, 429, 440
Степень превращения 32сл., 44, 60сл., 67сл., 73, 82, 117, 118, 225, 179
Суперфосфат 7, 367
Схема(ы) технологическая
— разомкнутая 176, 305, 345, 359, 369, 373
— циклическая (замкнутая) 11, 177, 225, 333, 335, 401

Тепловые эффекты 24, 58, 63, 73сл.

Технологическая связь 167

Топливо

— газообразное 271, 296—298
— жидкое 271, 278—296 (см. также нефть)
— твердое 270, 271, 299—314 (см. также уголь)

Углерод 365

— оксид 327сл., 395, 399

— диоксид 327сл., 375, 420

Уголь 6, 269, 400, 418 (см. также топливо твердое)

Уравнение(я)

— адиабаты 73, 76сл.

— Аррениуса 36, 49сл., 53, 77, 332

— Вант-Гоффа 28, 355

— изобары 28, 339, 355

— кинетическое 41, 45, 317, 331, 356

Фенол 412, 451

Ферменты 12, 15

Фильтра 439, 442сл.

Фильтрация 234, 241, 364

Флотация 199сл., 204, 363, 378, 395

Формальдегид 15, 438, 451

Фосфор 363, 365, 367, 439

Фосфорит 367, 369

Хемосорбция 103, 105, 109, 254, 305, 328, 343, 372

Химизация 3, 6, 13—16

Химико-технологическая система (ХТС) 3сл., 8, 11, 164сл., 223, 224—227, 293, 327, 334, 346 (см. также расчет ХТС)

— — внутренняя структура 166—178

— — замкнутая (циклическая) 11, 168, 223, 224, 225, 293, 333, 335, 399, 401

— — надежность 188сл.

— — разомкнутая 168, 176, 305, 319, 345, 359, 373

— — чувствительность 186—188

Хлор 16, 364, 395, 410, 437

Хлорирование 397, 410, 414, 419

Хлороводород 35, 410, 412, 435

Целевая функция 170сл., 178, 183, 187

Целлюлоза 363, 422, 425, 436сл., 440, 442, 445

Цеолит(ы) 292, 406

Циклические системы 11, 399, 403

Чувствительность ХТС 82, 178, 186—188

Экология 16, 218сл.

Эксергия 192сл.

Электролиз

— воды 385—389

— расплавов 379—382

— раствора хлорида натрия 389—394

Энергия активации 49, 53, 146, 332

Этанол (этиловый спирт) 402сл., 421

Этилен 401, 413, 422, 447

Ядохимикаты 7, 14, 395

Яды контактные 189, 151, 328, 336, 341

Оглавление

Предисловие	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
Глава 1. Значение и развитие химической промышленности в СССР	6
1.1. Значение химической промышленности для технического прогресса и удовлетворения потребностей населения	6
1.2. Развитие химической промышленности в СССР	7
1.3. Основные направления развития химической техники и технологии	8
1.4. Проблемы жизнеобеспечения и химическая промышленность . .	13
1.5. Качество и себестоимость химической продукции	17
Глава 2. Основные закономерности химической технологии	20
2.1. Понятие о химико-технологическом процессе	20
2.2. Классификация химико-технологических процессов	22
2.3. Равновесие в технологических процессах	25
2.4. Скорость технологических процессов	29
2.5. Способы увеличения скорости процесса	45
2.6. Технологические расчеты	54
Глава 3. Химические реакторы	59
3.1. Требования, предъявляемые к химическим реакторам	60
3.2. Классификация химических реакторов	63
3.3. Сравнение реакторов с различными гидродинамическими и температурными режимами	76
3.4. Проведение ХТП в реальных реакторах	79
3.5. Устойчивость работы реакторов	82
3.6. Принципы моделирования ХТП и реакторов	83
Глава 4. Некаталитические процессы и реакторы	89
4.1. Гомогенные процессы и реакторы	90
4.2. Закономерности гетерогенных процессов	99
4.3. Процессы и реакторы для системы газ — жидкость (Г—Ж) . . .	103
4.4. Процессы и реакторы в системе газ — твердое (Г—Т)	113
4.5. Процессы и реакторы для системы твердое — жидкость (Т—Ж)	127

4.6. Процессы в системах твердое — твердое (Т—Т), жидкость — жидкость (Ж—Ж) и многофазные	131
Глава 5. Каталитические процессы и реакторы	132
5.1. Сущность и виды катализа	133
5.2. Гомогенный и гетерогенный катализ	143
5.3. Свойства твердых катализаторов и их приготовление	152
5.4. Каталитические реакторы	153
Глава 6. Химико-технологические системы (ХТС)	164
6.1. Определение понятия ХТС. Структура ХТС	164
6.2. Классификация переменных величин, характеризующих работу ХТС	168
6.3. Оценка свойств ХТС	170
6.4. Типовые задачи синтеза, анализа и оптимизации ХТС	171
6.5. Расчет ХТС	174
6.6. Особенности задач оптимизации ХТС	182
6.7. Чувствительность ХТС	186
6.8. Надежность ХТС	188
6.9. Энерготехнологические системы. Эксергетический анализ	191
Глава 7. Сырьевые проблемы химической промышленности	191
7.1. Характеристика и запасы сырья	195
7.2. Принципы обогащения сырья	196
7.3. Комплексное использование сырья	207
7.4. Воздух и вода как сырье химической промышленности	209
7.5. Промышленная водоподготовка	213
Глава 8. Основы промышленной экологии	218
8.1. Основные положения экологии	219
8.2. Экологические проблемы химической технологии	222
8.3. Сточные воды промышленных предприятий и методы их очистки	230
8.4. Очистка промышленных газовых выбросов	246
8.5. Утилизация твердых отходов	261

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Глава 9. Энергетические проблемы химической технологии и переработка горючих ископаемых	266
9.1. Потребление энергии в химических производствах	267
9.2. Энергетические ресурсы химической промышленности	269
9.3. Энергетическая проблема и ее перспективы	271
9.4. Рациональное использование энергии и химическая энерготехнология	274
9.5. Переработка жидкого и газообразного топлива	278
9.6. Химическая переработка твердого топлива	299
9.7. Способы крупномасштабного производства водорода	314
9.8. Направления охраны природы при переработке горючих ископаемых	323

Глава 10. Технология связанного азота	324
10.1. Методы фиксации атмосферного азота	325
10.2. Технология аммиака	327
10.3. Технология азотной кислоты	338
Глава 11. Производство серной кислоты	347
11.1. Свойства, применение и способы получения	347
11.2. Производство сернистого газа	350
11.3. Контактный способ производства серной кислоты	354
Глава 12. Минеральные соли и удобрения	362
12.1. Применение минеральных солей и удобрений	362
12.2. Способы получения солей	363
12.3. Классификация минеральных удобрений	365
12.4. Фосфорные удобрения	367
12.5. Азотные удобрения	372
12.6. Калийные удобрения	377
Глава 13. Электрохимические производства	378
13.1. Основные направления применения электрохимических произ- водств	379
13.2. Теоретические основы электролиза водных растворов и расплав- ленных сред	380
13.3. Электролиз воды	385
13.4. Электролиз раствора хлорида натрия	389
Глава 14. Органический синтез	395
14.1. Сырье органического синтеза	395
14.2. Процессы органического синтеза	397
14.3. Синтез метилового спирта	398
14.4. Производство этилового спирта	402
14.5. Получение бутадиена-1,3 (дивинила)	404
14.6. Хлорирование парафинов и их галагенопроизводных	410
14.7. Хлорирование бензола	412
14.8. Проблема использования хлороводорода, образующегося в про- цессах хлорирования углеводов	412
14.9. Производство ацетилена и его переработка	415
Глава 15. Высокомолекулярные соединения	422
15.1. Состав и основные свойства ВМС	422
15.2. Классификация ВМС	425
15.3. Физико-химические основы получения ВМС	428
15.4. Основные методы получения ВМС	434
15.5. Производство важнейших полимерных материалов	436
Список литературы	454
Предметный указатель	455

Учебное издание

**Мухленов Иван Петрович, Горштейн Александр Ефремович,
Тумаркина Евгения Семеновна, Кузичкин Николай Васильевич**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор В. Н. Бораненкова.
Мл. редактор Л. С. Макаркина. Художник В. В. Гарбузов. художе-
ственный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор Г. А. Фети-
сова. Корректор В. В. Кожуткина.*

ИБ № 8781

Изд. № ХИМ 899. Сдано в набор 28.05.90. Подп. в печать 14.11.90. Формат 60×
×88¹/₁₆. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем
28,42 усл. печ. л.+0,123 усл. печ. л. форзац. 28,54 усл. кр. отт. 30,40 уч.-изд. л.+
+0,24 уч.-изд. л. форзац. Тираж 23 000 экз. Зак. № 384. Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати.
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.