

С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук

**З**

# АГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ПРОМИСЛОВІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



Навчальний посібник

«НАУ-друк»  
2010

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний авіаційний університет

С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук

## ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: ПРОМИСЛОВІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

Навчальний посібник

Київ

Видавництво Національного авіаційного університету

«НАУ-друк»

2010

УДК 66.0 (075.8)  
ББК Л 10 я 7  
І 207

*Рецензенти:*

*В.Л. Чумак* — д-р хім. наук, проф. (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»)

*Г.М. Прокоф'єва* — канд. хім. наук, доц. (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»)

*В.М. Ледовських* — д-р хім. наук, проф. (Національний авіаційний університет)

*Затверджено методичною-редакційною радою  
Національного авіаційного університету  
(протокол № 6/09 від 12.06.2009 р.)*

**Іванов С.В.**

І 207 Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с.

ISBN 978-966-598-629-4

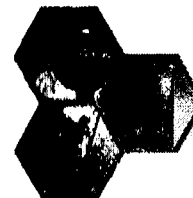
У посібнику викладено найважливіші хіміко-технологічні процеси в обсязі, передбаченому навчальною програмою дисципліни «Загальна хімічна технологія». Розглянуто основні промислові технології виробництва неорганічних і органічних речовин, хімічна переробка палива, технологія високомолекулярних сполук. Особливу увагу приділено енергетиці хімічної промисловості, питанням розвитку її сировинної бази, охорони навколишнього середовища.

Для студентів напрямку 6.091600 «Хімічна технологія та інженерія».

УДК 66.0 (075.8)  
ББК Л 10 я 7

© Іванов С.В., Манчук Н.М.,  
Борсук П.С., 2010  
© НАУ, 2010

ISBN 978-966-598-629-4

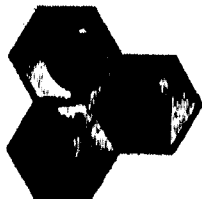


## ЗМІСТ

Передмова .....	6
1. СИРОВИННА БАЗА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ .....	7
1.1. Сировинна база хімічного комплексу України .....	7
1.2. Основні поняття і класифікація сировини .....	12
1.3. Вторинні матеріальні ресурси .....	14
1.4. Раціональне і комплексне використання сировинних ресурсів .....	16
1.5. Методи збагачення сировини .....	19
1.6. Збагачення рідин і газів .....	29
2. ПОВІТРЯ І ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ .....	32
2.1. Повітря у хімічній промисловості .....	32
2.2. Водні ресурси .....	32
2.3. Промислова водопідготовка .....	37
2.4. Водооборотні цикли хімічних виробництв .....	40
2.5. Безстічні хімічні виробництва .....	44
3. ЕНЕРГЕТИЧНА БАЗА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ .....	49
3.1. Види енергії .....	49
3.2. Класифікація паливно-енергетичних ресурсів .....	51
3.3. Раціональне використання енергії. Хімічна енерготехнологія .....	53
3.4. Нові види енергії в хімічній промисловості .....	63
4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ .....	66
4.1. Класифікація промислових забруднень біосфери .....	66
4.2. Основи промислової екології .....	68
4.3. Основні положення екології .....	69
4.4. Екологічні проблеми хімічної технології .....	73
4.5. Очищення промислових газових викидів .....	79
4.6. Утилізація твердих відходів .....	95
4.7. Очищення стічних вод хімічних виробництв .....	99

5. ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ .....	103
5.1. Основні властивості та застосування сульфатної кислоти .....	103
5.2. Методи виробництва сульфатної кислоти .....	106
5.3. Сировинна база сульфатнокислотного виробництва .....	107
5.4. Хімічна схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану ...	108
5.5. Фізико-хімічне обґрунтування технологічних режимів стадій виробництва сульфатної кислоти .....	110
5.6. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти методом подвійного контактування і подвійної абсорбції .....	126
5.7. Удосконалення сульфатнокислотного виробництва .....	127
6. ТЕХНОЛОГІЯ АМІАКУ І НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ .....	130
6.1. Методи фіксації атмосферного азоту .....	130
6.2. Синтез аміаку .....	131
6.3. Способи виробництва аміаку з азоту повітря контактним методом .....	131
6.4. Хімічна і принципова схеми виробництва аміаку .....	133
6.5. Фізико-хімічне обґрунтування режимів виробництва синтез-газу .....	135
6.6. Очищення природного і конвертованого газів .....	137
6.7. Фізико-хімічні основи синтезу аміаку .....	140
6.8. Технологічна схема синтезу аміаку під середнім тиском .....	144
6.9. Виробництво нітратної кислоти .....	148
6.9.1. Сорти й галузі застосування нітратної кислоти .....	148
6.9.2. Хімічна і функціональна схеми виробництва розведеної нітратної кислоти .....	149
6.10. Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти .....	158
6.11. Виробництво концентрованої нітратної кислоти .....	164
6.11.1. Концентрування нітратної кислоти .....	165
6.11.2. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти .....	166
6.12. Охорона навколишнього середовища у виробництві нітратної кислоти .....	167
7. ТЕХНОЛОГІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ .....	169
7.1. Класифікація мінеральних добрив .....	169
7.2. Виробництво азотних добрив .....	171
7.2.1. Виробництво амонійної селітри .....	172
7.2.2. Виробництво карбаміду .....	175
7.3. Виробництво фосфатних добрив .....	178
7.3.1. Розкладання фосфатної сировини і одержання фосфорних добрив .....	178
7.3.2. Виробництво простого суперфосфату .....	179
7.3.3. Виробництво подвійного суперфосфату .....	183

8. ВИРОБНИЦТВО ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ .....	186
8.1. Фізико-хімічні властивості. Застосування фосфатної кислоти .....	186
8.2. Способи одержання фосфатної кислоти .....	187
8.3. Фізико-хімічні основи екстракційного способу одержання фосфатної кислоти .....	188
8.4. Технологічна схема виробництва екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом .....	193
8.5. Одержання екстракційної фосфатної кислоти гемігідратним і гемігідратно-дигідратним способами .....	196
9. ХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПАЛИВА .....	198
9.1. Класифікація палива. Сировинні запаси .....	198
9.2. Перероблення твердого палива. Коксування .....	201
9.2.1. Продукти коксування і їх використання .....	204
9.2.2. Реактор коксування — коксова піч .....	204
9.2.3. Перероблення коксового газу .....	207
9.2.4. Напівкоксування .....	210
9.2.5. Газифікація твердих палив .....	210
9.2.6. Гідрогеінізація вугілля .....	213
10. ПЕРЕРОБЛЕННЯ РІДКОГО ПАЛИВА .....	215
10.1. Галузі використання. Сировинні запаси .....	215
10.2. Склад і властивості нафти .....	216
10.3. Продукти перероблення нафти .....	217
10.4. Методи перероблення нафти .....	220
10.5. Очищення нафтопродуктів .....	230
10.6. Перероблення газів .....	231
11. ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ .....	233
11.1. Синтез на основі оксиду вуглецю(II) .....	233
11.2. Синтез на основі насичених вуглеводнів .....	238
11.3. Синтез на основі ненасичених вуглеводнів .....	240
11.4. Синтез на основі ацетилену .....	246
12. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ .....	250
12.1. Загальні відомості про високомолекулярні сполуки .....	250
12.2. Способи синтезу полімерів .....	255
12.3. Технологія пластичних мас .....	257
12.4. Пластичні маси на основі смол полімеризацій .....	259
12.5. Технологія синтетичного каучуку .....	270
Список літератури .....	276



## ПЕРЕДМОВА

---

---

У нашій країні, як і в інших країнах світу, прискорено розвивається хімічна промисловість. Природно, що цей розвиток пов'язаний не тільки з кількісними, а й з якісними змінами — переходом на більш високий технічний рівень, з упровадженням нових методів виробництва та досконалішої технології, з підвищенням продуктивності праці, з розширенням видів і джерел сировини, зі збільшенням асортименту й поліпшенням якості продуктів хімічної промисловості.

Хімічна технологія як спосіб виробництва має такі тенденції розвитку:

- розроблення нових способів виробництва різноманітних продуктів;
- пошук нових видів сировини для виробництва існуючих продуктів;
- комплексна переробка сировини;
- пошук шляхів перероблення відходів виробництва і вторинної сировини;
- зменшення енергоємності виробництва, використання альтернативних джерел енергії;
- розроблення принципово нових технологій;
- використання нових конструкційних матеріалів;
- забезпечення безпеки експлуатації хімічних виробництв.

Крім того, хімічна технологія сприяє вирішенню багатьох важливих завдань, наприклад таких, як створення нових матеріалів (біологічно активні речовини, харчові добавки, полімерні матеріали), забезпечення життєдіяльності людського суспільства (використання енергетичних і матеріальних ресурсів рослинної та тваринної сировини, виробництво отрутохімкатів і добрив для сільського господарства тощо), застосування методів хімічної технології у нехімічних галузях промисловості (виробництво матеріалів для медицини, електроніки, програм освоєння космосу, хімічних джерел та акумуляторів струму і тепла тощо).

Звідси легко можна зробити висновок, що у підготовці сучасного хіміка-технолога для нафтопереробної, нафтохімічної, хімічної і суміжних з нею галузей промисловості, а також науково-дослідних лабораторій та інститутів важливе місце займає вивчення дисципліни «Загальна хімічна технологія», що формує науковий і технологічний світогляд фахівців.



## 1. СИРОВИННА БАЗА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

---

---

### 1.1. Сировинна база хімічного комплексу України

Хімічна промисловість переробляє величезну масу сировини, витрачає велику кількість води, палива та енергії. У багатьох хімічних виробництвах витратні коефіцієнти сировини сягають 3–4 т на 1 т продукту, а подекуди перевершують 5–6 т. З кожним роком зростають потреби практично усіх галузей народного господарства у продукції хімічної промисловості, що зумовлює необхідність прискореного розвитку мінерально-сировинної і паливно-енергетичної бази, розширення асортименту, здешевлення й підвищення якості вихідної сировини. Ефективне використання сировини й енергії в технологічних процесах — одна з найважливіших проблем хімічної промисловості. До основних способів ресурсозбереження належать: найкраще використання рушійної сили хіміко-технологічних процесів, раціональне використання паливно-енергетичних ресурсів, якнайкраще структурно-функціональне використання апаратів і машин, спосіб замкненого водопостачання, забезпечення й підвищення надійності хімічних виробництв, раціональне компонування устаткування хімічних виробництв.

У нашій країні не достатня мінерально-сировинна база, що не дає можливості практично повністю задовольняти потреби народного господарства в мінеральній сировині.

Стан сировинної бази, її кількісна і якісна характеристики — найважливіші чинники, які визначають розвиток і розміщення хімічних виробництв. Сировинна база галузі широка й різноманітна, при цьому багато видів сировини взаємозамінні. У галузі використовуються різні види сировини.

Сировина — це вихідні матеріали, які використовуються у виробництві промислових продуктів.

Мінеральна сировина — це корисні копалини, що видобуваються з надр. Штучну сировину одержують переважно в хімічній,

нафтохімічній, коксохімічній, лісохімічній промисловості. Вона охоплює широку номенклатуру продуктів синтезу (синтетичний аміак, синтетичний каучук, синтетичні барвники, синтетичні смоли тощо). Сільськогосподарська сировина має різноманітні види рослинного і тваринного походження (ефірні рослини, білкові речовини, олія тощо).

Як вторинні матеріальні ресурси використовують біля 120 видів відходів виробництва хімічної й суміжних галузей промисловості.

У цілому виробництва хімічного комплексу відносять до матеріалоемних галузей промисловості. Частка витрат на сировину і матеріали (разом з допоміжними) у загальних витратах на виробництво хімічної і нафтохімічної промисловості в 2008 році становила 75,3 %.

Сировиною для виробництва продуктів неорганічної хімії є: природна сірка (Роздільське і Яворівське родовища у Львівській області), сірковмісні гази кольорової металургії, нафтопереробних та коксохімічних заводів. Це головні види сировини для виробництва сульфатної кислоти. Фосфатні руди апатити і фосфорити — сировина для фосфорних добрив. Великих промислових запасів фосфатної сировини в Україні немає, але як сировину місцевого значення для виробництва фосфоритного борошна можна використовувати родовища фосфоритів Ратнівського (Волинська область) і Осиківського (Донецька область). Можливе також створення потужностей з виробництва власного апатитового концентрату на базі Стремигородського рідкометалево-apatитового родовища (Житомирська область). Калійні руди — сировина для калійних добрив. Промислові розробки калійно-магнієвих солей здійснюються у Прикарпатті (Стебницьке і Калуш-Голинське родовища).

Кухонна сіль — сировина для одержання хлору, соди каустичної і кальцинованої. Найбільш потужне — Артемівське родовище у Донецькій області. З природних ресурсів слід відзначити також ільменіти (Іршанське родовище в Житомирській області) — сировина для виробництва пігментного оксиду титану(IV) і ропу кримських озер — сировина для одержання бромиду і бромпохідних, а також кухонної солі.

Для виробництва кальцинованої соди і карбиду кальцію використовують у великій кількості вапняки та крейду, родовища яких є у багатьох регіонах України, та лише незначна кількість з них містить сировину, що відповідає вимогам хімічної промисловості.

Важливим джерелом для одержання хімічних продуктів в Україні є коксівне вугілля. При коксуванні вугілля попутно виробляється коксовий газ, кам'яновугільна смола, аміак, ароматичні вуглеводні, сірчисті сполуки. Ці продукти самі по собі є важливою сировиною для виробництва синтетичних барвників, фармацевтичних препаратів тощо. Кам'яновугільна смола — важлива сировина для промисловості синтетичних барвників, зародження розміщення якої в Донбасі (м. Рубіжне) пов'язане безпосередньо з появою продуктів коксування кам'яного вугілля, а розширення асортименту барвників — зі зростанням кількості продуктів, що вироблялися з кам'яновугільної смоли і сирих бензолів.

До 70-х років ХХ ст. головною сировиною для виробництва продуктів органічного синтезу і полімерних матеріалів були ароматичні сполуки, що побічно утворюються при коксуванні вугілля, і на основі яких виробляли бензол, толуол, ксилол, фенол, нафталін, нітрацен. Поступово з економічних міркувань вугілля замінюється на нафту і природний газ, що набагато дешевші за вугілля, легко транспортуються і переробляються.

У промисловості органічного синтезу використовуються рідкі нафтопродукти (низькооктанові бензини, газ) і вуглеводні, які містять у гази нафтопереробки і природні горючі гази: парафінові вуглеводні (метан, етан, пропан, бутан), ненасичені вуглеводні (етен, пропен, бутен, ацетилен); ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол). Нафтохімічна сировина є основою для розвитку пластичних мас, хімічних волокон, синтетичного каучуку тощо.

Економічне оцінювання сировинної бази передбачає: вибір сировини, її доступність, забезпеченість, рівень експлуатаційних витрат на видобуток і транспортування, витрати на переробку; її збагачення і первинну обробку; комплексну розробку родовищ і комплексну переробку сировини; промислову переробку відходів і супутніх продуктів; економію сировини в процесі переробки.

До організаційних чинників розміщення, найбільш характерних для хімічного комплексу, і які часто відігравали вирішальну роль у розміщенні нових підприємств чи виробництв, належать: комбінування виробництва, коли в одному підприємстві поєднуються різні виробництва однієї галузі, або різних галузей промисловості на основі комплексного використання сировини, послідовності її відпрацювання, використання відходів і побічних продуктів виробництва, вторинних енергетичних ресурсів тощо. Можливості комбіну-

вання в хімічних виробництвах дуже широкі, тому підприємства хімічної і нафтохімічної промисловості втрачають вузькогалузевий і мають міжгалузевий характер виробництва. Наприклад, Сіверськодонецьке виробниче об'єднання «Азот», Горлівський ВАТ «Концерн Стирол», Калуське ВАТ «Оріана», Дніпродзержинське ВАТ «Дніпроазот», ВАТ «Сумхімпром», Рубіжанське ВАТ «Краситель» тощо. При комбінуванні використовуються всі переваги спеціалізації та концентрації виробництва, що в кінцевому результаті призводить до зростання продуктивності праці, зниження собівартості й фондоємності продукції. З розвитком спеціалізації і комбінування подальший розвиток набуває кооперування, тобто встановлення раціональних зв'язків між підприємствами, які передбачають мінімальні витрати на виробництво і транспортування продукції.

Незважаючи на відсутність в Україні первинної сировини (апатитів, целюлози, каучуку, напівпродуктів і допоміжних речовин), собівартість кінцевої продукції на її підприємствах була значно нижче порівняно з підприємствами, розміщеними в Сибіру чи Середній Азії.

Значного розвитку набули промислові (хімічні) вузли: Лисичансько-Рубіжанський, Дніпропетровсько-Дніпродзержинський, Горлівсько-Донецький, Красноперекопський, Калуський, а також великі хімічні центри: Київ, Біла Церква, Черкаси, Суми, Одеса, Харків тощо.

Таким чином, на початок 90-х років ХХ ст. хімічний комплекс України сформувався в системі єдиного народногосподарського комплексу Радянського Союзу під дією основних принципів і законірностей, властивих плановій системі господарювання, в якій були свої певні переваги і недоліки.

В умовах ринкової економіки найвизначнішими загальними чинниками розвитку і розміщення хімічних виробництв є: природні ресурси, науково-технічний і технологічний рівень виробництва, якість продукції та наявність попиту на неї, екологічна безпека виробництва, міжнародний розподіл праці.

Хімічна промисловість використовує як сировину продукти гірничорудної, нафтової, газової, лісової і целюлозно-паперової промисловості, чорної і кольорової металургії. Так, чорна металургія постачає ароматичні вуглеводні, нафталін, антрацен, феноли, крезолі, тіоціанат натрію, оксид сірки(IV), що являється цінною сировиною для виробництва сульфатної кислоти. Особливо великі кількості оксиду сірки(IV) виділяють з газів кольорової металургії,

мідних, цинкових, свинцевих руд, що утворюються у процесі випалення, і концентратів, що відходять. Використання газів, що відходять, має велике народногосподарське значення, оскільки дає можливість, наприклад, на кожен тону міді одержати понад 10 т сульфатної кислоти без спеціальних витрат на випалення сірковмісної сировини.

Хімічна промисловість споживає також певну кількість сільськогосподарської сировини, проте обсяг її споживання постійно зростає. Сьогодні на виробництві спиртів, синтетичних кислот, гліцерину, мийних засобів, що раніше виготовлялися з харчової сировини, в Україні тільки протягом року економиться більше 1 млн т харчових продуктів.

Розвиток сировинної бази хімічної промисловості відбувається в напрямі цілковитого, по можливості комплексного використання сировини, залучення для переробки сировини з низьким відсотковим вмістом основної речовини, утилізації відходів усередині самої хімічної промисловості й інших галузей, а також залучення для хімічної переробки все більшої маси різноманітної природної сировини, такої як нафта, газ, вугілля, деревинно-рослинна сировина, а також сировинні ресурси морів. Перехід у перспективі хімічної промисловості на вугільну базу замість використання природної вуглеводневої сировини, може більш ніж удесятеро розширити її сировинну й енергетичну бази.

У найближчому майбутньому основною сировиною для синтезу великої групи продуктів стануть оксид вуглецю(II) і метанол. Нині метанол уже широко використовується для промислового виробництва оцтової й мурашиної кислот, формальдегіду та терморезистивних пластмас на його основі, простих етерів і естерів, хлорметанів і метиламінів. Він також застосовується для одержання традиційних продуктів нафтохімії.

Варіювання сировинних ресурсів дає можливість обирати надійну сировинну базу для розвитку хімічної промисловості залежно від наявності родовищ корисних копалин і техніко-економічних показників їх використання.

Для планування розвитку і розміщення промислових об'єктів дуже важливо, щоб провадився точний облік наявної і перспективної сировини, правильно оцінювались запаси того чи іншого родовища. Оцінюючи родовище, визначають запаси і властивості сировини, хімічний склад, умови залягання покладів і доступність їх розробки.

За ступенем вивченості родовища запаси мінеральної сировини поділяють на три категорії: А, В і С. Запаси категорії А і В — це промислові запаси, придатні для використання. Запаси категорії С є геологічними, або перспективними. Крім розмірів покладу і якісної характеристики сировини для повного оцінювання родовища мають значення й економічні чинники: віддаленість від води, або залізничних шляхів сполучення, наявність видів енергії, умов розробки родовища. Залежно від характеру робіт і виду сировини, що добувається, родовище має специфічну назву, яка склалась історично і не має ніякого наукового обґрунтування. Наприклад, залізні, мідні, фосфоритні, калійні розробки називають рудниками; розробки кам'яного вугілля — шахтами; солі, золота, платини — копальнями; самосадної солі, нафти — промислами; вапняку, гіпсу, піску, глини — кар'єрами; будівельного каменю, граніту, мармуру тощо — каменоломнями, або кар'єрами.

## 1.2. Основні поняття і класифікація сировини

У виробництві хімічних продуктів розрізняють вихідні речовини (сировина), проміжні продукти (напівпродукти) і готові продукти.

Напівпродукти хімічної переробки вихідної сировини, у свою чергу, є сировиною для одержання інших речовин. У практиці проте напівпродукт може бути готовим продуктом для підприємства, що виготовляє його, і сировиною для підприємства, що споживає цей напівпродукт. Так, сульфатна кислота, одержана на заводах кольорової металургії, є готовою продукцією для цих заводів і сировиною для одержання мінеральних добрив, зокрема фосфатних.

У хіміко-технологічних процесах в основному використовуються лише 60 елементів періодичної системи, при цьому їх участь у виробництві може обчислюватися кількома кілограмами й десятками мільйонів тонн.

Великотоннажні хімічні виробництва ґрунтуються по суті на обмеженій кількості видів сировини, але використовуваних у великих кількостях (сірка і її сполуки, апатити і фосфорити, природний газ, нафта і вугілля, вапняк, кухонна сіль, вода, повітря та ін.).

Способом перероблення сірки, сірчаного колчедану, вапняку, кухонної солі, фосфатів, полімінеральних руд і газової сировини (природного, попутного і коксового газів), а також азоту повітря

одержують сульфатну, нітратну, фосфатну кислоти і синтетичний аміак, які, у свою чергу, використовують для виробництва нітратних, фосфатних, калійних і комплексних добрив, виробляють каустичну, кальциновану соду та мінеральні солі. Природний газ є сировиною для одержання продуктів важкого органічного синтезу, добрив, пластичних мас, синтетичних каучуків, хімічних волокон, фармацевтичних препаратів тощо.

Нафта — цінна сировина для одержання різних паливно-мастильних матеріалів, синтетичних волокон, каучуків, пластичних мас, мийних засобів і багатьох інших продуктів.

Сировину хімічної промисловості класифікують за різними ознаками: за походженням — мінеральна, рослинна і тваринна; за типами — непоновлювана (руди, мінерали, горючі копалини) і поновлювана (вода, повітря, рослинна і тваринна сировина); за хімічним складом — неорганічна (руди, мінерали) й органічна (нафта, вугілля, природний газ); за агрегатним станом — тверда (руди, мінерали, вугілля, сланці, торф), рідка (вода, розсоли, нафта) і газоподібна (повітря, природний газ). Крім того, сировину можна поділити на первинну (мінеральна, рослинна і тваринна, горючі копалини, вода і повітря) і вторинну (промислові і споживчі відходи), а також на природну і штучну (кокс, хімічні волокна, синтетичний каучук, синтетичні барвники, смоли та ін.).

У свою чергу, мінеральна сировина включає рудну (металева), нерудну і горючу (органічну). Рудна сировина — це залізні, мідні, хромові, титанові та інші руди, які містять в основному оксиди і сульфідні металів. Руди, до складу яких входять сполуки різних металів, називають поліметалевими. Нерудна сировина — кухонна сіль, фосфорити, апатити, гіпс, вапняк, пісок, глина, азбест, слюда, сірки та ін. Горючі копалини — торф, буре і кам'яне вугілля, сланці та природний газ. Вони складаються з органічних сполук і використовуються як сировина й енергоресурси.

Рослинну (соняшник, картопля, цукровий буряк, деревина, вилиск, льон, коноплі, олії, каучуконоси, стержні качанів кукурудзи, соняшникове, рисове, бавовняне лушпиння та ін.) і тваринну (шерсть, натуральний шовк, пухина, шкіра, масла, жири, молоко та ін.) сировину переробляють на продукти харчування (харчова сировина) або на продукти побутового і промислового призначення (технічна). Так, тверді масла і рідкі олії використовують у виробництві мила, лакофарбних матеріалів, допоміжних речовин для оброблення виробів легкої промисловості, а продукти крохмалю



використовуються у текстильній промисловості. Стержні качанів кукурудзи, соняшникове, рисове і бавовняне лушпиння широко використовуються у мікробіологічній промисловості як сировина для виробництва кормового білка, фурфуролу і ксиліту.

Сировина, що використовується в хіміко-технологічних процесах, має задовольняти ряд вимог, зокрема забезпечувати:

- мінімальну кількість стадій переробки на кінцевий продукт;
- мінімальні енергетичні й матеріальні витрати на підготовлення сировини до хімічного перетворення і загалом на здійснення процесу;
- мінімальне розсіяння вихідної енергії, тобто характеризуватися максимумом ексергії;
- якомога нижчий рівень температури, тиску, витрати енергії на зміну агрегатного стану реагуючих речовин;
- максимальну концентрацію цільового продуктів у реакційній суміші.

### 1.3. Вторинні матеріальні ресурси

Істотним джерелом хімічної сировини є вторинні матеріальні ресурси (ВМР). До них належать відходи виробництва, відходи споживання і побічні продукти.

Відходами виробництва називають залишки сировини, матеріалів і напівпродуктів, що утворюються в процесі виробництва продукції, які частково або повністю втратили свої якості і не відповідають стандартам (технічним умовам). Залежно від властивостей і складу виділяють три основні групи відходів підприємств хімічної і нафтопереробної промисловості:

- близькі до вихідної сировини;
- близькі до цільових продуктів;
- близькі до сировини інших виробництв або галузей.

До першої групи належать відходи, з яких можна вилучити сировину, що не прореагувала, або проміжні продукти і повернути їх назад у цикл, часто після регенерації. До другої — відходи, які завдяки певним операціям можуть бути доведені до товарних кондицій. Третя група включає відходи, придатні для переробки в інших галузях. Особливу групу становлять нешкідливі або знешкоджувані внаслідок тих чи інших процесів відходи, що направляються безпосередньо в навколишнє середовище, їх можна викидати в атмосферу, закопувати або затопляти в морях і океанах.

Відходами споживання називають різні вироби й речовини, відомлення яких економічно недоцільне, наприклад повністю зношені, вибулі з ладу машини, вироби виробничого призначення зі скла, гуми і пластмас, відпрацьовані реактиви, каталізатори та ін. (відходи промислового споживання) або вироби домашнього побуту й особистого використання, що стали непридатними (відходи побутового споживання).

Побічні продукти утворюються в процесі переробки сировини поряд з основними продуктами виробництва, але не є метою виробничого процесу. Проте побічні продукти зазвичай можуть бути використані як готова продукція. Вони здебільшого бувають товарними, на них є ДСТУ, ТУ і затверджені ціни, їх виробництво планується. Ті побічні продукти, які відходять у процесі видобування або збагачення основної сировини, називають попутними продуктами (наприклад, попутний газ). Побічні і попутні продукти даного процесу, як правило, є цільовими продуктами для іншого виробництва.

Вторинні матеріальні ресурси повністю або частково замінюють первинну сировину й матеріали у виробництві необхідної народному господарству продукції. Хімічна промисловість, таким чином, — це не тільки споживач природних ресурсів, а й галузь, що зберігає природну сировину.

На нафтохімічних підприємствах вторинними ресурсами є різні вуглеводневі компоненти, відпрацьовані каталізатори й реагенти. За рахунок їх використання економія сировини та матеріалів становить не менше 20–25 % від загального споживання.

Спеціальними постановами «Використання вторинної сировини» встановлюються показники зі збирання й використання відходів виробництва і споживання. До великотоннажних відходів виробництва і споживання належать фосфогіпс, піритні недогарки, шлаки чорної металургії, зола і шлаки теплових електростанцій, лігнін, макулатура, склобій, яблучні вичавки та ін.

У промислово розвинених країнах повторне використання сталі становить 70 %, міді — 55, алюмінію — 45, олова — 45, цинку — 21 %.

Необхідно відзначити, що енергоємність виробництва алюмінію з вторинної сировини у 20 разів, а сталі удесятеро нижчі, ніж енергоємність їх виробництва з первинної сировини. Капітальні вкладення під час переробки вторинної сировини приблизно в чотири рази менші, ніж під час переробки первинної.

#### 1.4. Раціональне і комплексне використання сировинних ресурсів

Сучасна промисловість споживає величезну кількість природної мінеральної сировини, яка постійно зростає.

За останні 80 років з надр Землі було добуто корисних копалин у багато разів більше, ніж за всю попередню історію цивілізації. На ХХ ст. припадає 85 % видобутку міді, 87 % — залізної руди, 90 % — вугілля, 99,5 % — нафти.

Загальна кількість гірської маси, що добувається і переробляється, вимірюється багатьма мільярдами тонн. Наприклад, тільки для виробництва кольорових металів у СНД щорічно добувається і переробляється понад 2 млрд т гірської маси. Світове виробництво у 1987 р. досягло: нафти (включаючи газовий конденсат) — 2776 млн т; вугілля — 4477 (млн т); природного газу — 1702 (млрд м<sup>3</sup>), цементу — 990 (млн т); сталі — 737 млн т; мінеральних добрив у перерахунку на 100 % поживної речовини — 141 млн т; синтетичних смол і пластичних мас — 75 млн т; хімічних волокон і ниток — 18 млн т.

Поки що у кінцевому продукті утилізується лише близько 10 % маси використовуваних природних ресурсів, а інші 90 % безповотно втрачаються.

Високі темпи зростання виробництва різних продуктів виснажують непоновлювані природні джерела мінеральної сировини. У багатьох випадках експлуатуються родовища сировини з нижчим вмістом корисних компонентів або родовища з великими глибинами залягання. Унаслідок збільшення обсягу гірничопідготовчих робіт та інших чинників витрати на 1 грн товарної продукції зростають.

Суттєво ускладнюється і дорожчає видобуток корисних копалин. Зокрема, нафта і природний газ, що становлять нині основу енергетики всієї хімії і сировинну базу виробництва азотних добрив і практично всіх органічних речовин, добуваються значною мірою у віддалених північних районах, на великій глибині (у Росії), на дні моря (в Україні).

Через геохімічну природу майже всі родовища корисних копалин є комплексними зазвичай містять ряд корисних компонентів, видобування яких є економічно доцільне. У родовищах нафти корисними компонентами є попутний газ, сірка, йод, бром, бор; у родовищах газу — конденсати, гелій, сірка, азот; у вкопному вугіллі — метан, колчедан, сірка, германій, каоліни, боксити, карбонатна си-

ренина, гірський віск; у родовищах залізняку часто наявні титан, ванадій, кобальт, цинк, сірка, фосфор, іноді германій і нерудні мінерали; родовища поліметалічних руд у різних співвідношеннях містять олово, мідь, нікель, кобальт, вольфрам, молібден, золото, срібло, платиноїди і цілий комплекс рідкісних металів.

Раціональне і комплексне використання сировинних ресурсів передбачає якнайповніше видобування з надр корисних копалин, максимально можливе видобування всіх цінних компонентів з добутої мінеральної сировини на всіх стадіях її переробки, цілковите використання відвалів гірських порід і відходів збагачувальних фабрик, теплових електростанцій, металургійних і хімічних виробництв і охорону навколишнього середовища.

Комплексна переробка сировини збільшує ступінь її використання через утилізацію побічних продуктів, відходів і перетворення їх у корисні продукти, а також поєднанням кількох виробництв у середині одного підприємства. Так, при конверсії природного газу одержують разом з воднем (для синтезу NH<sub>3</sub>) оксид вуглецю(IV), який у процесі синтезу NH<sub>3</sub> не застосовується. Тому зазвичай поєднують виробництво аміаку з одержанням карбаміду (сечовини):



Комплексне використання сировини широко застосовується під час переробки твердого палива (вугілля, сланців), нафти, руд кольорових металів, гірничо-хімічної і рослинної сировини. Наприклад, у коксохімічній промисловості разом з коксом одержують й інші продукти (коксовий газ, смолу), хімічна переробка яких дає можливість виробляти багато органічних сполук, а також сировину для азотної промисловості. У процесі переробки нафти, природного і попутного газу можна одержати високоякісну сірку (99,0 % S) і ряд інших продуктів.

На основі комплексного використання концентратів кольорових металів організовано велике виробництво таких металів, як кадмій, індій, вісмут, реній, селен, телур, а також інших розсіяних елементів; з газів кольорової металургії, що відходять, одержують сульфатну кислоту (понад 25 % від всього виробництва її у країні). У значних кількостях на підприємствах кольорової металургії попутно виробляються також суперфосфат, калійні добрива, хлорид калію, мідний купорос, оксид титану(IV), оксид цинку й інші види хімічної продукції.

Використання вторинних матеріальних ресурсів економить традиційну сировину і знижує забруднення навколишнього середовища. Фосфогіпс доцільно використовувати, наприклад, для хімічної меліорації солончаків, як добавку у виробництві цементу, для виготовлення гіпсових в'язучих, для виробництва сульфатної кислоти й цементу. Найперспективнішим і економічно найдоцільнішим напрямом використання галітних відходів є виробництво кухонної солі (харчової й технічної). Вирішення проблеми повної утилізації піритних огарків дасть змогу одержувати залізно-рудні котуни (сировина для чорної металургії), а також кольорові, рідкісні й благородні метали. Золошлакові відходи можна використовувати для виробництва цементу, цегли, добавок у бетон і для інших будівельних цілей. Шлаки чорної металургії — хороша сировина для виробництва цементу, мінеральної вати, шлакової пемзи й інших матеріалів.

Під час комплексної переробки апатито-нефелінових руд крім фосфатної сировини можна одержати глинозем, содопродукти, фториди, портландцемент, оксид титану(IV), сполуки рідкоземельних елементів (рис. 1.1).

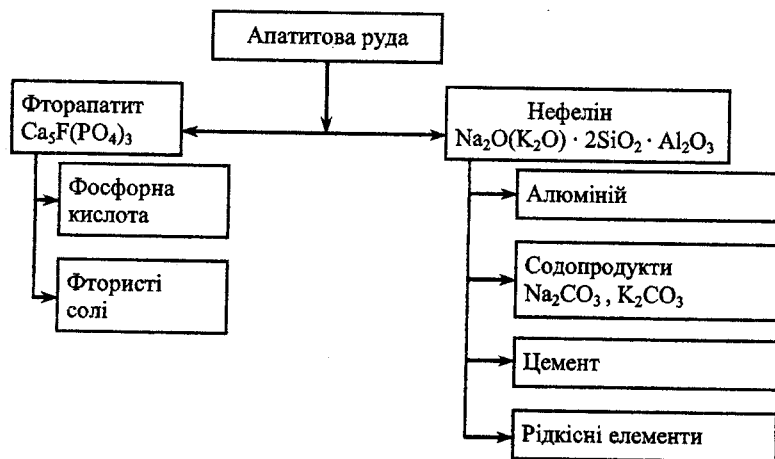


Рис. 1.1. Схема комплексного використання апатито-нефелінової породи

Останніми роками завдяки розвитку науки і техніки номенклатура використовуваних відходів у хімічній промисловості постійно розширюється.

Сьогодні частково або повністю використовується більше 250 видів відходів, зокрема таких багатотоннажних, як вогненно-рідкий шлак — відхід фосфорної промисловості, що використовується для одержання гранульованого шлаку, шлаковати, пемзи, ситалів, щебеню й інших продуктів; фторовмісні розчини — відходи виробництва простого і подвійного суперфосфату, екстракційної фосфатної кислоти. Ці розчини застосовують для одержання гексафторидів і фторидів (фториду алюмінію і фториду натрію), замінюючи при цьому природну сировину — плавиковий шпат. Такі відходи, як абгазна хлоридна кислота, розчин гідросульфиту, відсів фосфориту, відходи виробництва поліамідного й поліакрилонітрильного волокна, пінополіуретану, використовуються повністю.

Відходи хімічних виробництв широко застосовуються не лише всередині галузі, а й в інших галузях замість дефіцитних матеріалів і сировини. Абгазна хлоридна кислота може замінити в інших галузях дефіцитну синтетичну хлоридну кислоту. Значна частка залізного купоросу, крейди дрібних фракцій, відходів содового й інших хімічних виробництв щороку передається для задоволення виробничих потреб підприємствам промисловості будівельних матеріалів, сільському господарству, меліорації.

Рациональне і комплексне використання сировини, включаючи вторинні ресурси, має важливе значення у задоволенні потреб народного господарства в багатьох видах основної й попутної промислової продукції і дає значний економічний ефект, що виражається у скороченні втрат, розширенні сировинної бази, підвищенні техніко-економічних показників, поліпшенні використання земельних ресурсів.

Надзвичайно важливо, що при цьому розв'язуються проблеми, пов'язані з охороною навколишнього середовища і збереженням екологічної рівноваги у природі, оскільки скорочуються викиди шкідливих речовин в атмосферу, у водоймища, забруднення надр Землі твердими відходами.

## 1.5. Методи збагачення сировини

Важливе техніко-економічне значення в раціональній переробці сировини має використання концентрованої сировини, збагаченої корисними компонентами. Застосування концентрованої сировини знижує вартість подальшої хімічної переробки і, отже,

вартість продукту виробництва та підвищує його якість. Така сировина сприяє інтенсифікації технологічного процесу й економії палива.

Витрати на транспортування сировини до місця перероблення знижуються пропорційно концентрації цінних компонентів. Можливість одержання концентрованої сировини безпосередньо пов'язана зі значним розширенням сировинних запасів, оскільки дає змогу економічно переробляти бідні руди.

Концентровану сировину одержують її збагаченням, під яким розуміють сукупність процесів первинної (механічної) обробки мінеральної сировини, що має на меті відділення всіх корисних мінералів (концентрату) від пустої породи. До збагачення також належать процеси взаємного розділення корисних мінералів. У процесі збагачення відокремлюють цінні компоненти від домішок, використовуючи відмінності в їх фізичних, фізико-хімічних і хімічних властивостях, а також розділяють на компоненти складні суміші, поліметалічні руди. Методи збагачення різноманітні і принципово різні для твердої, рідкої і газоподібної сировини.

Тверда мінеральна сировина входить до складу гірських порід у вигляді мінералів, що є фізично відособленими речовинами або сумішами речовин. Гірську породу заздалегідь подрібнюють, щоб порушити зв'язок між кристалами або зернами різних мінералів. Подрібнена маса надходить на збагачення, у результаті чого одержують концентрат (фракція, збагачена корисними компонентами) і так звані хвости. Для твердої сировини найчастіше застосовують механічні способи збагачення — розсіювання (грохочення), гравітаційне розділення, електромагнітну й електростатичну сепарацію, а також фізико-хімічний метод — флотажію.

Розсіювання (грохочення) застосовують для розділення твердої породи (що містить мінерали), різної міцності і при подрібненні утворюються зерна різного розміру. Під час послідовного пропускання подрібненої сировини через грохоти — металеві сита з отворами різних розмірів — відбувається розділення на фракції, збагачені певним мінералом. Продуктивність грохоту пропорційна розміру отворів сита. Розсіюванням збагачують, наприклад, одну з фосфатних порід, розділяючи її на фосфатний концентрат і пусту породу.

Гравітаційне збагачення (мокре і сухе) засноване на різній швидкості падіння частинок подрібненого матеріалу, що має різну густину, форму і розміри у потоці рідини або газу чи на дії відцентрової сили. Найчастіше проводять мокре збагачення.

До гравітаційних процесів збагачення належать відсадження, збагачення у важких суспензіях, на концентраційних столах, гвинтових сепараторах та ін. Один із можливих варіантів гравітаційного збагачення наведений на рис. 1.2. Суспензія руди у воді подається з потоком води у відстійник, розділений вертикальними перегородками на три осаджувальні камери з нижніми бункерами — гідравлічними класифікаторами. У камері I осідають найбільші й найважчі частини, середні — у камері II і легкі — у камері III.

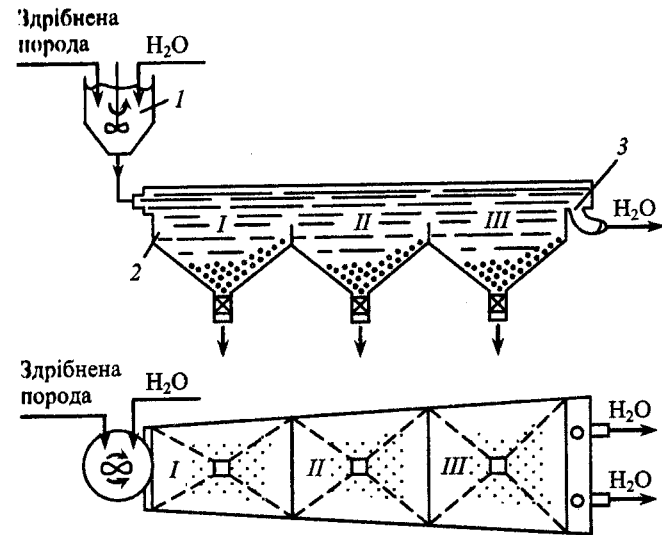


Рис. 1.2. Принципова схема мокрого гравітаційного збагачення: I, II, III — осаджувальні камери; 1 — відведення важкої (грубозернистої) фракції; 2 — відведення середньої фракції; 3 — відведення легкої (дрібнозернистої) фракції

Найлегші і найдрібніші частинки (як правило, пуста порода) виносяться з відстійника потоком води.

До економічних апаратів для розділення мінералів і мокрого гравітаційного збагачення, заснованого на дії відцентрової сили, належить гідроциклон. Корпус гідроциклона (рис. 1.3) має циліндрову і конічну частини.

Через боковий патрубок по дотичній до циліндрового корпусу подається пульпа, що під тиском розділяється. При обертанні

пульпи важкі частинки під дією відцентрової сили відкидаються до стінок, ущільнюються, рухаються по спіральній траєкторії вниз і виводяться у нижній частині конічного корпусу. Зважені у рідині легкі частинки, пересуваючись у внутрішньому спіральному потоці, підіймаються по шламовому патрубку в камеру зливу і видаляються з неї. Відцентрове прискорення в гідроциклонах у багато разів більше за прискорення при осадженні частинок, тому вони дають вищу продуктивність, ніж осаджувальні камери; відповідно менше їх габарити.

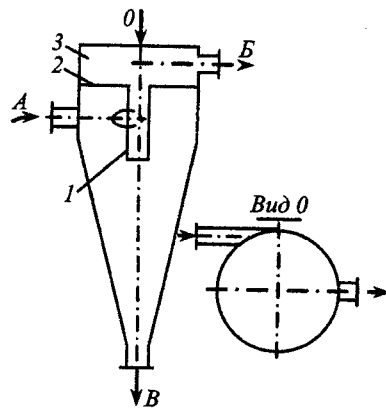


Рис. 1.3. Схема гідроциклона:  
1 — центральний (шламовий) патрубок; 2 — перегородка; 3 — камера зливу; A — вхід суспензії, що розділяється; B — вихід потоку легкої (дрібнозернистої) фракції; B — вихід ущільненої суспензії важкої фракції

Продуктивність гідроциклонів визначається об'ємом пульпи, що проходить через апарат, за емпіричною формулою:

$$L = 0,94 d_{\text{вх}} d_{\text{ш}} \sqrt{P},$$

де  $L$  — об'ємна витрата пульпи, що розділяється,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $d_{\text{вх}}$  — діаметр вхідного патрубка,  $\text{см}$ ;  $d_{\text{ш}}$  — діаметр центрального (шламового) патрубка,  $\text{см}$ ;  $P$  — надлишковий тиск перед вхідним патрубком,  $\text{Па}$ .

Гравітаційні способи застосовують для збагачення сировини у виробництвах мінеральних солей, силікатних матеріалів, у металургії, а також при збагаченні вугілля.

Електромагнітне й електростатичне збагачення засноване на відмінностях у магнітній проникності або в електричній провідності компонентів сировини. Ці способи застосовують для розділення магніточутливих часток від немагнітних і електропровідних від діелектриків. Розділення здійснюють в електромагнітних і електро-

статичних сепараторах, що мають схожий принцип дії. Так, в електромагнітному сепараторі (рис. 1.4) у барабан стрічкового транспортера вмонтований електромагніт. Подрібнена сировина, проходячи над поверхнею барабана, розділяється: немагнітні частинки падають у бункер для немагнітної фракції; магнітні частинки затримуються на стрічці, доки стрічка не вийде з поля дії електромагніту, а потім потрапляють у відповідний бункер.

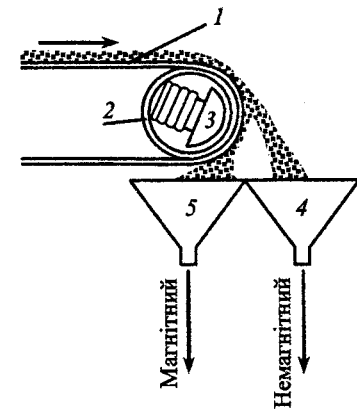


Рис. 1.4. Схема електромагнітного сепаратора:

1 — стрічка транспортера; 2 — барабан; 3 — електромагніт; 4, 5 — бункери

Електростатичні сепаратори замість магніту оснащені електродом, сполученим з негативним полюсом випрямляча електричного струму.

Флотація — дуже поширений спосіб збагачення, що застосовується для розділення різних сульфідних руд, відділення апатиту від нефеліну, збагачення кам'яного вугілля і багатьох інших мінералів. Флотація заснована на відмінності у вибірковій змочуваності водою і прилипанні часток збагачуваного мінералу до бульбашок повітря, що пропускається через пульпу.

Змочуваність мінералів характеризується переважно крапковим кутом змочування  $\theta$ , що утворюється вздовж лінійної межі поділу «тверде тіло — рідина — повітря» (рис. 1.5).

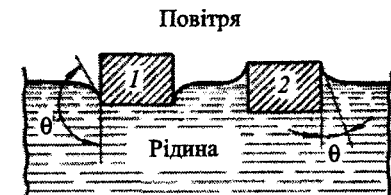


Рис. 1.5. Схема змочування частинок:  
1 — гідрофобна; 2 — гідрофільна

З незмочуваною частинкою мінералу 1 рідина утворює тупий кут  $\theta$ , а зі змочуваною 2 — гострий. Сили поверхневого натягу прагнуть зрівняти рівень рідини, внаслідок чого незмочувана (гідрофобна) частинка, прилипаючи до бульбашок повітря, виштовхується з рідини і спливає на поверхню, а змочувана (гідрофільна) занурюється у рідину.

Більшість мінералів природних руд мало відрізняються за змочуваністю один від одного. Для їх розділення необхідно створити умови неоднакової змочуваності водою окремих компонентів породи, для чого застосовують різноманітні хімічні сполуки — флоатційні реагенти. Вони вибірково підсилюють або послаблюють змочуваність водою, а також липкість до бульбашок повітря зважених мінеральних частинок. Внесені у пульпу флотореагенти, так звані збирачі (колектори), адсорбуються поверхнею певного мінералу (мінералів), утворюючи гідрофобний адсорбційний шар. Гідрофобізовані частинки прилипають до бульбашок повітря і підіймаються на поверхню пульпи в піну, що лежить на поверхні пульпи, і виводяться разом з нею. Збирачами служать поверхнево-активні органічні речовини, що містять полярну і неполярну групи, наприклад жирні кислоти і їх мило, такі як олеїнова, нафтенові, а також ксантогенати калію.

Полярні групи молекул збирача при адсорбції направлені в бік поверхні мінеральних частинок, а неполярні — у бік води, з утворенням гідрофобної оболонки. Частинки, які не адсорбують колектори, зокрема пуста порода, залишаються в пульпі, утворюючи так званий камерний продукт.

Мінералізована піна (пінний продукт), яка і дає концентрат флоатції, повинна бути стійкою, щільною і рухомою. Така піна утворюється внесенням у суспензію піноутворювачів, поверхнево-активних речовин, що утворюють адсорбційні плівки на поверхні бульбашок повітря. До найефективніших піноутворювачів належать соснове масло, вспінювачі ОПСБ, Т-80 та ін. Витрата вспінювачів становить 25–100 г/т.

Для зміни флотованості мінералів регулюванням дії на їх поверхню збирачів застосовується група реагентів, які об'єднують під загальною назвою модифікатори: до них належать депресори, активатори й регулятори середовища. Депресорами, які підвищують змочуваність твердих частинок, є вапно, ціаніди, цинковий купорос, силікат натрію (рідке скло), сульфід натрію та ін. Активатора-

ми (застосовують для активації поверхні) — мідний купорос, кислота, сульфід натрію та ін. До регуляторів середовища належать вапно, сода, сульфатна кислота.

Залежно від форми розділення компонентів руди розрізняють колективну і селективну флоатцію.

Коллективною флоатцією називають процес, у результаті якого одержують концентрат, що містить усі корисні компоненти, і пусту породу. Коллективний концентрат потім може бути розділений на окремі складові. Цей поділ можна здійснити за допомогою виборчої або селективної флоатції. Выборча флоатція окрім збирачів і піноутворювачів передбачає внесення депресорів, здатних підсилити гідрофільність певних мінералів, перешкоджаючи їх спливанню.

Подальшим внесенням активаторів знімають дію депресорів і сприяють спливанню мінералів, які в попередній стадії флоатції занурилися в рідину. Ефективність флоатції підвищується додаванням регуляторів, що змінюють рН середовища, і цим підсилюють дію флотореагентів. Так, зі збагаченням мідно-нікелевих руд одержують мідний, нікелевий і піротиновий концентрати.

Процес флоатції здійснюється у флоатційних машинах, де пульпа перемішується і насичується повітрям, яке диспергується на дрібні бульбашки. За способом перемішування й аерації пульпи машини флоатцій поділяють на механічні, пневмомеханічні та пневматичні. Широко застосовуються пневмомеханічні машини флоатції, у яких перемішування пульпи здійснюється одночасно імпульсом і стислим повітрям. На рис. 1.6 подано схему пневмомеханічної машини ФПМ-6,3 М. Через порожнистий вал 5, який обертає імпульс 3, подається стиснене повітря, що диспергується за допомогою імпульера і підтримує у зваженому стані частинки руди флоатційної пульпи, яку містить камера машини 1. Пінний продукт через зливний поріг 4 подається на подальший поділ на флоатційний концентрат. Продуктивність таких машин за потоком може сягати 6 т/год.

Для багатьох процесів збагачення застосовують пневматичні машини. На рис. 1.7 подано схему флоатційної пневматичної машини ФП-100. Машини такого типу застосовують для збагачення деяких руд кольорових металів, вугілля, солей та інших корисних копалин. Машина являє собою вертикальну циліндричну камеру 1 з конічною основою, що має кут нахилу до  $50^\circ$ . У нижній конічній частині по осі машини встановлюється аератор 6 з листової гуми, а зверху кріпиться основний трубчастий аератор 5 — набір перфоро-

ваних еластичних трубок, через які подається аераційне повітря. Аератор цієї конструкції забезпечує хороше диспергування повітря в пульпі і підтримку твердої фази у зваженому стані з одночасним енергійним перемішуванням фаз.

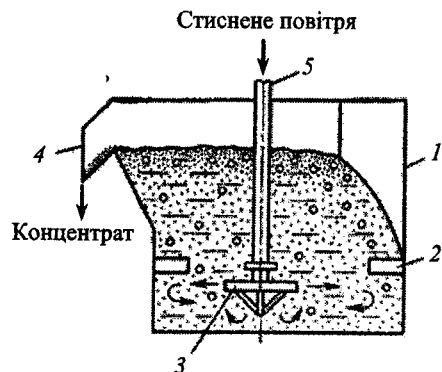


Рис. 1.6. Принципова схема пневмомеханічної флотомашини ФПМ-6.3М:

1 — камера машини; 2 — пластинчасті заспокоювачі; 3 — імпелер; 4 — зливний поріг; 5 — порожнистий вал

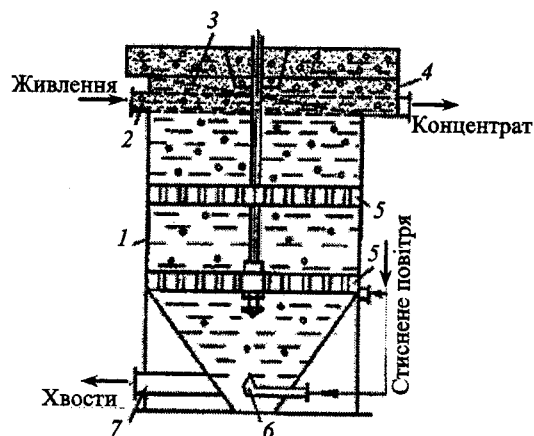


Рис. 1.7. Принципова схема пневматичної флотомашини ФП-100:

1 — камера машини; 2 — штуцер для надходження руди; 3 — пінвідбійник; 4 — кільцевий жолоб відведення концентрату; 5 — трубчастий аератор; 6 — нижній аератор; 7 — розвантажувальний пристрій

Вивантаження машини здійснюється у верхній її частині через штуцер 2. Пінний продукт (концентрат) вивантажується самопливом через кільцевий жолоб 4 і пінний зливний поріг. Камерний продукт (хвости збагачення) вивантажується через шиберну кишеню і розвантажувальний пристрій 7, за допомогою яких підтримується певний рівень пульпи в машині. У верхній частині встановлений пінвідбійник 3, що спрямовує піну від центру до периферії. Регулюванням витрати й тиску повітря, яке подається на аерацію, можна управляти процесами мінералізації піни, якістю й виходом концентрату. Машини такого типу мають об'єм камери  $100 \text{ м}^3$  і продуктивність за пульпою до  $20 \text{ м}^3/\text{хв}$ .

Термічне збагачення твердої сировини засноване на відмінності у плавкості компонентів сировини. Наприклад, нагріванням сірко-вмісної породи відокремлюють легкоплавку рідку сірку від пустої породи, що складається з більш тугоплавких вапняків, гіпсу тощо.

Хімічне збагачення засноване на відмінності у взаємодії компонентів сировини з хімічними реагентами з подальшим виділенням ополук осадженням, випаровуванням, плавленням та ін., що утворилися. Прикладом хімічного збагачення можуть бути: відновне випалення мідного колчедану  $\text{CuFeS}_2$ , внаслідок чого збільшується концентрація міді (мідний штейн); випалення для видалення баластних органічних домішок, кристалізаційної води та ін.

Основними показниками процесу збагачення є: вилучення корисного компонента в концентрат; вихід концентрату; якість концентрату; ефективність флотації.

Вилучення корисного компонента в концентрат визначається відношенням маси корисного компонента в концентраті до його маси в руді й виражається у відсотках.

Вихід концентрату — це відношення маси одержаного концентрату до маси переробленої руди і також виражається у відсотках.

Якість концентрату характеризується зазвичай відсотковим масовим вмістом  $\omega$  у ньому корисного компонента.

Ефективність  $\eta$  процесу флотації характеризується відношенням вмісту корисного компонента в концентраті до вмісту його у вихідній руді.

Екстракція широко застосовується у гідрометалургії, у хімічній, фармацевтичній, харчовій та інших галузях промисловості. Апарати, в яких здійснюється екстракція, називаються екстракторами. Екстрактори бувають різної конструкції періодичної і безперервної

дії. Останнім часом стали впроваджуватися відцентрові протитичійні безперервно діючі екстрактори великої продуктивності.

Газові суміші розділяють, використовуючи відмінності компонентів суміші в температурах кипіння, розчинності та інших властивостей. Різні температури кипіння дають можливість при стисненні й сильному охолодженні послідовно конденсувати окремі компоненти.

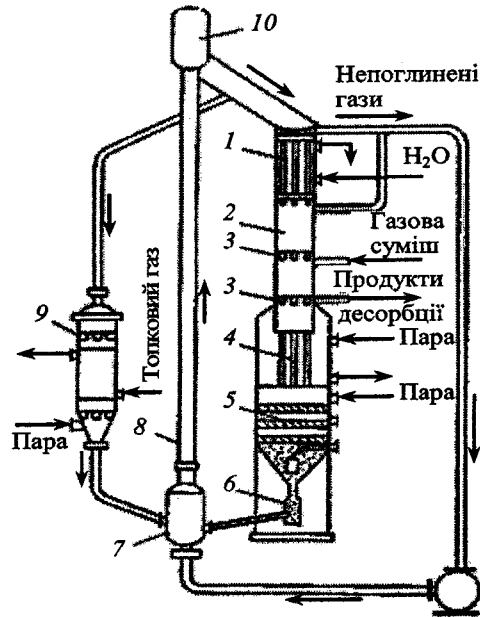


Рис. 1.8. Адсорбер з рухомих шаром сорбенту:

1 — холодильна секція; 2 — адсорбційна секція; 3 — розподільна тарілка; 4 — десорбер; 5 — вивантажувач; 6 — клапан; 7 — башмак; 8 — підіймальна труба; 9 — регенератор; 10 — бункер

Газову суміш через розподільну тарілку 3 подають в адсорбційну секцію 2, над якою розміщена трубчаста холодильна секція 1. Назустріч газу рухається зверху вниз по трубках холодильника гранульований адсорбент, що охолоджується водою, яка циркулює у міжтрубному просторі холодильника.

У промисловості для розділення газових сумішей широко застосовують методи сорбції — вибіркоче поглинання компонентів суміші рідкими (абсорбція) або твердими (адсорбція) речовинами. Поглинені компоненти виділяють (процес десорбції) нагріванням, обробленням водяною парою та ін. Прикладом адсорбційного методу є безперервний процес селективного розділення газових сумішей за допомогою рухомого адсорбенту — активованого вугілля, — який називається гіперсорбцією. Високий коефіцієнт вилучення компонентів із суміші й низька питома витрата пари на десорбцію обумовлюють економічність даного методу.

Основним апаратом є адсорбер безперервної дії (рис. 1.8).

Адсорбент, що поглинув певні компоненти газової суміші, надходить у десорбційну секцію 4, а непоглинена частина газів відводиться з верхньої частини апарата. Десорбцію поглинених газових компонентів і регенерацію вугілля проводять за допомогою перегрітої водяної пари, яку пропускають через адсорбент. Парогазову суміш відводять через патрубок виведення газу, а регеноване вугілля за допомогою регульованого вивантажного механізму 5 і клапанного пристрою 6 пересилається у башмак 7. Далі вугілля по трубі 8 надходить у бункер 10, звідки воно повертається в адсорбер. Частина вугілля з бункера відводять у регенератор 9 для відновлення його активності продуванням гострою парою за високої температури. Адсорбер з рухомих адсорбентом ефективно використовують для селективного розділення природного газу (на фракції  $C_1 - C_2, C_3, C_4, C_5 - C_6$ ), газів переробки нафти, для виділення етилену з коксового газу та ін.

### 1.6. Збагачення рідин і газів

Рідини, точніше рідкі розчини, концентруються випаровуванням розчинника, донасиченням розчину корисним компонентом, нарізгті, виділенням будь-яких компонентів (домішок) в осад (кристалізація) або в газову фазу (десорбція, випаровування домішок). Для розділення рідких сумішей застосовується також рідинна екстракція.

Випаровування води часто застосовують у виробництві мінеральних солей і лугів, у кольоровій металургії, а також для концентрації важколегких кислот (сульфатної, фосфатної, органічних). Для концентрації природних розсолів використовують випаровування води (вілітку) або виморожування її у зимовий час. У нафтопереробці, у виробництві спиртів, етерів, естерів, аніліну й багатьох інших органічних продуктів застосовують дистиляцію і ректифікацію, за яких із суміші випаровується (з подальшою конденсацією) найбільш цінний компонент (продукт), а в рідкій фазі залишаються менш цінні, висококиплячі компоненти (важкі вуглеводні, вода тощо).

Насичення вихідних і циркулюючих розчинів розчиненням у них твердих або газоподібних компонентів значно поширене в хімічному виробництві. Наприклад, у содовому виробництві донасичується природний розсіл за рахунок розчинення твердої кухонної солі. Донасичення проводиться у багатьох виробництвах з циркулюючими розчинами, скажімо, під час електролізу розчину кухонної солі, у виробництві глинозему та ін. Для осадження шкідливих і



баластних домішок до рідин додають такі речовини, які реагують домішками з утворенням кристалічних осадів; потім осаді відокремлюють. Іноді добавки викликають коагуляцію й осадження колоїдних домішок або полімерів. Осадження домішок з розчину застосовується у багатьох виробництвах органічного синтезу, мінеральних солей, соди та ін. В інших випадках з розчину кристалізують (осаджують) основний компонент, залишаючи домішки у розчині. Так одержують у концентрованому вигляді багато солей; цей метод часто застосовується у гідрометалургії для виділення концентратів кольорових металів з поліметалічних руд.

Рідинна екстракція (або екстрагування) полягає у вибіркому розчиненні деяких компонентів рідкої суміші. У результаті утворюються дві рідкі фази, а саме: розчин вилучених компонентів і частина суміші, що залишилася. Цей метод широко застосовується у технології органічних речовин.

Газові суміші ділять на окремі компоненти переважно такими способами: послідовною конденсацією газів при стисненні (компресії) і зниженні температури; послідовним випаровуванням газів із задалегідь зрідженої їх суміші; абсорбційно-десорбційним і абсорбційно-десорбційним методами.

Найчастіше застосовується абсорбційно-десорбційний спосіб, спрощена технологічна схема якого наведена на рис. 1.9.

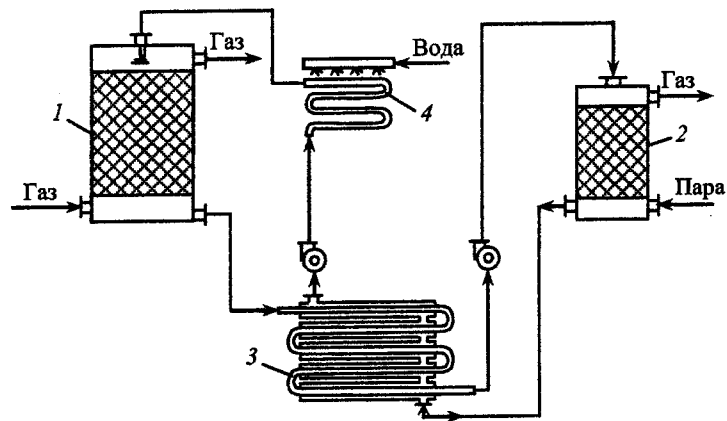


Рис. 1.9. Схема установки для абсорбційно-десорбційного методу розділення газів:

1 — абсорбер; 2 — десорбер; 3 — теплообмінник; 4 — холодильник

При абсорбційно-десорбційному способі один компонент газової суміші абсорбують (поглинають) холодним розчинником, який вибірково розчиняє тільки даний компонент. У результаті з абсорбера відходить газова суміш, звільнена від поглиненого рідиною компонента, і витікає розчин, що містить абсорбований компонент. Розчин, який витікає з абсорбера нагрівають у теплообміннику і подають у десорбер, де десорбують (випаровують) з нього поглинений газ нагріванням. Розчинник охолоджується і знову надходить в абсорбер; він здійснює багаторазову циркуляцію. Так одержують концентрований сірководень у процесі очищення генераторного, коксового і нафтових газів, концентрований оксид сірки(IV) в газів кольорової металургії, що відходять, сирій бензол і піридинові основи з коксового газу, розділяють вуглеводневі газу тощо. Абсорбційно-десорбційний спосіб відрізняється від попереднього тим, що газовий компонент поглинається (адсорбується) твердим поглиначем, а потім десорбується з нього під час нагрівання. Десорбція нерідко замінюється екстракцією, тобто розчиненням поглиненого компонента в рідині, що не розчиняє твердий поглинач.



## 2. ПОВІТРЯ І ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ

### 2.1. Повітря у хімічній промисловості

Повітря містить у своєму складі об'ємну частку: азоту — близько 78 %, кисню — близько 21 %, інше — так звані благородні гази (аргон, неон, криптон, ксенон, гелій). Усі компоненти, складові повітря, використовуються у промисловості.

Азот повітря — сировина у виробництві аміаку. Далі на основі цього напівпродукту синтезуються нітратна кислота, добрива, фармацевтичні препарати, барвники, вибухові речовини, пластичні маси й інші важливі продукти.

Кисень повітря служить окиснювачем більшості окиснювальних процесів, включаючи горіння вуглецевмісних палив, металургію.

### 2.2. Водні ресурси

Розвиток промисловості, переведення сільського господарства на індустріальну основу, зростання міст сприяє постійному зростанню водоспоживання. Щоденно людство витрачає до 7 млрд т води, що відповідає за масою загальній кількості корисних копалин, які добувають за рік. Серед основних споживачів води — хімічна, нафтохімічна, целюлозно-паперова галузі промисловості, чорна й кольорова металургія, енергетика, меліорація.

Класифікація води за цільовим призначенням подана на рис. 2.1.

Розглянемо воду, яка використовується для технічних потреб. Розрізняють такі різновиди технічної води:

1. Охолоджувальна вода застосовується для охолодження рідких і газоподібних продуктів у теплообмінних апаратах. Вода при цьому не змішується матеріальними потоками.

2. Технологічна вода підрозділяється, у свою чергу, на промивну, реакційну й таку, що служить середовищем. Середовищеутво-

ривальна вода використовується для розчинення й утворення пульп (суспензій) для збагачення, гідротранспорту продуктів і відливи виробництва. Промивна вода — для промивання газоподібних (абсорбція), рідких (екстракція) і твердих продуктів, реакційна — для реакції, а також для азеотропного відгону. Технологічна вода безпосередньо контактує з продуктами процесу.

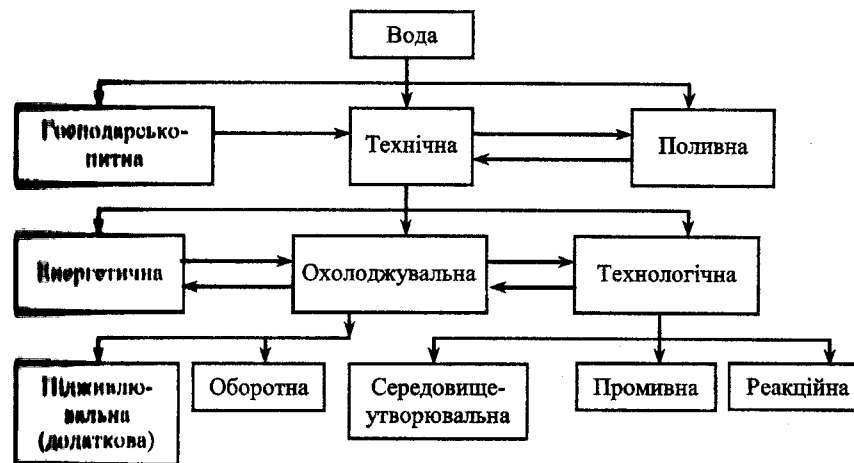


Рис. 2.1. Класифікація води за цільовим призначенням

3. Енергетична вода використовується для одержання пари (для живлення парогенераторів) і як робоче тіло при передаванні тепла від джерела до споживача (гаряча вода).

Близько 74 % води, яка використовується хімічною промисловістю, витрачається на охолодження технологічної апаратури. Решта кількості води застосовується здебільшого у технологічних процесах, як хімічний реагент, екстрагент, абсорбент, розчинник, реакційне середовище, каталізатор, що транспортує агента, живильна вода в котлах-утилізаторах.

На підприємствах нафтопереробної і нафтохімічної промисловості основна кількість води (до 90–95 %) використовується або споживається як розчинник або для промивання продукції.

Вода є джерелом одержання водню й кисню, а також як реагент застосовується у багатьох хімічних процесах і для виробництва кислот і лугів. Воду використовують для приготування розчинів твердих, рідких і газоподібних речовин, як абсорбент для очищення

газів. На хімічних підприємствах вода служить робочим тілом для генерування водяної пари в котлах-утилізаторах і охолоджувальним середовищем у теплообмінниках. Воду перед застосуванням у технологічних процесах очищують від механічних домішок і розчинених речовин.

У природі в чистому вигляді вода практично не існує, у ній завжди розчинені різні солі і газоподібні речовини (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Великий інтерес для хімії являє собою морська вода, яка містить до 35 г/дм<sup>3</sup> солей і майже всі хімічні елементи таблиці Д.І. Менделєєва. Проте переважну частину розчинених речовин становить невелика кількість хімічних елементів: Na, Mg, Ca, Cl, S. Морська вода містить їх у вигляді іонів: катіони Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і аніони Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Інші хімічні елементи наявні у значно меншій кількості. Морську воду розглядають як перспективну сировину для хімічної промисловості.

Джерелом водних ресурсів є гідросфера, що включає води Світового океану, атмосфери, річок, озер, ґрунтові води. Об'єм гідросфери становить 1389 млн км<sup>3</sup>. Вона займає приблизно 3/4 поверхні земної кулі — 449,59 млн км<sup>2</sup> (суходіл — 165,34 млн км<sup>2</sup>).

Із загальної кількості води 1350 млн км<sup>3</sup>, або понад 97,2 % — океанська вода. Баланс інших джерел (у км<sup>3</sup>) води наведено нижче:

Полярні льоди і льодовики — 29 · 10<sup>6</sup>.

Ґрунтові води — 9,7 · 10<sup>6</sup>.

Вода в озерах — 120 · 10<sup>3</sup>.

Вода в річках — 12 · 10<sup>3</sup>.

Волога в ґрунті — 24 · 10<sup>3</sup>.

Волога в атмосфері — 13 · 10<sup>3</sup>.

Всього — 39 · 10<sup>6</sup>.

Первинні джерела водопостачання хімічних підприємств — поверхневі і ґрунтові води. До поверхневих вод належать річки, озера, штучні водосховища й канали. Для промислового насамперед споживання використовуються річки.

Природна вода недостатньо чиста і без відповідної підготовки не може бути використана для промислового водопостачання. Один літр питної води, як правило, містить близько 1 г солей. Морська вода — до 35 г/дм<sup>3</sup>. Прісна і морська вода розрізняються не тільки за вмістом солей, а й за складом — співвідношенням у них масової частки хлоридів, сульфатів і карбонатів (у відсотках, %):

Тип води	Хлориди	Сульфати	Карбонати
Річкова вода	7	13	20
Океанська вода	89	10	1

Річкову воду ділять на маломінералізовану (до 200 мг/дм<sup>3</sup> солі), середньомінералізовану (200–500 мг/дм<sup>3</sup>), підвищеної мінералізації (понад 1000 мг/дм<sup>3</sup>). Вода більшості річок України належить до перших двох груп. Разом із солями вода містить певну кількість складних природних органічних сполук — гумусових речовин. Вміст цих домішок у річкових водах — 5–10 мг/дм<sup>3</sup>, в озерних — до 150 мг/дм<sup>3</sup>.

У водах наявна значна кількість твердих суспензій, колоїдних речовин і домішок біологічного характеру (мікроорганізмів, водоростей та ін.).

Вміст розчиненого кисню у воді залежить від температури і характеру перебігу реакцій, що відбуваються у водному середовищі: фотосинтезу (вміст кисню збільшується) і окиснення органічних сполук — хімічного і мікробіологічного (вміст кисню зменшується). На один грам сухої органічної речовини у середньому витрачається 1,8 г кисню.

Залежно від складу вод змінюється рН, для річок і озер цей показник коливається у межах 5,0–8,5.

Вміст різних домішок, як розчинених, так і у вигляді суспензій в природних водах, зумовлює утворення накипу і шламу на поверхнях теплообмінної апаратури і парогенераторів, що призводить до їх корозії і погіршення теплообміну. В умовах роботи оборотних систем водопостачання багатократне нагрівання води до 40–45°C й охолодження її у вентиляторних градирнях призводить до втрат оксиду вуглецю(IV) і відкладення на поверхнях теплообмінників і трубопроводів карбонату кальцію відповідно до реакції:



Щоб уникнути цього, втрати води у різних виробничих циклах зменшуються спеціально підготовленою підживлювальною водою, вміст якої повинна задовольняти визначені технічні вимоги. Вимоги до якості живильної води, які залежать від параметрів водяної пари, що генерується, наведені у табл. 2.1.

У табл. 2.2 подано основні показники якості води, яка використовується для охолодження продуктів у теплообмінних апаратах. Вимоги до живильної води парових котлів (парогенераторів) енерготехнологічних процесів обумовлені необхідністю запобігання наки-

поутворення і корозії поверхонь нагріву. До основних показників якості живильної води належать: значення рН, загальна твердість, твердість карбонатна, загальний солевміст та ін. (табл. 2.2).

Таблиця 2.

## Вимоги до якості живильної котельної води

Показники якості	Типи котлів		
	жаротрубні (0,5–1,5 МПа)	високого тиску (5–10 МПа)	прямоточні (10–15 МПа) і прямоточні надкритичного тиску (21,5–30 МПа)
Загальна твердість, ммоль/дм <sup>3</sup>	0,35	0,035	0,003
Солевміст, мг/дм <sup>3</sup> : оксиду силіцію (IV)	0,5	0,05	0,02
міді	1,0	0,3	0,01
марганцю	—	—	—
заліза	—	—	0,02
кисню	—	—	—
рН	8–10	8–10	8,5

Вимоги до води, яка використовується як реагент, екстрагент, абсорбент та ін., пов'язані з особливостями процесів, що проводяться, наводяться у технологічних регламентах конкретних хімічних виробництв.

Таблиця 2.

## Показники якості води в системах охолодження

Показники якості	Величини, що рекомендуються				
	у Росії			у країнах Східної Європи	у США
	ВНД	азотна промисловість	хлорна промисловість		
Температура, °С	25–40	28–30	25–30	25–28	—
Твердість загальна, ммоль/дм <sup>3</sup>	≤ 7	1,5–2,5	5,5	≤ 7	—
Твердість карбонатна, ммоль/дм <sup>3</sup>	≤ 2,5	1,5–2,5	≤ 3	1,5–2,5	2,5–5,0
Лужність, ммоль/дм <sup>3</sup>	3–4	—	2–4	2–4	—
Загальний солевміст, мг/дм <sup>3</sup>	1300–2000	1200	800–1200	2000	500

Показники якості	Величини, що рекомендуються				
	у Росії			у країнах Східної Європи	у США
	ВНД	азотна промисловість	хлорна промисловість		
Окиснюваність $\text{KMnO}_4$ , мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup>	≤ 20	≤ 15	8–10	≤ 20	5
Хімічне поглинання кисню (ХПК), мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup>	≤ 200	—	70	10–20	5
Зважені речовини, мг/дм <sup>3</sup>	≤ 50	20–30	70 10–20	—	—
Олії і смолоутворювальні речовини, мг/дм <sup>3</sup>	Не нормуються	0,3	0	до 350 ≤ 500	—
Поверхнево-активні речовини (ПАР)	—	0	0	≤ 36	500
Аніони, мг/дм <sup>3</sup> : хлориди (Cl <sup>-</sup> )	150–300	до 350	350–500	—	200
сульфати ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	—	≥ 500	0,12	—	—
фосфати ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	—	≥ 6	1,5–1,9	—	—
опилуки $\text{N}_2$ (іони)	6	> 2,4	6–8	6,5–8,5	—
важкі метали	—	—	0,12	1	—
Розчинений кисень, мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup>	—	—	—	—	—
Залишковий активний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	до 1,0	—	до 1,0	1,0	—
рН	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5

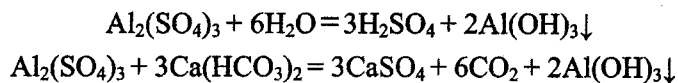
Природну воду перед використанням спеціально очищують. Вибір методу очищення залежить від характеру домішок і вимог, що ставляться до якості води.

## 2.3. Промислова водопідготовка

Промислова водопідготовка є сукупністю фізичних і хімічних операцій, які забезпечують очищення води від механічних домішок, розчинених солей і газів. Основними операціями водопідготовки є: очищення від зважених домішок відстоюванням і фільтрацією, зм'якшування і знесолення води, дегазування, знезараження.

Відстоювання від крупних частинок здійснюється у безперервних діючих відстійниках великої місткості. Від дрібних частинок звільняються фільтрацією.

Для осадження колоїдних частинок (найдрібніших глинистих частинок і білкових речовин) їх коагулюють, додаючи у воду коагулянти — сульфати або подвійні солі алюмінію (алюмокалієві галуни). У технології цю операцію називають освітленням води. Коагулянт повинен мати заряд, протилежний заряду колоїдної частинки, аби він міг адсорбувати на поверхні зарядженої частинки; зумовлює коагуляцію (злипання) окремих частинок та утворення осаду. Коагулянти гідролізуються у воді, утворюючи аморфні осадки гідроксидів, які адсорбують колоїдні домішки, та осаджують на дно резервуара. При цьому можливі такі хімічні взаємодії:

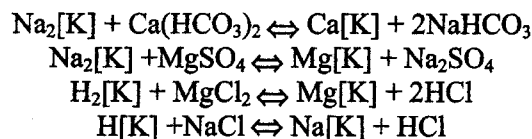


Судячи з наведених вище реакцій, одночасно з видаленням колоїдних домішок знижується вміст солей тимчасової твердості.

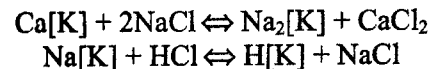
Зм'якшення і знесолення води — основні процеси водопідготовки, головне завдання яких — видалення солей кальцію, магнію і інших домішок. Розрізняють фізичні (термічний, дистиляція, виморожування) і фізико-хімічні (зворотний осмос і ультрафільтрація іонообмін) методи знесолення і зм'якшення води.

Найширше у водопідготовці застосовується метод іонного обміну на катіонітах (КУ-23, КУ-28) і аніонітах (АВ-17-8, АВ-29П, АН-221).

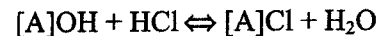
В основу катіонного процесу зм'якшення води покладено реакції обміну іонів натрію і водню катіонітів на іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Обмін іонів натрію називається Na-катіонуванням, а іонів водню — H-катіонуванням:



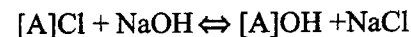
Іонообмінним способом водопідготовки досягається повне знесолення води. Реакції іонообміну зворотні, для відновлення обмінної здатності іонітів проводять процес їх регенерації розчинами кухонної солі (Na-катіонітів), або мінеральних кислот (H-катіонітів):



Прикладом аніонного обміну може бути реакція обміну аніонів  $\text{OH}^-$  на різні аніони:



Регенерацію аніоніту проводять розчином лугів:



Принципова схема знесолення води методом іонообміну (катіонування й аніонування) наведена на рис. 2.2.

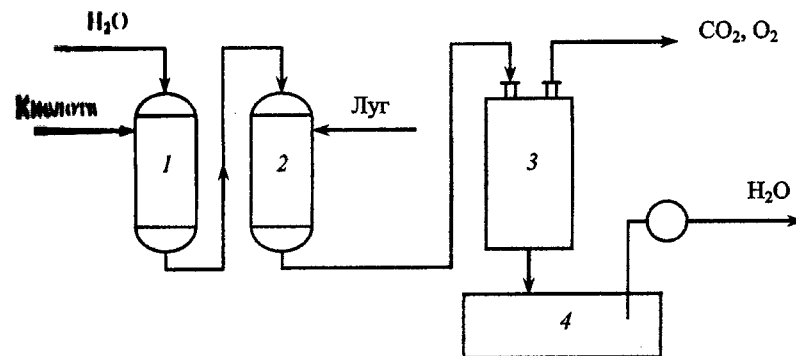


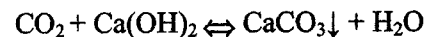
Рис. 2.2. Схема установки для знесолення води іонітами:

- 1 — катіонітний фільтр; 2 — аніонітний фільтр; 3 — дегазатор;
- 4 — збірник води

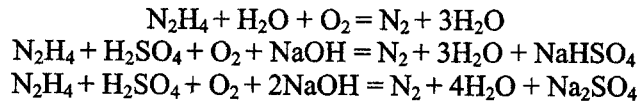
Воду спочатку вилучають іони кальцію, магнію і натрію на H-катіонітовому фільтрі (рис. 2.3), в якому на шарі крупного кварцового піску або здрібненого керамзиту лежить шар катіоніту. Потім вода послідовно надходить в аніонітний фільтр 2 для видалення аніонів і дегазатор 3, де вловлюються розчинені оксид вуглецю (IV) і кисень.

Дегазування здійснюють хімічним або фізичним способами.

Для очищення від  $\text{CO}_2$  воду пропускають через фільтр, заповнений гашеним вапном, або додають до води вапняне молоко:



Кисень видаляється фільтрацією води через шар залізної тирси або ошурок. Поширене хімічне знекиснення гідразином. Процес відновлення кисню гідразингідратом і гідразинсульфатом відбувається за такими реакціями:



Відведення повітря

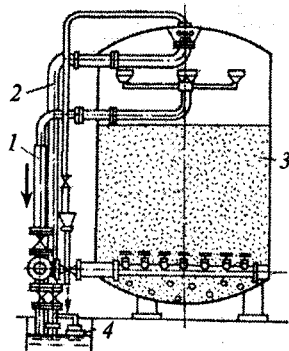
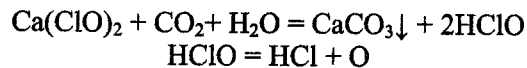


Рис. 2.3. Схема катіонітового фільтру:  
1 — трубопровід для надходження відпрацьованого розчину солі на розпушування катіоніту; 2 — трубопровід для надходження розчину солі; 3 — катіонітове завантаження; 4 — поплашковий клапан, який регулює інтенсивність розпушування катіоніту

Фізичні способи дегазування полягають у нагріванні води у вакуумі або у гострій парі.

Знезараження води з метою знищення хвороботворних бактерій та окиснення органічних домішок проводять хлоруванням (газоподібним хлором, хлорним вапном або гіпохлоратом кальцію):



Атомарний кисень має високі окиснювальні властивості, тому вбиває мікроорганізми й окиснює органічні домішки.

#### 2.4. Водоборотні цикли хімічних виробництв

Системи виробничого водопостачання ділять на: прями — в яких вода, що подається від первинного джерела, після одноразового використання відводиться за межі підприємства; оборотні — в яких відпрацьована вода охолоджується й очищується після чого повертається для використання у даному виробництві тобто замикається у цикл (оборот).

Скидання відпрацьованих вод у водоймища — один із суттєвих недоліків прямих систем водопостачання. Ці системи використовуються тільки на старих хімічних підприємствах.

У замкнутому циклі (оборотна система) вода від первинного джерела подається тільки у кількості, необхідній для заповнення компенсаторних втрат в обороті (у виробництві, для охолодження й очищення).

Оборотна система якнайповніше відповідає вимогам водного законодавства про раціональне використання водних ресурсів: зменшення витрати води з джерел, граничне зменшення або повне припинення скидань відпрацьованих і стічних вод у водоймища. Оборотно водопостачання дає можливість оптимально очищувати та обробляти воду, поліпшувати її якість і таким чином забезпечити якомога кращі умови для ефективної роботи технологічного устаткування.

Схема виробничого водопостачання підприємства включає комплекс споруд, що забезпечують прийом води з водоймища (водозабір), подавання її споживачам у необхідній кількості з необхідним тиском (насосна і водопроводи), очищення, оброблення й охолодження води.

На підприємствах хімічної й нафтохімічної промисловості організовують різні системи оборотного водопостачання: з охолодженням води; з очищенням води; з очищенням і охолодженням води. Найчастіше застосовуються системи оборотного водопостачання з охолодженням води, які підрозділяються на замкнені, напівзамкнені і комбіновані.

У замкненій системі (рис. 2.4, а) охолодження технологічних продуктів здійснюється оборотною водою у закритих теплообмінних апаратах. Оборотна вода охолоджується повітрям у закритому оборотному радіаторі (радіаторною градирнею).

У напівзамкненій системі (рис. 2.4, б) охолодження продуктів відбувається також у закритих теплообмінниках, але охолодження води проводиться на градирні.

У деяких виробництвах за умовами технологічного процесу потрібна шесолена або зм'якшена вода.

У цьому випадку застосовують комбіновану систему (рис. 2.4, в), за допомогою якої знесолена або зм'якшена оборотна вода охолоджується на градирні.

Зниження температури оборотної води на градирні відбувається за її контакту з повітрям, що переміщується вентилятором. Теоре-

тично можливою межу охолодження води у градирні визначає температура мокрого термометра (°C), яка залежить від температур навколишнього середовища і його відносної вологості. Існують дієграми для визначення значення  $\tau$ . За температури навколишнього повітря  $t_{пов} = 30$  °C і відносної вологості  $\phi = 60$  % гранична температура охолодження становить  $t_{ов} = 24$  °C. На сучасних вентиляторних градирнях досягається перепад температур нагрітої і охолодженої води  $\Delta t = t_{пов} - t_{ов} = 6 - 7$  °C.

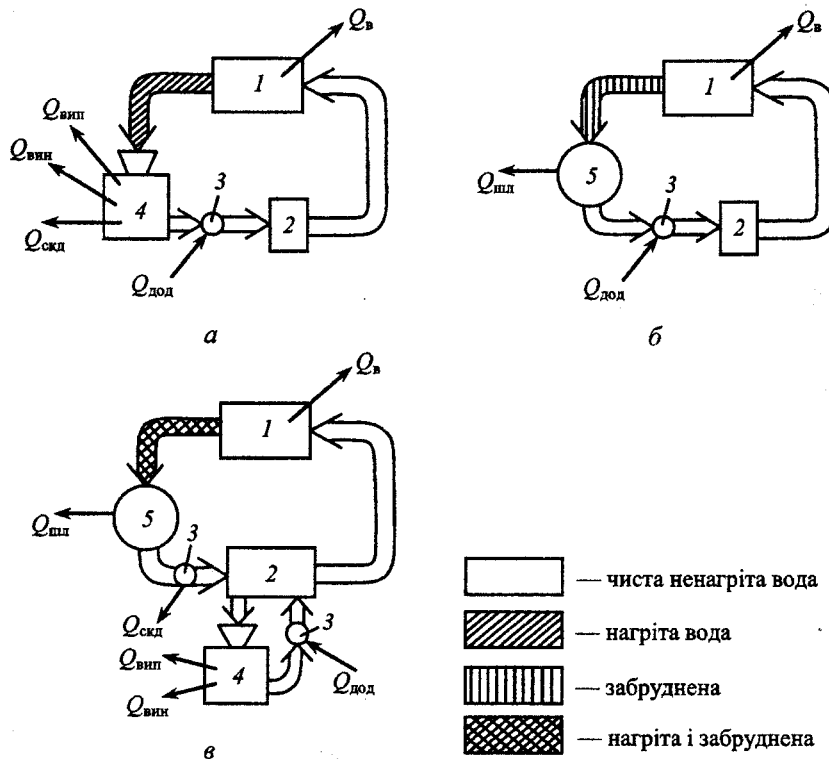


Рис. 2.4. Схеми оборотного водопостачання з охолодженням (а), очищенням (б), очищенням і охолодженням (в) оборотної води: 1 — підприємство; 2 — насосна станція; 3 — камера; 4 — градирня; 5 — очисні споруди; втрати води:  $Q_v$  — виробничі;  $Q_{вип}$  — на випаровування при охолодженні;  $Q_{вин}$  — на винесення з охолоджувача;  $Q_{скд}$  — на скидання із системи для освіження останньої (продування);  $Q_{шл}$  — на скидання зі шламом;  $Q_{дод}$  — кількість води, що додається в систему

У схемі оборотного водопостачання вода витрачається на випаровування у градирні, частина води виноситься з охолоджувальним повітрям у вигляді крапель і видаляється під час продування. Втрата води заповнюється додатковою (підживлювальною) водою  $V_{д.в.}$ , витрата якої в кубічних метрах за годину характеризується рівністю:

$$V_{д.в.} = V_1 + V_2 + V_3,$$

де  $V_1$  — втрата води на випаровування, м<sup>3</sup>/год;  $V_2$  — втрата води на розбризкування, м<sup>3</sup>/год;  $V_3$  — втрата води на продування, м<sup>3</sup>/год.

Втрату води на випаровування приблизно можна визначити за формулою:

$$V = k_1 \Delta t V_0,$$

де  $k_1$  — коефіцієнт, який для градирень береться залежно від температури повітря:

Температура повітря, °C	0	10	20	30	40;
Коефіцієнт	0,001	0,0012	0,0014	0,0015	0,0016

$\Delta t$  — різниця температур води, °C;  $V_{о.в.}$  — витрата оборотної води, м<sup>3</sup>/год.

Втрата води із системи внаслідок винесення бризків:  $V = k_2 V$ , де  $k_2$  — коефіцієнт втрати води, що становить для вентиляторних градирень 0,002–0,005.

Витрата води на продування системи залежить від продуктивності системи оборотного водопостачання, карбонатної твердості додаткової води, способу оброблення води і становить 1–3 % від витрати оборотної води.

Ефективність систем оборотного водопостачання можна визначити за допомогою двох основних показників:

– коефіцієнта використання оборотної води:

$$k_{о.в.} = \frac{V_{о.в.}}{V_{о.в.} + V_{д.в.}};$$

де  $V_{о.в.}$  — кількість оборотної води, м<sup>3</sup>/год;  $V_{д.в.}$  — кількість додаткової води, м<sup>3</sup>/год;  $V_{о.в.} + V_{д.в.}$  — загальна кількість води, що витрачається, м<sup>3</sup>/год.

– коефіцієнта використання додаткової (свіжої) води:

$$k = \frac{V_{д.в.} - V_{с.в.}}{V_{д.в.}},$$

де  $V_{с.в.}$  — кількість стічних вод (продування), що скидаються у водойми, м<sup>3</sup>/год.

На підприємствах хімічної промисловості у 2007 р. коефіцієнт використання оборотної води сягав значення  $k_{o,v} = 0,83$ , на сучасних нафтопереробних і нафтохімічних виробництвах  $k_{o,v} = 0,9 - 0,95$ .

Виходячи з існуючого технічного рівня технології можна оцінити максимально можливий коефіцієнт використання оборотної води. У хімічній промисловості, де близько 25 % води витрачається як розчинник і екстрагент, він відповідає значенню 0,9–0,92.

У хімічній промисловості навіть при повторному використанні води витрати свіжої води великі і становлять у середньому на 1 т продукції 50–130 м<sup>3</sup>, а у целюлозно-паперовій промисловості 150–500 м<sup>3</sup>. Звідси випливає одне з головних завдань хімічної технології — зниження норм споживання і відведення води через упровадження систем оборотного водопостачання і послідовного використання води, перехід виробництва на водозберігаючі (безстічні) технології.

## 2.5. Безстічні хімічні виробництва

До безстічних належать виробництва, в яких функціонують замкнені системи водопостачання без скидання стічних вод у водоймища і з коефіцієнтом використання свіжої води, який дорівнює одиниці.

Для створення замкнених систем водопостачання на хімічних підприємствах необхідно використовувати такі основні положення:

- водопостачання і каналізація підприємства розглядаються як єдина підсистема, що включає водопостачання, водовідведення і очищення стічних вод, що забезпечує їх повторне використання;

- основне джерело водопостачання — очищені стічні води, а свіжа вода використовується тільки для особливих цілей і заповнення втрат у локальних системах;

- очищення стічних вод зводиться до регенерації відпрацьованих технологічних розчинів і води в локальних системах технічного водопостачання з метою їх повторного використання у виробництві;

- методи регенерації технологічних розчинів і води забезпечують одночасне вилучення цінних компонентів та доведення відходів, що утворюються, до товарного продукту або до вторинної сировини за мінімальних матеріальних і енергетичних витрат.

За внутрішнього технологічного циклу вода вступає в безпосередній контакт з продуктами, що переробляються. Очищення циркулюючої води здійснюється на локальних очисних спорудах, які

входять до складу технологічних установок. На локальних установках очищуються стічні води, які без очищення не можуть бути наведені в системи повторного чи оборотного водопостачання або в загальні заводські очисні споруди. На цих установках, як правило, із стічних вод вилучаються цінні домішки з використанням регенераційних методів очищення: відстоювання, флотація, екстракція, ректифікація, дистиляція, адсорбція, іонний обмін, зворотний осмос та ін. У ряді випадків як локальні установки застосовується термічне знешкодження стічних вод.

Система всередині технологічного водообороту потребує додаткових капітальних експлуатаційних витрат. Проте ці витрати окупується за рахунок зниження загальних витрат на водопідготовку й вилучення цінних компонентів.

На рис. 2.5 наведена схема внутрішньотехнологічного водообороту в процесі промивання від каталізаторного пилу і охолодження контактного газу на установці дегідрування ізопентану. Подібні схеми організації циклу води характерні для виробництв, де використовуються скрубери<sup>1</sup> установки очищення газів.

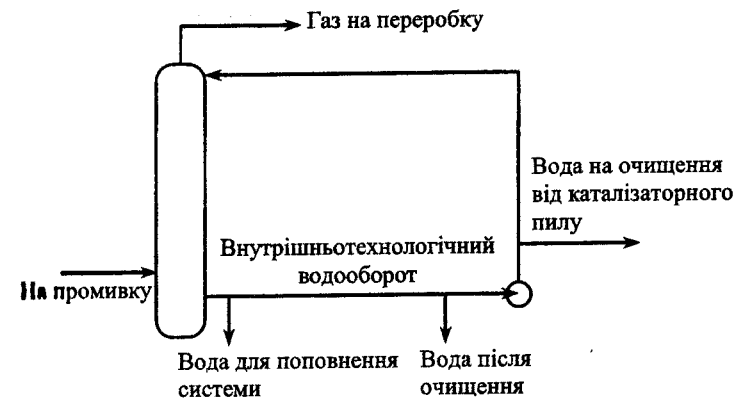


Рис. 2.5. Схема внутрішньотехнологічного водообороту

Принцип максимального використання оборотного водопостачання та оптимального застосування повітряного охолодження покладений в основу схем безстічних нафтопереробних заводів (рис. 2.6).

<sup>1</sup> Скрубер (англ. scrubber) — апарат для мокрої очистки й охолодження гарячих газів рідиннами.



Техніко-економічні показники  
нафтопереробного заводу\* (Росія)

Показники	НПЗ без стоків	НПЗ зі скиданням стічних вод
Втрата води на 1 т нафти, м <sup>3</sup>	0,13	0,26
Втрата стічних вод у водоймище на 1 т нафти, м <sup>3</sup>	—	0,30
Втрата оборотної води на 1 т нафти, м <sup>3</sup>	13,2	16,5
Питомі капіталовкладення на 1 т стічних вод, руб.	489	500
Вартість будівництва очисних споруд, млн руб.	9,3	17,4
Собівартість очищення 1 м <sup>3</sup> стічних вод, руб.	0,26	0,18

\*Ціни 2002 року.

Система повторного використання води всередині промислового комплексу суттєво скорочує водоспоживання і скидання стічних вод. Як приклад розглянемо безстічну систему водопостачання Первомайського промислового комплексу (Харківська область). Основне підприємство цього комплексу — хімічний комбінат, що має у своєму складі багатотоннажне виробництво хлору й каустичної соди, пластичних мас, хімічних засобів захисту рослин, низки продуктів органічного синтезу.

Комплексна схема водовикористання (рис. 2.7) включає локальні водооборотні цикли з необхідними локальними очисними установками для всіх великих виробництв; загальних споруд і установок, у яких стічні води залежно від вмісту забруднень, проходять відповідне очищення з метою повторного їх використання у виробництві, а відходи, що утворюються, переробляються на товарну продукцію.

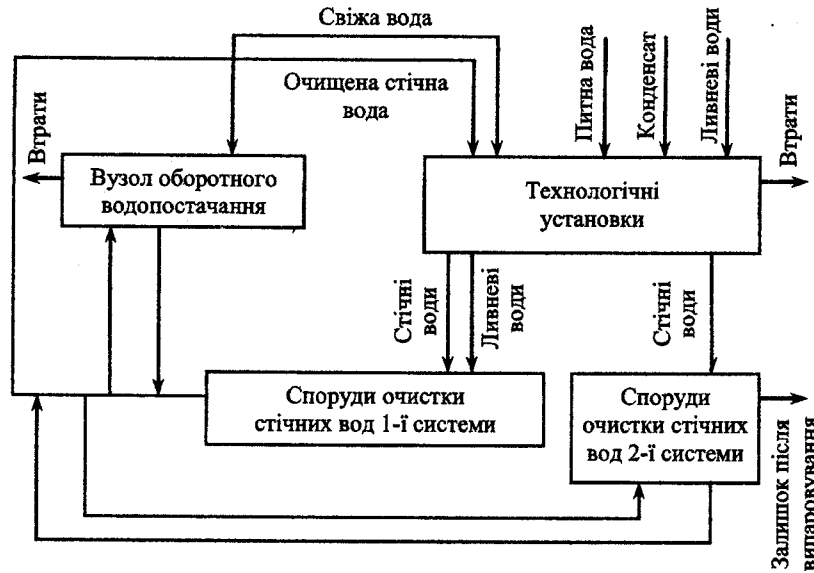


Рис. 2.6. Структурна схема використання води на нафтопереробному заводі без скидання стічних вод у водоймище

На цих заводах очищення нафтопродуктів від сірчистих сполук здійснюється регенованими реагентами. Сірчисто-лужні стічні води після знешкодження на установці карбонізації подаються спільно з стоками ЕЛЗУ (установка, що електрознесолює) на термічне знесолення. Одержаний при знесоленні водний концентрат направляють у водооборотний цикл. Із залишку випаровування виділяється гранульований технічний хлорид натрію (NaCl — 80%), який використовується для регенерації натрій-катионітових фільтрів.

Постійний сольовий склад води в системі оборотного водопостачання підтримується способом відведення частини води на установці термічного знесолення і повернення в систему знесоленої води.

Упровадження безстічних схем на нафтопереробних заводах знижує питомі капіталовкладення на 1 м<sup>3</sup> стічних вод і вартість будівництва очисних споруд у 1,5–2 рази й запобігає забрудненню водоймищ (табл. 2.3).

Собівартість очищення 1 м<sup>3</sup> стоків незначна за рахунок експлуатаційних витрат на термічне знесолення, термічне перероблення нафтошламів і карбонізацію сірчисто-лужних стічних вод.

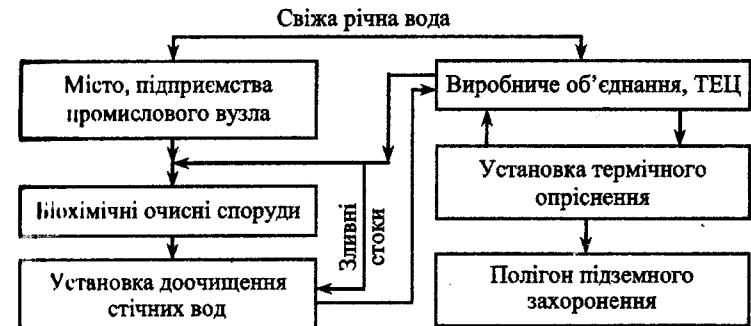


Рис. 2.7. Комплексна схема та баланс водоспоживання Первомайського промислового комплексу (Україна)

Ефективність використання води в промисловому комплексі виробництва фосфору ілюструється наведеними нижче показниками (табл. 2.4).

Таблиця 2

Техніко-економічні показники виробництва фосфору

Витрата води	Безстічна схема	Загальна схема
Загальний водооборот, тис. м <sup>3</sup> /доб	688	688
Витрата свіжої річкової води, м <sup>3</sup> /доб, зокрема на хімічному комбінаті, м <sup>3</sup> /доб	30 4,5	176 150
Скидання стічних вод у річку, тис. м <sup>3</sup> /доб	—	139,3
Повернення стічних вод у виробництво, %	95,7	71,5

### 3. ЕНЕРГЕТИЧНА БАЗА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

#### 3.1. Види енергії

Сучасна хімічна промисловість є одним з найбільших споживачів палива й електроенергії: вона широко використовує теплову, електричну й механічну енергію. Структура споживання енергії характеризується такими даними: тепла — 48 %, електрична — 44, паливо прямого використання — 8 %.

Теплові процеси витрачають теплоту різних температурних потенціалів. За видами використовуваної теплової енергії вони поділяються на високо-, середньо-, низькотемпературні та криогенні процеси.

Високотемпературні процеси (> 500 °C) використовують здебільшого для зміни фізико-хімічних властивостей сировини або напівфабрикатів за допомогою їх випалення, а також для інтенсифікації хімічних реакцій. Цю енергію одержують за рахунок спалювання різних видів палива (вугілля і продуктів його перероблення — коксу, доменного і коксового газу, рідкого палива і природного газу) безпосередньо у технологічних апаратах.

Середньотемпературні (150–500 °C) і низькотемпературні (100–150 °C) процеси використовують тоді, коли необхідні фізико-хімічні зміни властивостей оброблюваних матеріалів, для здійснення яких потрібні підвищені температури й тиск. Це термічний піроліз і крескінг, випарка, дистиляція, конверсія, сушіння і підігрівання у хімічній, нафтопереробній промисловості й ряду інших галузей: очищення і сортування оброблюваних матеріалів (мокре збагачення залізняку, промивання матеріалів у хімічній, целюлозно-паперовій, легкій промисловості та ін.). Низькопотенціальну енергію використовують також для створення комфортних умов праці й побуту в приміщеннях виробничого та невиробничого призначення, побутового й комунального гарячого водопостачання, опалювання, вентиляції, кондиціонування повітря.

Основними енергоносіями, що забезпечують тепловою енергією середньо- й низькотемпературні процеси, є пара і гаряча вода. У перспективі їх частка у складі енергоносіїв досягає 80–85 % споживання теплової енергії середнього й низького потенціалу. Більше 80 % теплової енергії, що споживається хімічною промисловістю, витрачається на технологічні потреби.

Перебіг криогенних процесів відбувається за температури нижче  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  (зріджування і твердіння газів) і використовують для здійснення процесів криохімічної технології (процеси криокристалізації, криоекстрагування, криоздрібнення і криозагартування, а також комбінування впливу низьких температур з іншими фізичними діями).

Електрична енергія застосовується для проведення електрохімічних (електроліз розчинів і розплавів) та електротермічних (нагрівання, плавлення, сублімація, синтези за високих температур тощо) процесів. У хімічній промисловості застосовують також процеси, пов'язані з електромагнітними (в дугових та індукційних печах, відділення магнітопроникних речовин від непроникних тощо) та електростатичними явищами (електроосадження пилу і туманів, електрокрекінг та ін.). Електронно-іонні і фотоелектричні явища застосовують для контролю процесів, телекерування ними, сигналізації; автоматизація хіміко-технологічних процесів потребує широкого використання електроніки. Електрична енергія використовується також для освітлення й виробництва механічної енергії.

Механічна енергія потрібна переважно для фізичних операцій дроблення, подрібнення, змішання, центрифугування, роботи насосів, компресорів і вентиляторів, а також для різних допоміжних операцій (транспортування вантажів тощо).

З масових видів продукції хімічної промисловості найбільш енергоємними є аміак, пластмаси й синтетичні смоли, метанол, калієва устична сода, кальцинована сода, штучні волокна, карбід кальцію, жовтий фосфор, сульфатна кислота, синтетичний каучук тощо. У виробництві їх витрачається до 55 % електро- і теплоенергії і 95 % палива.

На витрати енергоресурсів впливає правильний вибір сировини й методів її підготовки. Так, при одержанні аміаку на основі газифікації буровугільного напівкоксу питома витрата енергії становила  $1780\text{ кВт} \cdot \text{год/т}$  азоту; з переходом на газифікацію важких нафтових залишків він знизився до  $1310\text{ кВт} \cdot \text{год/т}$  азоту. На новітні енерготехнологічних установках, що використовують як сировину

природний газ, що конвертує з водяною парою, питома витрата енергії може бути доведена до  $60\text{ кВт} \cdot \text{год/т}$ . Ретельно підготовлена сировина (за хімічним й агрегатним складом, вмістом домішок), за правило, забезпечує зниження енерговитрат на процес у цілому.

У хімічній промисловості проводиться послідовна робота з розширення масштабів застосування прогресивних технологічних процесів, пошуку новітніх технічних рішень, що дають можливість економити паливно-енергетичні ресурси.

### 3.2. Класифікація паливно-енергетичних ресурсів

Основними видами енергетичних ресурсів у сучасних умовах є горючі копалини (вугілля, нафта, природний газ, торф, сланці) та продукти їх переробки; енергія води (гідроенергія); біомаса (деревина й інша рослинна сировина); атомна енергія. Частково використовується енергія вітру, а також морських припливів і відпливів.

Світові запаси основних видів палива оцінюються у  $12\,800$  млрд т умовного палива (у. п.). З цієї кількості близько  $11\,200$  млрд т становлять ресурси вугілля,  $740$  млрд т — нафти і  $630$  млрд т — природного газу.

Енергетичні ресурси ділять на паливні (вугілля, нафта, природний газ, сланці, бітумінозні піски, торф, біомаса) і непаливні (гідроенергія, енергія вітру, промениста енергія Сонця, глибинна теплота Землі та ін.), поновлювані і непоновлювані, первинні і вторинні.

Усі поновлювані енергетичні ресурси є похідними від енергії Сонця, але для зручності класифіковані за такими категоріями: сонячна енергія (пряма радіація); гідроенергетичні ресурси (випарно-конденсаційний цикл); енергія вітру і хвиль; біомаса (рослинного і тваринного походження). До практично невичерпних належать геотермальні і термоядерні енергетичні ресурси. У геотермальні ресурси включена глибинна теплота Землі, яка може бути використана як для тепlopостачання, так і для вироблення електроенергії. Термоядерні ресурси (реакції синтезу) вимірюються тепловим еквівалентом перетворення дейтерію, який містить морська вода, та літію, який містить земна кора.

До непоновлюваних енергетичних ресурсів належать ті запаси, які в міру їх видобування незворотно зменшуються. До них належать вугілля, сланці, нафта, бітумінозні піски і природний газ. Усі інші види енергоресурсів належать до первинних.

Вторинними енергетичними ресурсами (ВЕР) називають енергетичний потенціал продукції, відходів, побічних і проміжних продуктів, що утворюються у технологічних агрегатах, який не використовується у самому агрегаті, але може бути частково або повністю використаний для енергопостачання інших агрегатів. Так вторинними енергоресурсами виробництва аміаку, найбільш енергоємного в хімічній промисловості, є рідкі вуглеводні, танкові та продувні гази, фізична теплота димних газів трубчастих печей і водяних підігрівників природного газу, фізична теплота конвертованих газів і фізична теплота синтез-газу.

Рідкі вуглеводні містять у своєму складі пентан і важкі вуглеводні. Цей вид горючих ВЕР утворюється під час сепарації природного газу перед його надходженням на конверсію і зазвичай виділяється в мережу підприємства для спалювання.

Аміак, що сконденсувався, містить у собі розчинені гази, які виділяються з нього під час дроселювання. Вони виводяться зі складника рідкого аміаку й називаються танковими. Основними складовими цих газів є водень, метан, азот і аміак, який звичайно уловлюється у спеціальних пристроях. Танкові гази після виділення аміаку використовують разом із продувними газами як котельно-пічне паливо. Продувні гази є частиною циркуляційного газу, що «виділяється» із системи для підтримки в агрегаті вмісту інертних домішок на певному рівні.

Димні гази утворюються у трубчастих печах конверсії природного газу й у водяних підігрівниках природного газу, що надходять на сіркоочищення перед конверсією. Теплота димних газів може бути використана для підігрівання природного газу, парової суміші та повітря, що надходить на конверсію, і для перегрівання водяної пари, яка виробляється в котлі-утилізаторі, що служить для охолодження конвертованого газу.

Фізична теплота конвертованого газу використовується для вироблення пари в котлі-утилізаторі. З цієї ж метою використовується і фізична теплота синтез-газу, яка, крім того, служить і для підігрівання холодної азотоводневої суміші, що надходить у колону синтезу.

Раціональне використання ВЕР є одним з найбільших резервів економії палива в промисловості, що сприяє зниженню паливо-енергоємності промислової продукції.

Найбільші теплові вторинні ресурси мають у своєму розпорядженні підприємства хімічної, нафтопереробної та нафтохімічної про-

мисловості, чорної й кольорової металургії, промисловості будівельних матеріалів, газової промисловості, важкого машинобудування та деяких інших галузей народного господарства.

Вторинні енергетичні ресурси можуть використовуватися безпосередньо без зміни виду енергоносія для задоволення потреби в паливі чи теплоті або зі зміною енергоносія через вироблення теплоти, електроенергії, холоду чи механічної роботи в утилізаційних установках.

Паливо називають енергетичним, якщо його використовують для одержання електричної і теплової енергії на електростанціях, у районних і промислових котельнях. Паливо, яке безпосередньо використовується у різних агрегатах і установках, зокрема у промислових печах і для коксування, називають технологічним.

Залежно від агрегатного стану паливо підрозділяють на тверде, рідке й газоподібне. До твердих палив належить буря і кам'яне вугілля, антрацити, торф, сланці і дрова, а також продукти їх переробки: кокс, напівкокс, брикети торф'яні й вугільні, термоантрацит, деревне вугілля; до рідких — нафта, газовий конденсат і продукти їх перероблення: бензин, гас, дизельне паливо, мазут, смоли тощо; до газоподібних — природний, нафтопромисловий (попутний) і шахтний гази, а також зріджений нафтозаводський, коксовий, напівкоксний, генераторний, водяний, доменний і вагранковий гази, водень і гази процесів бродиння.

### 3.3. Раціональне використання енергії. Хімічна енерготехнологія

Енергозбереження у хімічній промисловості полягає в удосконаленні технології з можливо повнішим використанням первинних і утилізацією вторинних енергетичних ресурсів. Використання вторинних енергетичних ресурсів (ВЕР) — важливе завдання хімічної технології. Хімічна і нафтопереробна промисловість, металургія, виробництво будівельних матеріалів мають великі ВЕР, оскільки в них перетворюється значна частка первинних енергоресурсів. Найпоширеніша утилізація теплових ВЕР — теплота газів, що надходять, і технологічних, або продуктів хімічних реакцій (а також холоду, що виробляється у холодильних установках).

Теплові ВЕР застосовують передусім для попереднього нагрівання реагентів, що надходять у реактор. Теплообмін між продук-

тами реакції і вихідними реагентами, а також між проміжними продуктами проводять у різного виду теплообмінниках — рекуператорах теплоти (рис. 3.1).

Для утилізації теплоти газів, що відходять, димних газів високо температурних процесів (коксування, виробництво сталі та ін.) застосовують регенератори (рис. 3.2) — камери, заповнені насадкою вогнетривкої цегли; насадку періодично нагрівають, пропускаючи через неї гарячі газы, а потім за рахунок теплоти насадки нагрівають холодні вихідні реагенти — повітря або газ. Кілька регенераторів, що працюють паралельно, забезпечують безперервність процесу.

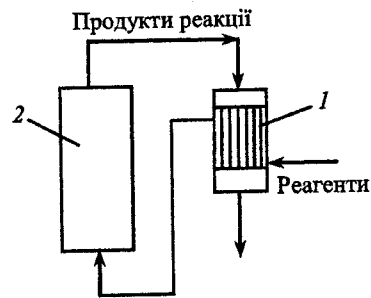


Рис. 3.1. Принцип рекуперації теплоти продуктів реакції або газів, що відходять: 1 — теплообмінник; 2 — реакційний апарат

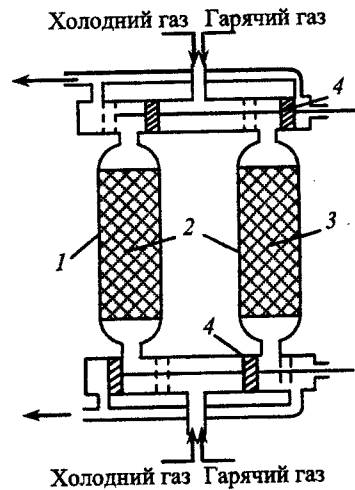


Рис. 3.2. Принцип роботи регенераторів: 1, 3 — регенератори; 2 — насадка регенератора; 4 — заслінка

Теплота хімічних реакцій широко використовується у котлах утилізаторах і економайзерах. Котли-утилізатори (рис. 3.3), що використовують теплоту димних і технологічних газів, встановлюють для вироблення водяної пари різних параметрів.

У водяних економайзерах і повітрянагрівниках теплота димних газів використовується для підігрівання живильної води котлів повітряного дуття.

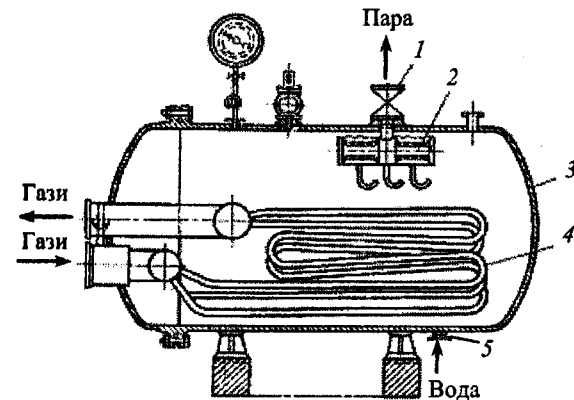


Рис. 3.3. Котел утилізатор: 1 — вентиль; 2 — вологовідокремлювач; 3 — корпус; 4 — труби; 5 — штуцер

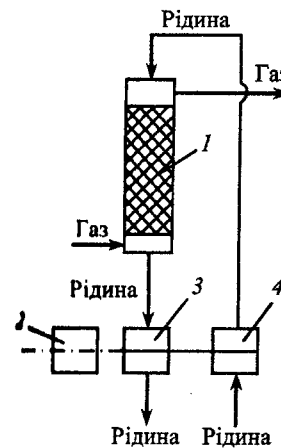


Рис. 3.4. Схема агрегата: 1 — реактор; 2 — електродвигун; 3 — турбіна; 4 — насос

Крім теплових ВЕР у хімічних виробництвах утилізують енергію стиснених газів у системах, що працюють за високих тисків. На рис. 3.4 наведена схема агрегата електродвигун — насос — турбіна для системи Р — Г. Стиснений газ, що надходить у реактор знизу, взаємодіє з рідиною, яка подається зверху.

Рідину під тиском на виході з реактора подають на робоче колесо турбіни, розміщену на одному валу з багатоступінчастим насосом і електродвигуном. Турбіна обертає робоче колесо насоса, який перекачує рідину на зрошення реактора. Втрати енергії в системі компенсуються за рахунок електродвигуна.

Аналогічні схеми застосовуються для використання енергії стиснених газів, що відходять з реактора.

Для хімічних виробництв великі можливості енергопостачання знаходять у вдосконаленні технологічних процесів — відшукуванні найраціональніших видів сировини і методів її підготовки, ком-

плексному використанні сировини, застосуванні найактивніших каталізаторів, організації енерготехнологічних установок і систем застосуванні енергозберігаючого устаткування.

Правильний вибір сировини й методи її підготовки впливають на витрати енергії. Застосування активніших каталізаторів, що мають високу селективність і стійкість, впливає на енерговитрати підвищення активності каталізатора дає можливість вести процес менш жорстких умовах, за нижчих температур і тиску, тобто менших енерговитрат. Підвищення стабільності каталізатора збільшує тривалість його робочого пробігу без регенерації, тобто знижує експлуатаційні витрати, зокрема витрату енергії.

У виробництві ароматичних вуглеводнів використання нових активніших і стійкіших каталізаторів знизило витрати енергії за кожен тону продукту на 0,26 т умовного палива, а в каталітичному риформінгу підвищення активності каталізатора на 1 % дає зменшення енерговитрат на 2,9 %.

Найважливішим напрямом раціонального використання енергії в хімічній промисловості та її суміжних галузях є організація енерготехнологічних систем — агрегатів, установок, крупних виробництв, у яких повністю використовується теплота хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів. Найефективніше комбінування великотоннажних установок і виробництв, у яких енергоспоживаючі пристрої поєднуються з тими, що виділяють енергію. Характерними прикладами енерготехнологічних систем у хімічній промисловості можуть бути сучасні високопродуктивні системи синтезу аміаку, виробництва розведеної нітратної кислоти, карбаміду, метанолу. У цих системах низько- й високопотенційна теплота димних і технологічних газів утилізувалася з максимальною повнотою, зокрема за передаванням виробленої пари іншим споживачам.

Енерготехнологічні системи розробляються і запроваджуються на основі комплексного використання палива, зокрема на основі глибокої технологічної переробки низькосортного вугілля.

Одним із найдієвіших засобів підвищення ефективності споживання палива у народному господарстві є перехід до комплексного використання енергії. Використання палива, до вилучення всієї цінної його складової з обов'язковим комбінуванням енергетичного процесу спалювання частини палива для виробництва енергії, що несе різного роду технологічними процесами.

Комбінування енергетичного й різних технологічних процесів дає змогу інтенсифікувати всі основні процеси, включені в енергетичну

схему, значно підвищити коефіцієнт використання палива, його високого температурного потенціалу, а також з максимальною ефективністю і високим енергетичним коефіцієнтом корисної дії (ККД) використовувати як органічну, так і мінеральну (вільну) складову палива.

Енерготехнологічне комбінування і комплексні методи використання палива обумовлюють ефективніше тепловикористання у великотоннажних і енергоємних технологічних процесах хімічної й нафтохімічної промисловості, промисловості будівельних матеріалів, чорної та кольорової металургії і за своїм значенням набувають широкого міжгалузевого значення.

У світі велика увага приділяється створенню високоефективних енерготехнологічних установок.

Енерготехнологічними установками називають комплекси енергетичних і технологічних агрегатів, що тісно зв'язані між собою і складаються з енергоблока, блока термічної переробки палива, блоку розділення і очищення одержуваних продуктів. У таких установках разом з процесами суто енергетичними (повне спалювання очищених від шкідливих домішок горючого газу й напівкоксу, перетворення теплоти на роботу) здійснюються і процеси технологічні (газифікація, піроліз або коксування палива).

Основним призначенням енерготехнологічних установок є максимальне ефективне комплексне використання палива як джерела одержання теплової й електричної енергії та сировини для хімічної і нафтохімічної промисловості, металургії й інших галузей народного господарства з одночасним запобіганням забрудненню навколишнього природного середовища.

За видом палива, що використовується як джерело для виробництва теплової й електричної енергії, енерготехнологічні установи ділять на два типи: енерготехнологічні установки на органічному паливі (тверде, рідке, газоподібне) й атомні енерготехнологічні установки, в яких органічне паливо використовується лише як сировина для виробництва хімічної продукції.

Вироблення теплової енергії для термічної переробки палива, а також теплової й електричної енергії для енергопостачання здійснюється на ядерному пальному. У свою чергу, атомні енерготехнологічні установки підрозділяють на установки, що споживають ядерне паливо, і установки, що виробляють додаткове ядерне паливо, наприклад плутоній та інші продукти ділення.

До технологічних установок належать комплекси, в яких додані технологічні процеси переробки палива радикально впливають на показники і схему виробництва теплової й електричної енергії, енергетичні процеси суттєво змінюють технологічні показники основної продукції.

Розроблення ефективних методів комплексного використання палива нерозривно пов'язане з розвитком енерготехнології.

Енерготехнологія — розділ науки, що ґрунтується на глибоких дослідженнях кінетики й механізму відповідних хімічних реакцій, вивченні фізичних процесів перенесення теплоти й речовини в фазових перетвореннях у реагуючих системах і на дослідженні якісних фізико-хімічних, а також економічних характеристик вихідного палива.

Енерготехнологія має два головні практичні напрями.

Першим є дослідження шляхів підвищення ефективності використання органічної та мінеральної частин палив, що використовуються на електростанціях і в промисловій енергетиці. Другим — створення інтенсивних хіміко-енерготехнологічних методів виробництва важливих видів промислової продукції (хімічна сировина, будівельні матеріали тощо) з використанням дешевого енергетичного палива, зниженні їх питомої витрати, а також з використанням теплоти хімічних реакцій.

Основною енерготехнологічною системою підвищення ефективності використання складових палива (перший напрям енерготехнології) є так звана проста схема, згідно з якою паливо перед спалюванням у котельній топці зазнає за певних умов термічної переробки з одержанням висококалорійного газу й цінних рідких продуктів. Проста схема застосовується з використанням більшості твердих, рідких і газоподібних видів палива, проте її призначення залежить від конкретних умов. Енерготехнологічні схеми використання різного палива наведені нижче (рис. 3.5, 3.6, 3.7).

Такі прості схеми служать для одержання рідких смол і газів, висококалорійного газу, що містить цінні види хімічної сировини; висококалорійного газу, який містить компоненти так званого скрапленого газу й ненасичені вуглеводні (олефіни) — етилен, пропілен, бутилен, рідкісних і розсіяних елементів — германію, вольфрам, уран, молибден, торію, ванадію, титану та ін.; цементного клінкеру, інших будівельних матеріалів, скажімо, шлакової лому, шлаковий тощо.

Енерготехнологічні схеми використання природного газу передбачають його глибоку переробку з одержанням газової сірки, етану, гелію та інших цінних компонентів.

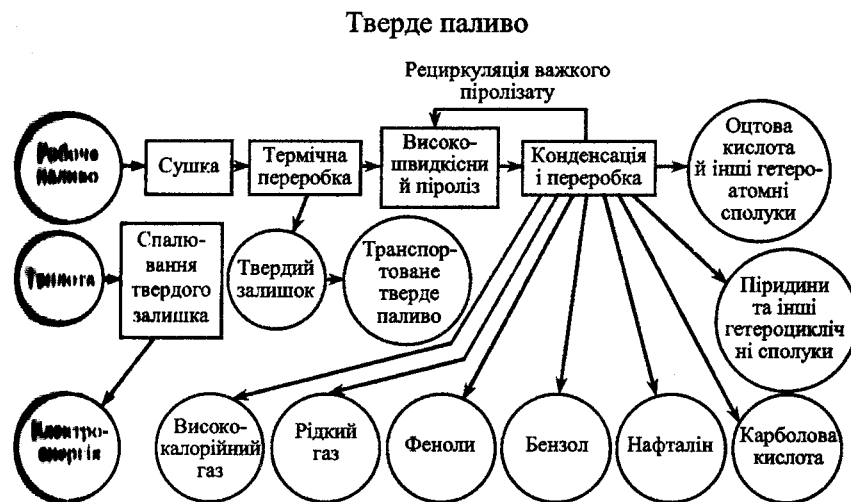


Рис. 3.5. Енерготехнологічна схема використання твердого палива

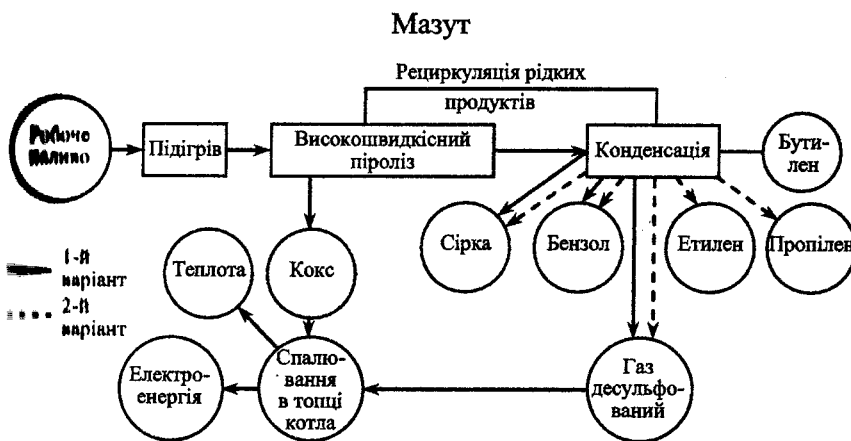


Рис. 3.6. Енерготехнологічна схема використання мазуту

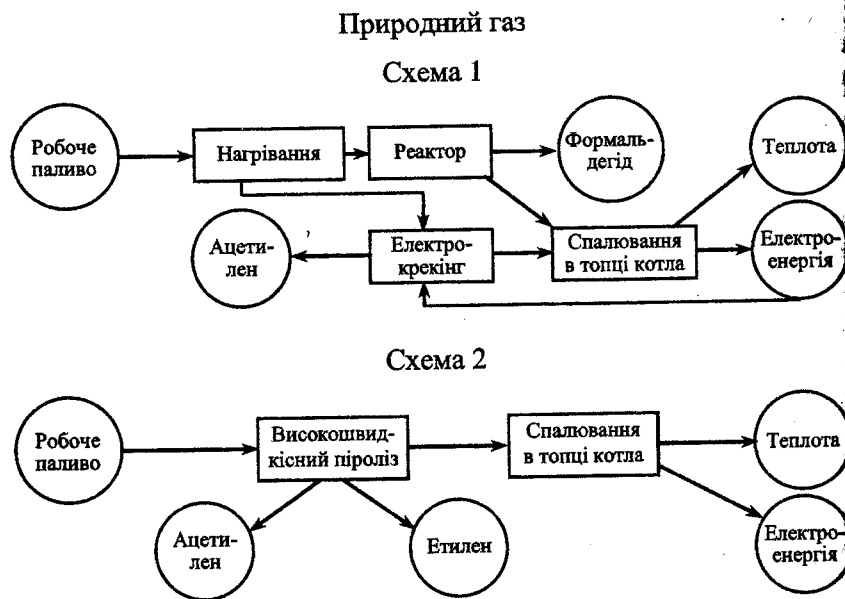


Рис. 3.7. Енерготехнологічні схеми використання природного газу

Поєднання енергетики й технології дає можливість значно по-ліпшити якість продукту, підвищити продуктивність енерготехнологічних агрегатів. У сучасній хімічній технології принципового значення має створення енерготехнологічних процесів і схем, яких використовувалася б енергія, одержувана за рахунок теплот хімічних реакцій.

Найефективніші енерготехнологічні системи в хімічній промисловості — це схеми великотоннажного виробництва аміаку, розведеної нітратної кислоти та карбаміду. У результаті використання цих схем у виробництві аміаку питомі витрати електроенергії знизилися майже у вісім разів (з 6840 до 900 МДж/кг); в установках виробництва карбаміду на 40 % знизилася витрата сторонньої пари, на 35–40 % скоротилися питомі капітальні вкладення, на 10 % зменшилася собівартість продукції; у виробництві розведеної нітратної кислоти у декілька разів скоротилася витрата електроенергії, а також виробляється більше теплоенергії, яка може бути передана іншим споживачам.

Принцип створення енерготехнологічних схем розглянемо на прикладі синтезу аміаку. Щоб наглядніше показати, чим відрізняється енерготехнологічне виробництво від звичайного, наведемо спочатку функціональну схему процесу синтезу аміаку (рис. 3.8). На ній показані лише основні етапи хімічного перетворення вихідної сировини і не зображені вузли, що дають змогу створити енерготехнологічне виробництво.

Перший етап перетворення сировини — парова конверсія металу в трубчастій печі за високої температури (800 °С). Другий — пароповітряна конверсія метану киснем повітря у шахтному конверторі — також здійснюється за високої температури (1000 °С).

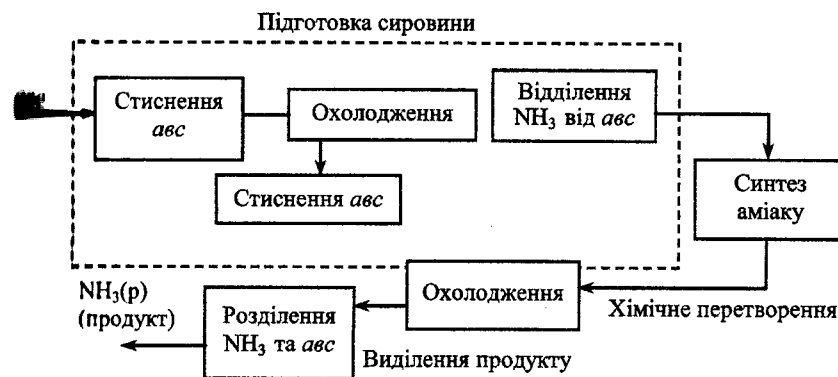


Рис. 3.8. Функціональна схема синтезу аміаку

Третій етап — парова конверсія оксиду вуглецю(II) за температури близько 450 °С. Одержана азотоводнева суміш очищається від домішок в абсорбері водним розчином моноетаноламіну (процес відбувається під тиском 2,6 МПа), стискується у компресорі й подається у контактний апарат (колону) для синтезу  $\text{NH}_3$  (температура синтезу 400–500 °С).

Потік реагентів, що відходять з колони синтезу, охолоджується в холодильнику, продукт (аміак) відділяється, а азотоводнева суміш повертається на повторне перетворення в колону синтезу.

На рис. 3.9 наведена енерготехнологічна схема виробництва аміаку.



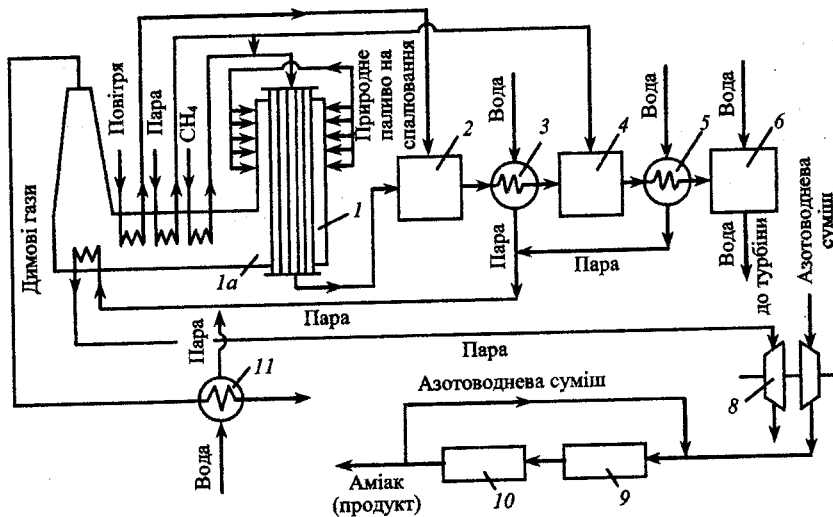


Рис. 3.9. Енерготехнологічна схема синтезу аміаку:  
 1 — трубчастий конвертор метану; 1а — конвекційна камера трубчастого конвертора; 2 — шахтний конвертор метану; 3, 5, 11 — котли-утилізатори; 4 — конвертор оксиду вуглецю(II); 6 — абсорбер; 7 — компресор; 8 — парова турбіна; 9 — колона синтезу; 10 — теплообмінник

Парова конверсія метану здійснюється в трубчастому конверторі метану 1 за високої температури. Для її забезпечення труби конвертора обігріваються спалюванням природного газу. Димні гази, що відходять, мають високу температуру, і їх теплоту використовують. Трубчастий конвертор 1 забезпечується конвекційною камерою 1а, проходячи через яку гарячі димні гази підігрівають природний газ, що надходить на парову конверсію в конвертор, повітря, що надходить на пароповітряну конверсію в конвертор 2; пару, що надходить на парову конверсію метану (конвертор 1), та оксид вуглецю(II) (конвертор 4). Щоб видалити частину теплоти, ще гарячі димні гази надходять у котел-утилізатор 11 для одержання пари.

Реагенти, що відходять з реакторів пароповітряної конверсії метану 2 і парової конверсії оксиду вуглецю(II) 4, також мають високу температуру. Щоб використовувати теплоту їх потоків, гарячі продукти процесу після конверсії метану і CO направляють у генератори пари (котли-утилізатори) 3 і 5, де одержується насичена водяна пара.

Потім вона перегрівається у конвекційній камері трубчастого конвертора 1 і може бути направлена в одну з парових турбін, як це показано на рис. 3.7. Пара подається в парову турбіну 8, встановлену на одному валу з турбокомпресором 7, що стискає азотоводневу суміш, яка надходить у колону синтезу аміаку. Цим зменшується витрата енергії на стиснення азотоводневої суміші.

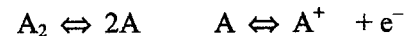
Приклад регенерації механічної енергії — вузол очищення азотоводневої суміші від оксиду вуглецю(IV). Очищення проводиться в абсорбтері 6 під тиском 2,6 МПа водою. Рідина, що відходить з абсорбтера під тиском подається у водяну турбіну, розміщену на одному валу з насосом, який подає воду в абсорбер.

Розвиток хімічної промисловості супроводжується не тільки кількісним зростанням енергоспоживання, а й його якісною зміною. Це виражається в усе інтенсивнішому впровадженні в хімічне виробництво такого нового виду енергії і дії на систему, як плазмохімічна, ультразвукова, фото- і радіаційна дія, дія низьковольтного електричного розряду та лазерного випромінювання. Такі ефектні дії сприяють активації молекул реакційної системи, виникненню в ній збуджених частинок і ініціації хімічного, зокрема з високою селективністю процесу. Ця сфера явищ становить нову галузь хімії — хімію високих енергій (ХВЕ), яка вивчає склад, властивості й хімічні перетворення в системах, що містять збуджувальні частинки.

### 3.4. Нові види енергії в хімічній промисловості

Серед подібних процесів особливо перспективними й універсальними є плазмохімічні процеси, тобто хімічні перетворення, що відбуваються у плазмі. Плазмою називається частково або повністю іонізований газ, який містить молекули, атоми, іони й електрони:

Розрізняють низькотемпературну плазму з температурою  $10^3-10^4$  К і високотемпературну з температурою  $10^6-10^8$  К. У хімічній технології для одержання різних продуктів застосовується низькотемпературна плазма, промислові методи одержання якої розроблені. Низькотемпературна плазма використовується в установках типу ПЛОКАМАГ.



62

Сьогодні досліджено більше 70 технологічних плазмових процесів, частина яких запроваджена в промисловість. До них належать:

- синтез ендотермічних тугоплавких сполук (карбіди урану, танталу, нітриди титану, алюмінію, вольфраму);
- відновлення металів з їх оксидів і солей (залізо, алюміній, вольфрам, нікель, тантал);
- окиснення різних речовин (азот, хлороводень, оксид вуглецю(II), метан);
- піроліз природного газу, нафтопродуктів;
- одностадійний синтез сполук з простих речовин (аміак, ціанідний водень, гідразин);
- синтез сполук, що утворюються лише в умовах плазмохімічної дії (озон, дифторид кріптону, оксид сірки(II), оксид силіцію(IV)).

У промислових масштабах плазмохімічні процеси застосовуються для виробництва ацетилену і водню з природного газу, ацетилену, етилену і водню з нафтопродуктів, синтез-газу у виробництві вінілхлориду, оксиду титану(IV) та ін. Для проведення плазмохімічних процесів використовуються плазмові реактори різної конструкції. На рис. 3.10 наведений реактор прямотечійного типу, що складається з чотирьох основних вузлів: плазмотрону 1, де під впливом електричної дуги або струмів високої частоти утворюється плазма, реактора 2, в який уводиться плазма, де утворилася, і надходять реагенти, гартівного пристрою 3, що забезпечує швидке охолодження (гартування) реакційної суміші і вузла уловлювання продуктів реакції 4.

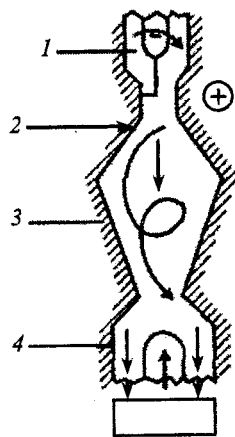
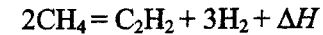


Рис. 3.10. Плазмовий реактор: 1 — плазмотрон; 2 — реактор; 3 — гартівний пристрій; 4 — вузол уловлювання

Для плазмохімічних реакторів характерний надто малий час реакції, що становить від  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  секунди. Це визначає дуже малі розміри реактора. Плазмохімічними процесами легко керувати, вони оптимізуються і піддаються моделюванню. Витрати енергії на проведення не перевищують витрат енергії на традиційні процеси

Характерний приклад плазмохімічного процесу — виробництво ацетилену піролізом метану.

Для реакції:



$\Delta H = 376$  кДж.

Висока енергія активації потребує високих температур процесу. Термодинамічно реакція ймовірна температури вище  $1250^\circ\text{C}$ , за якої енергія Гіббса має від'ємне значення:

$$\Delta G = 96,8 - 0,0647T.$$

У плазмохімічному процесі одержання ацетилену за цією схемою як плазма використовується аргон або водень, а загартування продуктів реакції здійснюється уприскуванням води. Ступінь конверсії метану сягає 0,7, а плазмовий реактор діаметром 0,15 м, висотою 0,65 м та об'ємом  $0,05 \text{ м}^3$  має продуктивність 25 000 т ацетилену за рік. За енергоємністю плазмохімічний метод ( $14,0 \text{ кВт} \cdot \text{год/кг}$ ) можна порівняти з карбідним методом ( $15,5 \text{ кВт} \cdot \text{год/кг}$ ), але поступається методам електрокрекінгу і термоокиснювального піролізу.



## 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

### 4.1. Класифікація промислових забруднень біосфери

Забруднення біосфери — комплекс різних дій суспільства на біосферу, що призводить до збільшення рівня вмісту шкідливих речовин у біосфері, появи нових хімічних сполук, частинок і чужорідних предметів, надмірного підвищення температури, шуму, радіоактивності тощо.

Джерела забруднення сучасного підприємства залежно від ситуації виникнення ділять на експлуатаційні й аварійні. Експлуатаційні забруднення, у свою чергу, включають три великі групи.

Перша група об'єднує джерела забруднень, які виникають внаслідок недосконалості технології. Так, на нафтопереробному підприємстві перша група джерел забруднення повітря пов'язана з процесами каталітичного крекінгу (випалювання коксу), виробництва елементної сірки (допалювання залишкового сірководню), виробництва бітуму (допалювання абгазів кубів окиснювачів), виробництва синтетичних жирних кислот (допалювання газів омилення). Основними джерелами забруднення води технологічними відходами є електрознесення нафти (вода з високим вмістом солей і нафти); процеси лужного і сульфатнокислотного очищення нафтопродуктів — сірчисто-лужні стоки; перегонка з водяною парою (стоки з вмістом нафтопродуктів); процеси алкілування (кислі стоки); селективне очищення оливок та ін.

Другою групою джерел забруднення є устаткування основних технологічних цехів і допоміжних виробництв. Ця забруднювальна дія устаткування не залежить від технології процесу, а є результатом недоліків конструкції і специфіки функціонування устаткування. До складу другої групи джерел забруднення входять: печі технологічних установок, барометричні конденсатори, резервуари зберігання нафти і нафтопродуктів, градирні, нафтовловлювачі, ставки

відстійники, шламосховища, насоси і компресори, обладнання факелів, зливоналивні естакади, сушильні печі каталізаторних фабрик, система циркуляції каталізатора на установках каталітичного крекінгу. Група устаткування — джерел забруднення — найчисленніша як за кількістю точок-джерел, так і забруднень, що виділяються за обсягом.

Третя група джерел забруднення навколишнього середовища — результат низької культури експлуатації устаткування. Забруднення цією групою виявляються як в аварійних ситуаціях, так і в умовах нормальної експлуатації за низької відповідальності і кваліфікації кадрів або недоліків організаційного порядку. Причинами появи цієї групи джерел є, наприклад, витіки нафти і нафтопродуктів у процесі відбору проб, переливи під час заповнення резервуарів, переливи під час наповнення цистерн на зливоналивних естакадах, розгерметизація апаратури й арматури внаслідок її несправності, спускання нафтопродуктів і реагентів у каналізацію під час аварійних ситуацій і підготовки апаратури до ремонту.

Так, шкідливі викиди ділять на три групи:

- 1) технологічні відходи, джерелами яких є процеси-забрудники;
- 2) втрати продуктів внаслідок недосконалості устаткування та низької культури його експлуатації;
- 3) димові гази, що утворюються під час спалювання палива у печах технологічних установок, під час спалювання газів на факелі та ін.

Питома вага кожної групи забруднювачів у загальному балансі шкідливих викидів коливається на різних підприємствах.

Промислові забруднення біосфери, як видно з наведеної нижче схеми їх класифікації (рис. 4.1), ділять на дві основні групи: матеріальні (тобто речовини), що включають механічні, хімічні й біологічні забруднення, та енергетичні (фізичні) забруднення.

Механічними забруднювачами є аерозолі, тверді тіла і частинки у воді і ґрунті. Хімічні забруднення — різні газові, рідкі і тверді хімічні сполуки, що вступають у взаємодію з біосферою. Біологічні забруднення — мікроорганізми і продукти їхньої життєдіяльності — це якісно новий вид забруднень, що виник унаслідок застосування процесів мікробіологічного синтезу різних видів мікроорганізмів (дріжджових, актиноміцетів, бактерій, цвілевих грибів та ін.).

До енергетичних забруднень належать усі види енергії — теплової, механічної (вібрації, шум, ультразвук), світлової (видиме, інфрачервоне і ультрафіолетове випромінювання), електромагнітні

поля, іонізуючі випромінювання (альфа-, бета-, гамма-, рентгенське і нейтронне) — як відходи різноманітних виробництв. Деякі види забруднень, наприклад, радіоактивні відходи і викиди, утворюються при вибухах ядерних зарядів і аваріях на атомних електростанціях і підприємствах, є одночасно матеріальними й енергетичними.

Для зниження рівня енергетичних забруднень застосовують основному екранування джерел шуму, електромагнітних полів іонізуючих випромінювань, поглинання шуму, демпфування й динамічне гасіння вібрацій.

Джерела забруднення біосфери підрозділяють на зосереджені (точкові) і розосереджені, а також безперервної і періодичної дії. Забруднення ділять також на стійкі (незруйновані) і зруйновані внаслідок природних хіміко-біологічних процесів.

#### 4.2. Основи промислової екології

Природа планети Земля є комплексом живої і неживої матерії; неживі складові природи — це атмосфера, гідросфера (водне середовище планети) і літосфера (тверда оболонка Землі). Живі складові земної природи — рослини, тваринні організми й мікроорганізми.

Область заселення живих організмів, точніше оболонку Землі за структурою й енергетикою якої визначена минулою або сучасною діяльністю живих організмів, називають біосферою. Біосфера займає порівняно тонку оболонку Землі — нижню частину атмосфери приблизно 10–15 км, усю гідросферу й верхню частину літосфери до глибини 2–3 км. Область біосфери штучно розширюється з розвитком науки й техніки, наприклад з використанням висотних літаків і космічних кораблів, з проникненням людини у земні надрі способом буріння нафтових та інших розвідувальних свердловин на дуже велику глибину — аж до мантії Землі (Кольська свердловина — 10 км, Техаська — 9,85 км, Шевченківська в Україні — 7 км).

Науку, що вивчає взаємозв'язок між живою і неживою природою, закономірності кругообігу речовин у природі і зміни цих закономірностей внаслідок діяльності людини, називають екологією. Глобальне завдання екології — охорона біосфери від диспропорцій, пов'язаних з діяльністю людини, а саме: повітряного і водного басейнів, захист орних земель, збереження та відтворення флори і фауни.

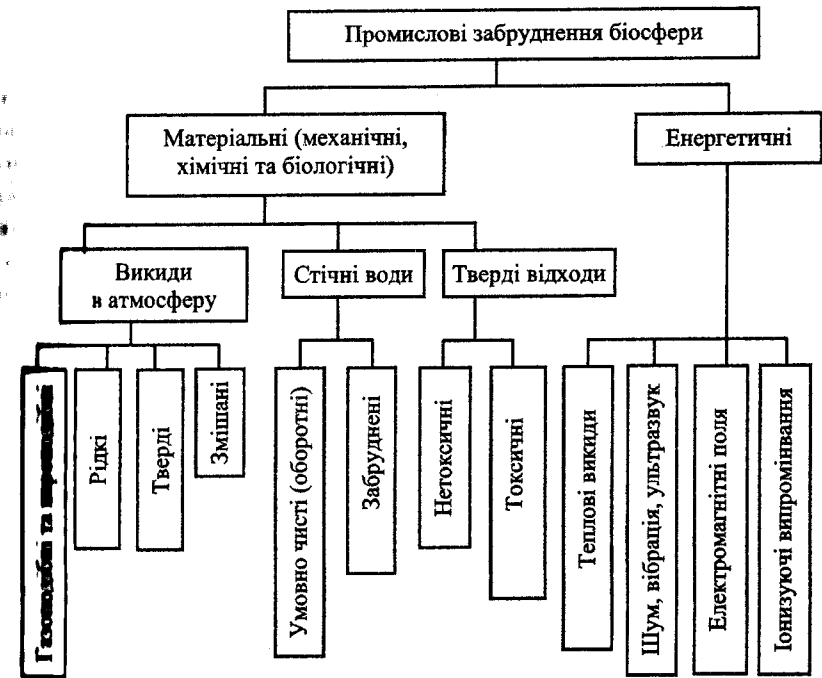


Рис. 4.1. Класифікація промислових забруднень біосфери

#### 4.3. Основні положення екології

До певного етапу розвитку людського суспільства, зокрема індустрії, у природі існувала екологічна рівновага, тобто діяльність людини не порушувала природних процесів або незначною мірою впливала на них. Екологічна рівновага в природі зі збереженням природних екологічних систем<sup>1</sup> існувала мільйони років і після появи людини на Землі. Так тривало до кінця XIX ст. В історію XX ст. увійшло як вік небувалого технічного прогресу, бурхливого розвитку науки, промисловості, енергетики, сільського господарства. Одночасно як супроводжувальний чинник зростала і продовжує зростати шкідлива дія індустріальної діяльності людини на навко-

<sup>1</sup> Екологічною системою (екосистемою) називають сукупність взаємодіючих між собою живих і неживих компонентів у тій чи іншій ділянці природного середовища.

лише природне середовище. У результаті непередбачувано суттєво змінюється екосистема й уся зовнішність планети Земля.

Спалювання палива і багато промислових процесів поглинають з атмосфери кисень. Викиди в атмосферу і видобування з неї кисню призводять до глобальних і локальних змін повітряного середовища. Зміна основних компонентів атмосфери — азоту, кисню й оксиду вуглецю(IV) — поки незначні, але вони вже існують і свідчать про порушення природної рівноваги в атмосфері Землі. Підвищення концентрації CO<sub>2</sub> може у найближчому майбутньому викликати зміну клімату Землі; розрахунки показали, що до 2010 р. температура повітря повинна зрости на 1°C.

Уже зараз витрата кисню на спалювання палива перевищує природне надходження O<sub>2</sub> в атмосферу, що веде до порушення природного вуглекислотно-кисневого балансу. Всезростаюче забруднення атмосфери оксидами вуглецю й азоту, фреонами й іншими галогенметанами (CF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) веде до глобальних змін у природі — руйнується шар озону, що знаходиться у стратосфері і захищає все живе на Землі від жорстких випромінювань короткохвильової частини сонячного спектра.

Виділення аерозолів від підприємств і транспортних машин створює над сучасними промисловими містами і районами шапки смогу, перешкоджаючи проникненню сонячних променів. Висока концентрація забруднень у повітрі над багатьма великими містами небезпечна для здоров'я людей, зелених насаджень, а також є причиною руйнування будівель. Близько 85 % від загальної кількості шкідливих речовин у викидах в атмосферу припадає на частку оксиду сірки(IV), оксидів вуглецю й азоту, вуглеводнів, а також пилу. У другій половині ХХ ст. з'явився новий вид токсичних забруднень — радіоактивні речовини.

Газопилові промислові викиди часто мігрують, поширюючись на велику відстань; загальновідомий факт випадання кислотних дощів від викидів SO<sub>2</sub> й туману H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> підприємствами однієї країни на територію іншої.

У табл. 4.1 подано наближені відомості про кількість газопилових викидів в атмосферу за галузями світової промисловості.

Забруднення й отруєння водних басейнів земної кулі — Світового океану — викликає не меншу тривогу, ніж забруднення атмосфери. Світовий океан — безстічний ставок, швидкість забруднення якого швидко зростає. Він відіграє первинну роль у загальному кругообігу

елементів — вуглецю, азоту, кисню, сірки, фосфору, водню тощо, які вже наголошувалося, становлять основу життя на Землі.

Таблиця 4.1

Кількість газових викидів в атмосферу

Галузі	Кількість викидів від їх загальної суми, %
Енергетика (теплові електростанції)	43,0
Чорна та кольорова металургія	23,1
Механообробна промисловість	10,8
Інші галузі	23,1

Центральною ланкою в кругообігу вуглецю слід вважати автотитичну підтримку концентрації CO<sub>2</sub> в атмосфері на певному рівні виходу з буферної системи: CaCO<sub>3</sub> — Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — CO<sub>2</sub>. Оксид вуглецю(IV) вилучається з атмосфери у результаті фотосинтезу, який за рахунок водоростей, водних рослин, фітопланктону у вісім разів продуктивніший, ніж фотосинтез за участі наземної рослинності. Отже, отруєння Світового океану призводить до зниження вмісту кисню в атмосфері.

Промислові підприємства скидають у водоймища величезну кількість стічних вод, що містять різні токсичні речовини. Небезпечне забруднення водоймищ металами — ртуттю, свинцем, кадмієм, цинком, хромом. З промислових відходів у воду потрапляє понад мільйон найменувань хімічних сполук, причому щорічно з'являються десятки тисяч нових речовин.

Хімічна, а також целюлозно-паперова промисловість і металургія найбільше використовують води. На 1 т готової продукції у кубічних метрах витрачається води для синтетичного волокна — 2500–5000; пластмаси — 50–100; паперу — 400–800; нікелю — 4000.

Іншою причиною забруднення водоймищ є сільське господарство, нераціональне ведення якого є причиною потрапляння добрив та отрутохімікатів у річки й озера. У результаті широкого застосування отрутохімікатів, що містять ртуть і свинець, та потрапляння цих речовин у водоймища відбувається накопичення токсичних сполук у рослинах і організмах, тоді як шкідники сільського господарства встигають адаптуватися до отрут. Застосування пестицидів допустиме тільки за суворого контролю й під керівництвом висококваліфікованих фахівців.

Серед особливо токсичних забруднювачів води, які важко розкладаються, слід назвати нафту та відходи з вмістом радіоактивних речовин. Нафта потрапляє у Світовий океан в процесі її видобування і транспортування танкерами. На поверхні води вона утворює тонку плівку, яка ізолює воду від повітря, що змінює режим киснево-вуглецевого обміну, утруднює випаровування води, тобто порушує екологічну рівновагу в цьому районі. Радіоактивні речовини потрапляють у Світовий океан з опадами з атмосфери, зі стічними водами в разі аварій на атомних електростанціях, але найбільше — в результаті захоронення в океані контейнерів з радіоактивними відходами промислових підприємств. Бетонні контейнери з часом руйнуються і викликають локальне забруднення вод радіоактивними речовинами, що згубно діють на все живе.

Тверді відходи виробництва, сільського господарства й побуту в більшою мірою засмічують поверхню Землі. Промислові відходи — різного роду шлаки, зола, піски, недогарки, порода, фосфогіпс — відчужують і отруюють величезні площі Землі, зокрема орні. Особливо велику кількість твердих відходів дають підприємства чорної і кольорової металургії (починаючи зі стадії гірничих і збагачувальних робіт), хімічні виробництва, видобування і перероблення твердого палива. Виробництво синтетичних матеріалів засмічує поверхню Землі, а також водоймища біологічно не розкладеними відходами, зокрема пакувальними матеріалами. Стоки і шкідливі викиди в атмосферу також потрапляють у ґрунт, отруюючи її гумусовий шар.

Захист повітря, води, ґрунту, всього що оточує нас, є найважливішим глобальним політичним завданням. Негативні наслідки науково-технічної революції ХХ ст. очевидні для всіх, причому особливо небезпечні генетичні наслідки забруднення навколишнього середовища. Завдяки зусиллям учених, громадських і політичних діячів, урядів низки країн вживаються заходи із захисту навколишнього середовища, розробляються спеціальні програми.

Скидання стічних вод допускається лише з дотриманням вимог, встановлених законодавством та затверджених граничнодопустимих концентрацій токсичних речовин. В Україні заборонене виробництво й застосування ряду токсичних препаратів (зокрема, деяких пестицидів), а також біологічно неруйнованих поверхнево-активних речовин (ПАР).

Учені-гігієністи розробили і затвердили норми граничнодопустимих концентрацій (ГДК) хімічних речовин у повітрі, воді й у ґрунті.

Під ГДК хімічних речовин розуміють таку концентрацію, яка не чинить на людину прямого або непрямого впливу, не знижує його працездатності, не позначається негативно на самопочутті й настрої.

Розгорнені таблиці ГДК хімічних речовин в атмосферному повітрі, у повітрі виробничих приміщень і у воді різного роду водоймищ наведені у монографіях і довідниках [21, 23]. Встановлені в Україні нормативи на ГДК хімічних сполук у повітрі й воді є одними з найжорсткіших.

У нашій і інших країнах запроваджена крім ГДК величина граничнодопустимих викидів (ГДВ), що є контрольованим технічним показником діяльності підприємств. Граничнодопустимі викиди встановлюються санітарно-гігієнічними органами для кожного джерела забруднення.

Основний шлях для захисту природи від шкідливих дій промислових виробництв — це створення екологічно нешкідливих технологічних процесів і безвідходних, на перших порах маловідходних, хімічних виробництв.

#### 4.4. Екологічні проблеми хімічної технології

Під безвідходним виробництвом розуміють створення оптимальних технологічних систем із замкненими матеріальними й енергетичними потоками. Таке виробництво не повинне мати стічних вод, шкідливих викидів в атмосферу і твердих відходів та не повинне споживати воду з природних водоймищ.

Поняття «безвідходне виробництво» має дещо умовний характер — це ідеальна модель виробництва, оскільки в реальних умовах не можна повністю ліквідувати відходи і позбутися впливу виробництва на навколишнє середовище. Точніше було б назвати ці системи маловідходними, мінімальні викиди яких не впливають на самоочищувальну здатність природи, завдяки чому зберігається екологічна рівновага. Тільки створення безвідходних виробництв є радикальним заходом охорони природи і воно оптимальне з погляду економії хімічного виробництва, тобто допомагає вирішити проблему охорони навколишнього середовища не тільки технічно, а й з економічно розумними витратами.

У схемі хіміко-технологічного процесу сировина — хімічні реакції — готовий продукт відходи утворюються: за рахунок домішок у сировині; за рахунок побічних хімічних реакцій і за рахунок неовноти перебігу хімічних реакцій. Усі шляхи зменшення відходів

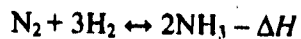
на кожній стадії технологічного процесу ведуть, як правило, до його інтенсифікації. Зараз промислові викиди не є неминучістю, вони лише наслідок недосконалості всього виробництва або його окремих ланок. Заводи майбутнього повинні працювати практично беззовнішніх викидів завдяки комплексному використанню всіх компонентів сировини, комбінуванню підприємств, корінній зміні технології зі створенням нових технологічних методів і систем (зокрема, замкнених) та застосуванню оптимальних технологічних режимів, цільових продуктів, що відповідають максимальному виходу.

Зараз визначилося кілька основних напрямів охорони біосфери, яка зрештою веде до створення безвідходної технології: розроблення й упровадження принципово нових технологічних процесів і систем, які працюють за замкненим циклом, що дає змогу уникнути утворень основної кількості відходів; створення безстічних технологічних систем і водооборотних циклів на базі найефективніших методів очищення стічних вод; переробка відходів виробництва і споживання вторинної сировини; створення територіально-промислових комплексів із замкненою структурою матеріальних потоків сировини і відходів усередині комплексу.

Розроблення й упровадження принципово нових технологічних процесів і систем, які працюють за замкненим циклом, що дає змогу уникнути утворень основної кількості відходів, є основним напрямом технічного прогресу.

Значні успіхи в цьому напрямі досягнуті у чорній і кольоровій металургії, у процесі переробки матеріалів для ядерної техніки, в хімічній промисловості. Екологічно нешкідливі металургійні (та інші) процеси, що здійснюються за високих температур за допомогою плазми (інертний газ, нагрітий 3000 К у високотемпературній електричній дузі). Застосування плазмового нагрівання в металургійних плавильних агрегатах дає можливість одержувати високоякісні метали практично без відходів.

У хімічній промисловості давно застосовують маловідходні рециркуляційні хіміко-технологічні системи з майже повним використанням вихідних реагентів. Це насамперед каталітичні процеси в газовій фазі з невеликим виходом продукту за один цикл — синтез аміаку, синтез метилового й етилового спиртів та ін. Наприклад, у процесі синтезу аміаку за оборотною екзотермічною реакцією



фактичний ступінь перетворення сягає не вище 14–20 %.

Повне використання вихідних реагентів і наближення до безвідходної технології досягається багаторазовим поверненням азотоводної суміші, що не прореагувала, у каталітичний реактор, тобто застосуванням замкненої (рециркуляційної) системи.

Принцип безвідходної технології прагнуть застосувати й у виробництві, що здавна здійснюється за послідовним технологічним зв'язком, наприклад у виробництві сульфатної кислоти. У нових технологічних системах виробництва сульфатної кислоти використовується метод подвійного контактування, подвійної абсорбції, що дає можливість скоротити шкідливі викиди в атмосферу у 5–6 разів. Ще безпечнішою екологічно рециркуляційна система виробництва сульфатної кислоти, що фактично унеможливує викиди в атмосферу (рис. 4.2).

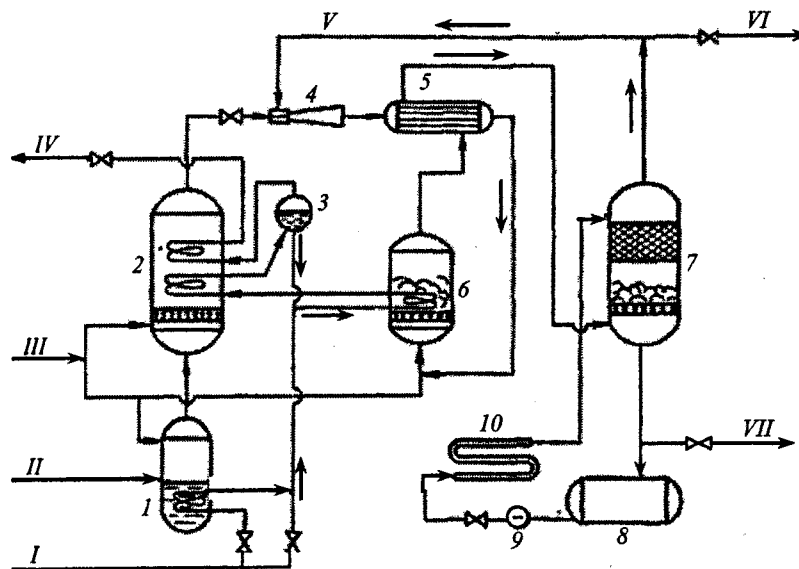


Рис. 4.2. Рециркуляційна енерготехнологічна система виробництва сульфатної кислоти:

1 — випарник сірки; 2 — піч для спалювання парів сірки; 3 — сепаратор-паровідокремлювач; 4 — інжектор; 5 — теплообмінник; 6 — контактний апарат; 7 — абсорбер оксиду сірки(VI); 8 — збірник сульфатної кислоти; 9 — кислотний насос; 10 — холодильник; 11 — водний конденсат; II — рідка сірка від насоса; III — технічний кисень; IV — перегріта пара споживачу; V — циркуляційний газ; VI — газ на другий санітарний ступінь контакту та абсорбції; VII — продукційна сульфатна кислота

У рециркуляційній системі сульфатну кислоту одержують із сірки під тиском, при високій концентрації  $\text{SO}_2$  у вихідному газі. Парі сірки окиснюють у  $\text{SO}_2$  частково у випарнику й повністю в камерній печі. Оксид сірки(IV) з печі подається у контактний апарат спільно з циркуляційним газом за допомогою інжектора. У контактному апараті у зваженому шарі ванадієвого каталізатора відбувається окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ; газова суміш надходить у теплообмінник і абсорбер, де оксид сірки(VI) поглинається концентрованою сульфатною кислотою з утворенням продукційної сульфатної кислоти, а газ, що не прореагував і містить  $\text{SO}_2$ , знову подається у контактний апарат для окиснення. Основні апарати схеми — піч для спалювання сірки і контактний апарат (поєднують функції хімічного реактора і котла-утилізатора). У результаті за рахунок теплової енергії хімічних реакцій виробляється товарна перегріта пара й одночасно із зони реакції відводиться зайва теплота.

Створення безстічних технологічних систем і водооборотних циклів на базі найефективніших методів очищення стічних вод — найважливіший напрям охорони гідросфери і зниження споживання природної води промисловістю. Це завдання розв'язується широким упровадженням систем водообороту в промисловості. Споживання води в промисловості скорочується способом удосконалення технології й заміни водного охолодження повітряним. В Україні розроблені системи замкненого водообороту майже без стоків і витрати свіжої води.

Основні рішення, прийняті у варіантах комплексних схем очищення і повторного використання стічних вод, приблизно однакові й відрізняються лише набором і послідовністю очисних установок відповідно до складу стічних вод. Ці рішення такі: в усіх системах передбачені рецикли стічних вод в основних водоемних виробництвах з наявністю локальних очисних установок на певному рівні рециклу; у загальнозаводську каналізацію дозволено скидання лише тих стоків, які неможливо або невигідно повторно використовувати в певному виробництві та які можна очистити на загальнозаводських очисних установках; усі стічні води розділені на самостійні потоки: господарсько-побутові, загальнозабруднені, сильномінералізовані, слабомінералізовані та зливоні.

Господарсько-побутові й органічно забруднені стоки проходять спільне очищення на біологічних очисних спорудах; слабомінералізовані стоки піддаються фізико-хімічному очищенню; сильномінералізовані — фізико-хімічному очищенню, а потім термічному

опрісненню. Дистилат установок опріснення використовується на ТНЦ, а розсіл — як сировина для електролізу або підлягає захороненню. Для стоків, забруднених особливо токсичними речовинами, що містять біологічно нерозкладані сполуки, наприклад «жорсткі» ПАР, або за необхідності суворого коригування складу оборотної води (флотація, електрохімічні виробництва), застосовують локальні прийоми тонкого очищення даного стоку. Для цього розроблені нові методи очищення стічних вод — радіаційні, фотохімічні, зворотний осмос, озонування та ін. Проте найдоцільніший прийом виснокорозкладення локальних стоків, які містять особливо токсичні, вижкорозкладені сполуки, — це дослідження способів виключення такого стоку або його скорочення до мінімуму суто технологічними прийомами.

Водооборотні цикли одночасно з очищенням води використовують і для її охолодження в тих виробництвах, де вода нагрівається. Для цього стічні води після очищення охолоджують у градирнях, теплообмінниках повітряного охолодження або інших теплообмінних пристроях, після чого знову повертають цикли.

Ряд заводів, наприклад деякі нафтопереробні підприємства у миловодних районах, працюють без скидання стічних вод у водоймища, стічні води після біологічного і фізико-хімічного очищення повністю використовуються в замкненому циклі.

Переробка відходів виробництва і споживання як вторинної сировини — найпоширеніший спосіб зменшення промислових викидів. Розробленням окремих заходів щодо скорочення відходів і очищення викидів займаються багато науково-дослідних і проектних організацій, а також майже всі підприємства, що мають шкідливі викиди. Для зменшення кількості відходів на діючих підприємствах часто здійснюють повну або часткову утилізацію відходів способом хімічної переробки; іноді відходи виробництва знищують, а в окремих випадках піддають біологічній переробці в умовах, що моделюють природні. Існує багато способів утилізації відходів різних підприємств.

Найбільшу кількість відходів використовує як сировину промисловість будівельних матеріалів — цементу, цегли, плит, блоків, труб, будівельних розчинів. Сировиною для виробництва будівельних матеріалів передусім є відходи видобування корисних копалин — вугілля, сланцевих руд (скельні породи, пісок), а також зола і шлаки переробки твердого палива і металургійних підприємств. Гранульовані металургійні шлаки — традиційна сировина для виробницт-



на портландцементу, бетону, труб, плит, цегли. Цементні заводи будують поблизу металургійних, в одному територіально-промисловому комплексі, виробляючи на основі відходів високоякісні будівельні матеріали.

Для виробництва цементу й інших будівельних матеріалів використовують багато відходів хімічної промисловості — нефеліновий шлам, колчеданні недогарки, фосфогіпс та ін. Фосфогіпс, тобто гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), що містить певну кількість фосфатної кислоти, є відходом підприємств, що виробляють фосфатну кислоту і фосфатні добрива. Фосфогіпс утворюється у великій кількості (1,5–1,4 т на 1 т фосфатної кислоти), займаючи величезні поверхні ґрунту (в тому числі й родючі площі). На складування фосфогіпсу витрачаються великі кошти. Фосфогіпс частково використовують для хімічної меліорації солончаків замість природного гіпсу, у виробництві гіпсових в'язучих. Фосфогіпс переробляють на цемент і сульфатну кислоту, на сульфат амонію і крейду. Рациональне використання фосфогіпсу — завдання великого народногосподарського значення.

Аміачний спосіб, домінуючий у світовому виробництві соди, дає величезну кількість рідких відходів — дистилерну рідину, що містить хлорид кальцію, натрієві й амонійні солі. Подальша доля аміачного способу залежить від утилізації цієї рідини, що накопичується довкола содових заводів у вигляді мертвого простору (так званих білих морів) і проникає в природні водоймища. Екологічні недоліки аміачного способу виробництва поєднані малим коефіцієнтом використання основної сировини соди — хлориду натрію: натрій використовується всього на 70 %, а хлор повністю потрапляє у відвал. Визначено кілька напрямів часткової утилізації дистилерної рідини. Найефективнішою є її комплексна переробка на хлорид кальцію, хлорид амонію і кухонну сіль. На деяких заводах є цехи, які виробляють ці речовини як товарні продукти.

Часто тверді й рідкі промислові та побутові відходи спалюють і переробляють термохімічним способом. Ці прийоми застосовують у масштабах міст і великих промислових комплексів, при цьому при спалюванні утворюється теплова енергія, що використовується для опалювання або для вироблення електроенергії.

Створення територіально-промислових комплексів (ТПК) із замкненою структурою матеріальних потоків сировини та відходів усередині ТПК засноване на комплексному використанні сировини. Такі ТПК дають змогу одержувати з кожної складової добутої сиро-

вини цінні продукти й у такий спосіб сприяти охороні навколишнього середовища. Об'єднання ряду виробництв у єдиний комплекс полегшує переробку вихідних газів і стічних вод, дає змогу створити замкнені системи з повним використанням відходів і теплоти.

Комплексне енерготехнологічне використання низькосортного твердого палива (вугілля, сланці) може різко знизити забруднення навколишнього середовища викидами ТЕС та іншими відходами. Усе сказане веде до висновку, що єдине радикальне вирішення проблеми подальшої виробничої діяльності людства без порушення рівноваги в природі — це створення безвідходних або маловідходних виробництв, що працюють за замкненим циклом, без витрати свіжої води. Уся решта напрямів може розглядатися або як тимчасові перехідні заходи, або як елемент безвідходної технології в межах даного підприємства чи комбінованого територіального промислового комплексу. Безвідходна технологія не тільки єдиний надійний спосіб охорони біосфери — вона дає великі економічні переваги, зниження витрат на очисні споруди.

#### 4.5. Очищення промислових газових викидів

У газоподібних промислових викидах шкідливі домішки можна поділити на дві групи: зважені частинки (аерозолі) твердих речовин — пил, дим; рідин — туман і газоподібні й пароподібні речовини. До аерозолів належать зважені тверді частинки неорганічного й органічного походження, а також зважені частинки рідини (туману). Пил — це дисперсна малостійка система, що містить більше крупних частинок, ніж дими й тумани. Розрахункова концентрація (кількість частинок в  $1 \text{ см}^3$ ) незначна порівняно з димами й туманами. Неорганічний пил у промислових газових викидах утворюється під час гірничих розробок, переробки руд, металів, мінеральних солей і добрив, будівельних матеріалів, карбідів та інших неорганічних речовин. Промисловий пил органічного походження — це, наприклад, вугільний, деревний, торф'яний, сланцевий, сажа тощо. До димів належать аеродисперсні системи з малою швидкістю осадження під дією сили тяжіння. Дими утворюються під час спалювання палива і його деструктивної переробки, а також у результаті хімічних реакцій, наприклад, взаємодії аміаку й хлороводню, у процесі окиснення парів металів в електричній дузі тощо. Розміри частинок у димах набагато менші, ніж у пилу й ту-

**манах** — від 5 мкм до субмікронних розмірів, тобто менше 0,1 мкм. Тумани складаються з крапельок рідини, пари, що утворюється під час конденсації або розпилюванні рідини. У промислових викидах тумани утворюються головним чином з кислотами: сульфатною, фосфатною та ін. Друга група — газоподібні й пароподібні речовини, які містять промислові газові викиди, набагато численніша. До неї належать кислоти, галогени й галогенопохідні, газоподібні оксиди, альдегіди, кетони, спирти, вуглеводні, аміни, нітросполуки, пара металів, піридини, меркаптани й багато інших компонентів газоподібних промислових відходів.

Сьогодні, коли безвідходна технологія перебуває в періоді становлення і повністю безвідходних підприємств ще немає, основне завдання газоочищення — доведення вмісту токсичних домішок у газових викидах до ГДК, встановлених санітарними нормами. Якщо повітря містить кілька токсичних сполук, їх сумарна концентрація не повинна перевищувати одиниці, тобто:

$$\frac{c_1}{\text{ГДК}_1} + \frac{c_2}{\text{ГДК}_2} + \dots + \frac{c_n}{\text{ГДК}_n} = 1,$$

де  $c_1, c_2, \dots, c_n$  — фактична концентрація забруднень у повітрі, мг/м<sup>3</sup>;  $\text{ГДК}_1, \text{ГДК}_2, \dots, \text{ГДК}_n$  — граничнодопустима концентрація, мг/м<sup>3</sup>.

За неможливості досягти ГДК очищенням іноді застосовують багаторазове розбавлення токсичних речовин або викид газів через високі димари для розсіювання домішок у верхніх шарах атмосфери. Теоретичне визначення концентрації домішок у нижніх шарах атмосфери залежно від висоти труби й інших чинників пов'язане із законами турбулентної дифузії в атмосфері й поки не повністю розроблене. Висоту труби, потрібну для забезпечення граничнодопустимого викиду (ГДВ) токсичних речовин у нижніх шарах атмосфери на рівні дихання, визначають за наближеними формулами, наприклад:

$$\text{ГДВ} = \frac{H^2 \text{ГДК} \sqrt{V}}{AF_m},$$

де ГДВ — граничнодопустимий викид шкідливих домішок в атмосферу, що забезпечує концентрацію цих речовин у приземному шарі повітря не вищій за ГДК, г/с;  $H$  — висота труби, м;  $V$  — об'єм газового викиду, м<sup>3</sup>/с;  $A$  — коефіцієнт, що визначає умови вертика-

льного і горизонтального розсіювання шкідливих речовин у повітрі (наприклад, для регіону Донбасу  $A = 160$ );  $F$  — безрозмірний коефіцієнт, що враховує швидкість седиментації шкідливих речовин в атмосфері (для  $\text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{HF}$   $F = 1$ );  $m$  — коефіцієнт, що враховує умови виходу газу з гирла труби, його визначають графічно або приблизно за формулою:

$$m = \frac{1,5 \cdot 10^3 \omega_r^2 D_r}{H^2 \Delta t},$$

де  $\omega_r$  — середня швидкість на виході з труби, м/с;  $D_r$  — діаметр труби, м;  $\Delta t$  — різниця між температурами газового викиду й навколишнього повітря, °С.

Метод досягнення ГДК за допомогою «високих труб» є лише паліативом, оскільки не оберігає атмосферу, а лише переносить забруднення з одного району в інші.

Відповідно до характеру шкідливих домішок розрізняють методи очищення газів від аерозолів і від газоподібних та пароподібних домішок. Усі способи очищення газів визначаються насамперед фізико-хімічними властивостями домішок, їх агрегатним станом, дисперсністю, хімічним складом та ін. Різноманітність шкідливих домішок у промислових газових викидах призводить до великої різноманітності методів очищення, використовуваних реакторів і хімічних реагентів.

**Очищення газів від аерозолів.** Методи очищення за їх основним принципом можна поділити на механічне очищення, електростатичне очищення та очищення за допомогою звукової й ультразвукової коагуляції.

**Механічне очищення газів** включає сухі і мокрі методи. До сухих методів належать: гравітаційне осадження; інерційне й відцентрове пиловловлювання; фільтрація. У більшості промислових газоочисних установок комбінується кілька прийомів очищення від аерозолів, причому конструкції очисних апаратів численні.

**Гравітаційне осадження** засноване на осадженні зважених частинок під дією сили тяжіння під час руху запиленого газу з малою швидкістю без зміни напрямку потоку. Процес проводять у відстійних газоходах і пилоосаджувальних камерах. Для зменшення висоти осадження частинок в осаджувальних камерах встановлено на відстані 40–100 мм безліч горизонтальних полиць, що розбивають

газовий потік на плоскі струмені. Продуктивність осаджувальних камер

$$\Pi = S\omega_0,$$

де  $S$  — площа горизонтального перерізу камери, або загальна площа полиць,  $\text{м}^2$ ;  $\omega_0$  — швидкість осадження частинок,  $\text{м}/\text{с}$ .

Гравітаційне осадження діє лише для крупних частинок діаметром більше 50–100  $\mu\text{м}$ , причому ступінь очищення не вище 40–50 %. Метод використовується лише для попереднього, грубого очищення газів.

Інерційне осадження засноване на властивості зважених частинок зберігати первинний напрямок руху у разі зміни напрямку газового потоку. Серед інерційних апаратів найчастіше застосовують жалюзійні пиловловлювачі з великою кількістю щілин (жалюзі). Гази знепилюються, виходячи через щілини й змінюючи при цьому напрямок руху, швидкість газу на вході в апарат становить 10–15  $\text{м}/\text{с}$ . Гідравлічний опір апарата 100–400 Па. Частинки пилу з  $d < 20 \mu\text{м}$  жалюзійні апарати не вловлюють. Ступінь очищення залежно від дисперсності частинок становить 20–70 %. Інерційний метод можна застосовувати лише для грубого очищення газу. Крім малої ефективності недолік цього методу — швидке стирання або забивання щілин.

Відцентрові методи очищення газів засновані на дії відцентрової сили, яка виникає під час обертання очищуваного газового потоку в очисному апараті або під час обертання частин самого апарата. Як відцентрові апарати пилоочистки застосовують циклоні різних типів: батарейні циклони, обертальні пиловловлювачі (ротоклони) та ін. Циклони найчастіше застосовують у промисловості для осадження твердих аерозолей. Газовий потік подається в циліндрову частину циклона тангенціально, описує спіраль у напрямку до дна конічної частини й потім спрямовується вгору через турбулізоване ядро потоку біля осі циклона на вихід. Циклони характеризуються високою продуктивністю за газом, простотою будови, надійністю в роботі. Ступінь очищення від пилу залежить від розмірів частинок. Для циклонів високої продуктивності, зокрема батарейних циклонів (продуктивністю більше 20 000  $\text{м}^3/\text{год}$ ), ступінь очищення становить близько 90 % з діаметром частинок  $d > 30 \mu\text{м}$ . Для частинок з  $d = 5 - 30 \mu\text{м}$  ступінь очищення знижується до 80 %, а з  $d = 2 - 5 \mu\text{м}$  він становить менше 40 %. Діаметр частинок, вловлюваних циклоном на 50 %, можна визначити за емпіричною формулою:

$$d = \sqrt{\frac{9\mu D_{\text{ц}}}{2\pi N_{\text{об}} \omega_r (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})}},$$

де  $\mu$  — в'язкість газу, Па·с;  $D_{\text{ц}}$  — діаметр вихідного патрубка циклона, м;  $N_{\text{об}}$  — ефективна кількість обертів газу в циклоні;  $\omega_r$  — середня швидкість газу,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\rho_{\text{ч}}$ ,  $\rho_{\text{г}}$  — густини частинок і газу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Гідравлічний опір високопродуктивних циклонів становить близько 1080 Па. Циклони широко застосовують для грубого й середнього очищення газу від аерозолів. Іншим типом відцентрового пиловловлювача є ротоклон, що складається з ротора й вентилятора, поміщеного в осаджувальний кожух. Лопаті вентилятора, обертаючись, спрямовують пил у канал, який веде в приймач пилу.

Фільтрація заснована на проходженні газу, що очищається, через різні фільтрувальні тканини (бавовна, шерсть, хімічні волокна, скловолокно тощо) або через інші фільтрувальні матеріали (кераміка, металокераміка, пористі перегородки з пластмаси тощо). Найчастіше для фільтрації застосовують спеціально виготовлені волокнисті матеріали — скловолокно, шерсть або бавовну з азбестом, целюлозу. Залежно від фільтрувального матеріалу розрізняють тканинні фільтри (зокрема рукавні), волокнисті, із зернистих матеріалів (кераміка, металокераміка, пористі пластмаси). Тканинні фільтри, найчастіше рукавні, застосовуються за температури очищуваного газу не вище за 60–65°C. Залежно від гранулометричного складу пилу й початкової запиленості ступінь очищення становить 85–99%. Гідравлічний опір фільтра  $\Delta P$  близько 1000 Па; витрата енергії  $\sim 1 \text{ кВт}\cdot\text{год}$  на 1000  $\text{м}^3$  очищуваного газу. Для безперервного очищення тканини продувають повітряними струменями, які створюються різними пристроями — соплами, розміщеними супроти кожного рукава, рухомими зовнішніми продувними кільцями та ін. Зараз використовують автоматичне управління рукавними фільтрами з продуванням їх імпульсами стисненого повітря.

Волокнисті фільтри, що мають пори, рівномірно розподілені між тонкими волокнами, працюють з високою ефективністю; ступінь очищення  $\eta = 99,5 - 99,9\%$  зі швидкістю фільтрованого газу 0,15 – 1,0  $\text{м}/\text{с}$  і  $\Delta P = 500 - 1000 \text{ Па}$ .

На фільтрах зі скловолокнистих матеріалів можливе очищення агресивних газів за температури до 275 °C. Для тонкого очищення газів за підвищених температур застосовують фільтри з кераміки,

тонкою волокнистою вати з неіржавіючої сталі, що мають високу міцність і стійкість до змінних навантажень; проте їх гідравлічний опір великий — 1000 Па.

**Фільтрація** — дуже поширений прийом тонкого очищення газів. Її переваги — порівняно низька вартість устаткування (за винятком металокерамічних фільтрів) і висока ефективність тонкого очищення. Недоліки фільтрації — високий гідравлічний опір і швидке забивання фільтрувального матеріалу пилом.

**Мокре очищення газів від аерозолів** засноване на промиванні газу рідиною (звичайною водою) за якомога розвиненішої поверхні контакту рідини з частинками аерозолу і можливо інтенсивнішого перемішування очищуваного газу з рідиною. Цей універсальний метод очищення газів від частинок пилу, диму й туману будь-яких розмірів є найпоширенішим прийомом завершальної стадії механічного очищення, особливо для газів, що підлягають охолодженню. В апаратах мокрого очищення застосовують різні прийоми розвитку поверхні зіткнення рідини й газу.

**Башти з насадкою** (насадкові скрубери) відрізняються простою конструкцією й експлуатації, стійкістю в роботі, малим гідравлічним опором ( $\Delta P = 300 - 800$  Па) та порівняно малою витратою енергії. У насадковому скрубери можливе очищення газів з початковою запиленістю  $5-6$  г/м<sup>3</sup>. Ефективність одного ступеня очищення для пилу з  $d > 5$  мкм не перевищує  $70-80$  %. Насадка швидко забивається пилом, особливо у разі високої початкової запиленості.

**Зрошувані циклони** (відцентрові скрубери) застосовують для очищення великих об'ємів газу. Вони мають порівняно невеликий гідравлічний опір —  $400-850$  Па. Для частинок розміром  $2-5$  мкм ступінь очищення становить  $\sim 50$  %. Відцентрові скрубери високопродуктивні завдяки великій швидкості газу; у вхідному патрубку  $\omega_r = 18 - 20$  м/с, а в перетині скрубера  $\omega_r = 4 - 5$  м/с.

**Пінні апарати** застосовують для очищення газу від аерозолів полідисперсного складу. Інтенсивний пінний режим створюється на полицях апарата при лінійній швидкості газу в його повному перерізі  $1-4$  м/с. Пінні газоочисники мають високу продуктивність за газом і порівняно невеликий гідравлічний опір ( $\Delta P$  однієї полиці близько  $600$  Па). Для частинок з діаметром  $d > 5$  мкм ефективність їх уловлювання на одній полиці апарата  $90-99$  %; з  $d < 5$  мкм  $\eta = 75 - 90$  %. Для підвищення  $\eta$  встановлюють дво- і триполичні апарати.

**Скрубери Вентурі** (рис. 4.3) — високоінтенсивні газоочисні апарати, але працюють з великою витратою енергії. Швидкість газу у вуженні труби (горловині скрубера) становить  $100-200$  м/с, а в деяких установках — до  $1200$  м/с. З такою швидкістю очищуваний газ розбиває на найдрібніші краплини шви́су рідини, що вприскується по периметру труби. Це спричинює інтенсивне зіткнення частинок аерозолу з краплями й уловлювання частинок під дією сил інерції.

Скрубер Вентурі — універсальний малогабаритний апарат, що забезпечує уловлювання туману на  $99-100$  %, частинок пилу з  $d = 0,01 - 0,35$  мкм — на  $50-85$  % і частинок пилу з  $d = 0,5 - 2$  мкм — на  $97$  %. Для аерозолів з  $d = 0,3 - 10$  мкм ефективність уловлювання визначається в основному силами інерції  $\eta$  і може бути оцінена за формулою:

$$\eta = 1 - e^{-KL\sqrt{\psi}},$$

де  $K$  — константа;  $L$  — об'єм рідини, що подається до газу, дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\psi$  — інерційний параметр, віднесений до швидкості газу в горловині; якщо  $\eta \geq 90$  %,  $\psi$  є однозначною функцією перепаду тиску в скрубери.

Головний дефект скрубера Вентурі — велика витрата енергії зіткненням високого гідравлічного опору, який залежно від швидкості газу в горловині може становити  $0,002 - 0,013$  МПа. Крім того, апарат не відрізняється надійністю в експлуатації, керування ним складне.

Основний недолік всіх методів мокрого очищення газів від аерозолів — це утворення великих обсягів рідких відходів (шламу). Таким чином, якщо не передбачені замкнена система водообороту й утилізація всіх компонентів шламу, то мокрі способи газоочиснення, по суті, лише переносять забруднювачі з газових викидів у стічні води, тобто з атмосфери у водоймища.

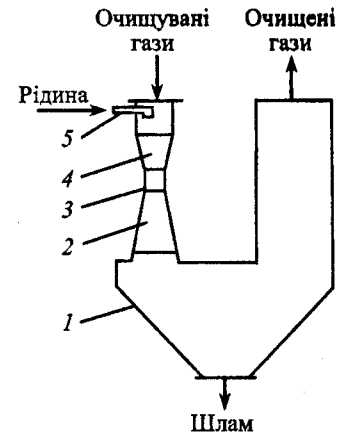


Рис. 4.3. Скрубер Вентурі: 1 — краплеуловлювач; 2 — дифузор; 3 — горловина; 4 — конфузор; 5 — пристрій для подавання води

**Електростатичне очищення газів** — універсальний спосіб для будь-яких аерозолів, включаючи тумани кислот, і для будь-яких розмірів частинок. Метод заснований на іонізації і зарядженні частинок аерозолію в момент проходження газу через електричне поле високої напруги, що створюється коронуючими електродами. Осаджувальні частинки відбувається на заземлених осаджувальних електродах. Промислові електрофільтри складаються з ряду заземлених пластин або труб, через які пропускається газ, що очищується. Між осаджувальними електродами підвішені дротяні коронуючі електроди, до яких підводиться напруга 25–100 кВ. Теоретичний вираз для ступеня вловлювання аерозолів у трубчастих електрофільтрах має вигляд:

$$\eta = 1 - e^{-v},$$

$$v = \frac{2ul}{r\omega_r},$$

де  $v$  — швидкість дрейфу частинок до електрода;  $l$  — довжина електрода;  $r$  — радіус осаджувального електрода;  $\omega_r$  — швидкість газу, що очищується.

На рис. 4.4 наведено ідеальні криві залежності ступеня вловлювання аерозолів в електрофільтрі від розмірів частинок.

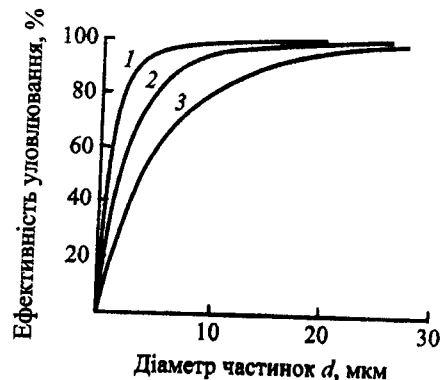


Рис. 4.4. Криві залежності ступеня вловлювання пилу в електрофільтрі від розмірів частинок: 1 —  $pEE_0 = 160$ ; 2 —  $pEE_0 = 80$ ; 3 —  $pEE_0 = 40$

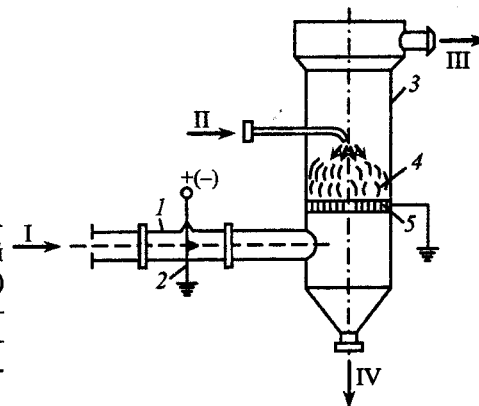
Криві на рис. 4.4 відповідають різним значенням добутку  $pEE_0$ , де  $p$  — коефіцієнт, для непровідних частинок  $p = 1,5 - 2$ , для провідних —  $p = 3$ ;  $E$  — напруга електричного поля;  $E_0$  — критичне значення напруги поля. Фактична залежність ступеня вловлювання аерозолів  $\eta$  від діаметра частинок  $d$  для промислових електрофільтрів визначається експериментально. Очищення ускладнене прилипанням часток до електрода, аномальним (зниженим) опором шару пилу на електродах та ін.

Недолік цього методу — великі витрати засобів на спорудження і утримання очисних установок і значні витрати енергії на створення електричного поля. Витрата електроенергії на електростатичне очищення — 0,1–0,5 кВт на 1000 м<sup>3</sup> очищуваного газу.

**Звукова й ультразвукова коагуляція**, а також попередня електризація поки що мало застосовуються у промисловості і перебувають в основному в стадії розроблення. Вони засновані на укрупненні аерозольних частинок, що полегшує їх уловлювання традиційними методами. Апаратура звукової коагуляції складається з генератора звуку, коагуляційної камери й осаджувача. Звукові й ультразвукові методи прийнятні для агрегації дрібнодисперсних аерозольних частинок (туману сульфатної кислоти, сажі) перед їх уловлюванням іншими методами. Початкова концентрація частинок аерозолію для звукової коагуляції має бути не менше 2 г/м<sup>3</sup> (для частинок  $d = 10$  мкм).

Коагуляцію аерозолів методом попередньої електризації проводять, наприклад, пропускаючи газу через електризаційну камеру з коронуючими електродами, де відбувається зарядження, а потім через мокрий газоочисник, у якому газоріднинний шар є осаджувальним електродом (рис. 4.5).

Рис. 4.5. Схема мокрого пилоловлювання з попередньою електризацією: 1 — камера електризації; 2 — коронуючий електрод; 3 — пінний шарат; 4 — газоріднинний (пінний) шар; 5 — заземлена решітка; I — очищений газ; II — вода; III — очищений газ; IV — злив шламу і коагуляція частинок



Відповідальним електродом може бути пінний шар у пінній камері, шар газорідної емульсії в насадкових скруберах та інші типи мокрих газопромивників, в яких решітки або інші відповідні деталі повинні бути заземлені.

Очищення газів від пароподібних і газоподібних домішок. Газу у хімічній промисловості зазвичай забруднені шкідливими домішками, тому очищення широко застосовується на хімічних заводах з технологічною і санітарною (екологічною) метою. Промислові способи очищення газових викидів від газо- і пароподібних токсичних домішок можна поділити на три основні групи: абсорбція рідинами; адсорбція твердими поглиначами й каталітичне очищення. У менших масштабах застосовуються термічні методи спалювання (або допалювання) горючих забруднень, спосіб хімічної взаємодії домішок із сухими поглиначами й окиснення домішок озоном.

Абсорбція рідинами застосовується у промисловості для вилучення з газів оксиду сірки(IV), сірководню та інших сірчистих сполук, оксидів азоту, пари кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), оксиду(II) і оксиду(IV) вуглецю, всіляких органічних сполук (фенол, формальдегід, леткі розчинники та ін.).

Методи абсорбції застосовують для технологічного і санітарного очищення газів. Вони засновані на селективній розчинності газу й пароподібних домішок у рідині (фізична абсорбція) або на вибіркового вилученні домішок хімічними реакціями з активним компонентом поглинача (хемосорбція). Очищення абсорбцією — процес безперервний і, як правило, циклічний, оскільки поглинання домішок зазвичай супроводжується регенерацією поглинального розчину і його поверненням на початок циклу очищення. За фізичної абсорбції (і в деяких хемосорбційних процесах) регенерацію абсорбенту проводять нагріванням і зниженням тиску, в результаті чого відбувається десорбція поглиненої газової домішки і її концентрування (див. рис. 1.9).

Показники очищення, абсорбції: ступінь очищення (ККД — коефіцієнт корисної дії) і коефіцієнт масопередавання  $k$  залежать від розчинності газу в абсорбенті, технологічного режиму в реакторі ( $\vartheta$ ,  $T$ ,  $P$ ) і від інших чинників, наприклад, від рівноваги і швидкості хімічних реакцій за хемосорбції. У хемосорбційних процесах, де в рідкій фазі відбуваються хімічні реакції, коефіцієнт масопередавання збільшується порівняно з фізичною абсорбцією.

Більшість хемосорбційних процесів газоочищення зворотні, тобто з підвищенням температури поглинального розчину хімічні сполуки, що утворилися в процесі хемосорбції, розкладаються з регенерацією активних компонентів поглинального розчину і з десорбцією поглиненої з газу домішки. Цей прийом покладений в основу регенерації хемосорбентів у циклічних системах газоочищення. Хемосорбція часто застосовується для тонкого очищення газів з порівняно невеликою початковою концентрацією домішок.

Як абсорбенти застосовують воду, розчини аміаку, їдких і карбонатних лугів, солей марганцю, етаноламіни, оливи, суспензії гідроксиду кальцію, оксидів марганцю і магнію, сульфат магнію тощо. Чисна апаратура аналогічна вже розглянутій апаратурі мокрого вловлювання аерозолів. Найпоширеніший насадковий скрубер, який використовується для очищення газів від оксиду сірки(IV), сірководню, хлороводню, хлору, оксиду(II) і оксиду(IV) вуглецю, фенолів та ін. У насадкових скруберах швидкість масообмінних процесів мала за малоінтенсивного гідродинамічного режиму цих реакторів, що працюють за швидкості газу  $\omega_r = 0,02 - 0,7$  м/с. Місткості апаратів — великі й громіздкі установки.

Для очищення викидів від газоподібних і пароподібних домішок застосовують і інтенсивну масообмінну апаратуру — пінні апарати, безнасадковий абсорбер, форсунки, скрубер Вентурі, що працюють з вищими швидкостями газу. Пінні абсорбери працюють з  $\omega_r = 1 - 4$  м/с і забезпечують порівняно високу швидкість абсорбційно-десорбційних процесів; їх габарити у кілька разів менші, ніж насадкових скруберів. За достатньої кількості ступенів очищення (багатопольовий пінний апарат) досягають високих показників глибини очищення (для деяких процесів до 99,9 %). Особливо перспективні для очищення газів від аерозолів і шкідливих газоподібних домішок пінні апарати зі стабілізатором пінного шару. Вони порівняно прості за конструкцією і працюють у режимі високої турбулентності при лінійній швидкості газу до 4–5 м/с.

Прикладом безвідходної абсорбційно-десорбційної циклічної схеми може бути поглинання оксиду вуглецю(IV) з відхідних газів розчинами моноетаноламіну з подальшою регенерацією поглинача під час десорбції  $\text{CO}_2$ . На рис. 4.6 наведена схема абсорбції  $\text{CO}_2$  у пінних абсорберах; десорбція  $\text{CO}_2$  проводиться також у пінному режимі. Установка безвідходна, оскільки чистий оксид вуглецю(IV) після скраплення передається споживачу у вигляді товарного продукту.

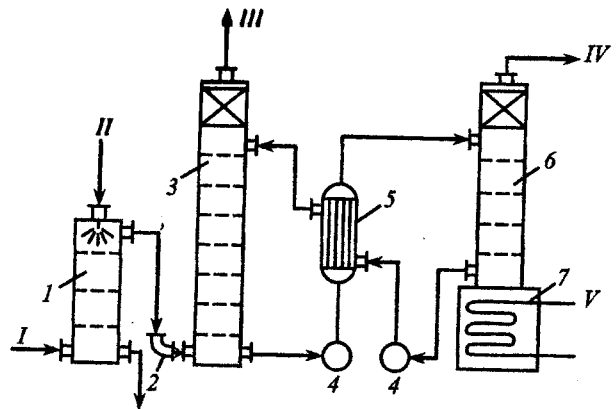


Рис. 4.6. Схема абсорбційного очищення газів від  $\text{CO}_2$  з одержанням товарного оксиду вуглецю (IV):

1 — холодильник; 2 — повітродувка; 3 — пінний абсорбер; 4 — насос; 5 — теплообмінник; 6 — пінний десорбер; 7 — кип'ятильник десорбера; I — газ на очищення; II — вода; III — очищений газ; IV — оксид вуглецю (IV) — споживачу; V — пара

Методи абсорбції характеризуються безперервністю й універсальністю процесу, економічністю і можливістю видобування великої кількості домішок з газів. Недоліки цього методу в тому, що насадкові скрубери, барботажні й навіть пінні апарати забезпечують досить високий ступінь вилучення шкідливих домішок (до ГДК) і повну регенерацію поглиначів лише за великої кількості ступенів очищення.

Тому технологічні схеми мокрого очищення, як правило, складні, багатоступінчасті й очисні реактори (особливо скрубери) великооб'ємні.

Будь-який процес мокрого очищення абсорбцією вихлопних газів від газо- і пароподібних домішок доцільний лише в разі його циклічності і безвідходності. Однак і циклічні системи мокрого очищення конкурентоспроможні тільки тоді, коли вони поєднані з пилоочищенням і охолодженням газу.

**Адсорбційні методи** застосовують для різних технологічних цілей — розділення парогазових сумішей на компоненти з виділенням фракцій, осушення газів і для санітарного очищення газових викидів. Останнім часом адсорбційні методи виходять на перший план як надійний спосіб захисту атмосфери від токсичних газоподібних речовин, що забезпечує можливість концентрації й утиліза-

ції цих речовин. Адсорбційні методи засновані на вибіркового вилученні з парогазової суміші певних компонентів за допомогою адсорбентів — твердих високопористих матеріалів, що мають розвинену питому поверхню  $S_{\text{пт}}$  (відношення поверхні до маси, яке вимірюється в квадратних метрах на грам,  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Промислові адсорбенти, які найчастіше використовуються у газоочищенні, — це активоване вугілля, силікагель, алюмогель, природні і синтетичні цеоліти (молекулярні сита). Основні вимоги до промислових сорбентів — висока поглинальна здатність, вибірковість дії (селективність), термічна стійкість, тривала служба без зміни структури і властивостей поверхні, можливість легкої регенерації. Найчастіше для санітарного очищення газів застосовують активоване вугілля завдяки його високій поглинальній здатності і легкості регенерації.

Адсорбцію газових домішок зазвичай ведуть у поличних реакторах періодичної дії без теплообмінних пристроїв, адсорбент розміщений на полицях реактора. Коли потрібний теплообмін (наприклад, треба одержати за регенерації десорбат у концентрованому вигляді), використовують адсорбери із вбудованими теплообмінними елементами або реактор у вигляді трубчастих теплообмінників; адсорбент засипають у трубки, а у міжтрубному просторі циркулює теплоносій. Очищуваний газ, проходить адсорбер зі швидкістю  $0,05 - 0,3$  м/с. Після очищення адсорбер переключасться на регенерацію. Адсорбційна установка, що складається з кількох реакторів, працює в цілому безперервно, оскільки одночасно одні реактори перебувають на стадії очищення, а інші — на стадіях регенерації, охолодження тощо (рис. 4.7). Регенерацію проводять нагріванням, наприклад випалюванням органічних речовин, пропусканням гострої або перегрітої пари, повітря, інертного газу (азоту). Іноді адсорбент, що втратив активність (екранований пилом, смолою), повністю замінюють.

Найперспективніші безперервні циклічні процеси адсорбційного очищення газів у реакторах з рухомим або зваженим шаром адсорбенту, які характеризуються високою швидкістю газового потоку (на порядок вище, ніж у періодичних реакторах), високою продуктивністю за газом та інтенсивністю роботи.

Загальні переваги адсорбційних методів очищення газів:

- глибоке очищення газів від токсичних домішок;
- порівняльна легкість регенерації цих домішок з перетворенням їх на товарний продукт або поверненням у виробництво; так здійснюється принцип безвідходної технології.

Адсорбційний метод особливо раціональний для видалення токсичних домішок (органічних сполук, пари ртуті тощо) у малих концентраціях, тобто як завершальний етап санітарного очищення повітряних газів.

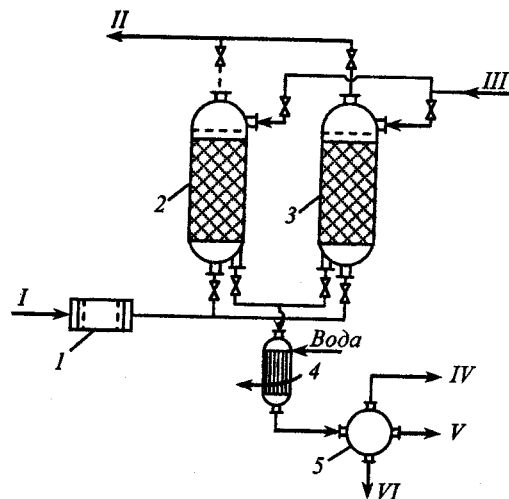


Рис. 4.7. Схема адсорбційної газоочисної установки:  
1 — фільтр; 2, 3 — адсорбери; 4 — конденсатор; 5 — сепаратор; I — очищуваний газ; II — очищений газ; III — водяна пара; IV — неконденсована пара; V — сконденсований адсорбтив у сховище; VI — водний конденсат

Недоліки більшості адсорбційних установок — періодичність процесу і пов'язана з цим низька інтенсивність реакторів, висока вартість періодичної регенерації адсорбентів. Застосування безперервних способів очищення в рухомому й киплячому шарі адсорбенту частково усуває ці недоліки, але потребує високоякісних промислових сорбентів, розроблення яких для більшості процесів ще не завершено.

**Каталітичні методи очищення газів** засновані на реакціях за наявності твердих каталізаторів, тобто на закономірностях гетерогенного каталізу. У результаті каталітичних реакцій домішки, які містить газ, перетворюються на інші сполуки, тобто на відміну від розглянутих методів домішки не вилучаються з газу, а трансформуються у нешкідливі сполуки, наявність яких допустима у вихлопному газі, або в сполуки, що легко видаляються з газового потоку. Якщо речовини, що утворилися, підлягають видаленню, то потрібні додаткові операції (наприклад, вилучення рідкими або твердими сорбентами).

Важко провести межу між адсорбційними і каталітичними методами газоочищення, оскільки такі традиційні адсорбенти, як активне вугілля, цеоліти, є активними каталізаторами для багатьох хімічних реакцій. Очищення газів на адсорбентах-каталізаторах наближають адсорбційно-каталітичним. Цей прийом очищення вихлопних газів дуже перспективний, зважаючи на високу ефективність очищення від домішок і можливість очищувати великі об'єми газів, які містять мало домішок (наприклад, 0,1–0,2 об'ємних часток  $\text{SO}_2$ ). Проте методи утилізації сполук, одержаних в процесі каталізу, інші, ніж в адсорбційних процесах.

Адсорбційно-каталітичні методи застосовують для очищення промислових викидів від оксиду сірки(IV), сірководню і сіркоорганічних сполук. Каталізатором окиснення оксиду сірки(IV) в оксид(VI) і сірководню в сірку є модифіковане домішками активне вугілля й інші вуглецеві сорбенти. За наявності парів води на поверхні вугілля в результаті окиснення  $\text{SO}_2$  утворюється сульфатна кислота, концентрація якої в адсорбенті становить залежно від кількості водяної пари за регенерації вугілля від 15 до 70 %.

Схема каталітичного окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  у зваженому шарі високоякісного активного вугілля наведена на рис. 4.8. Окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  відбувається за реакцією:

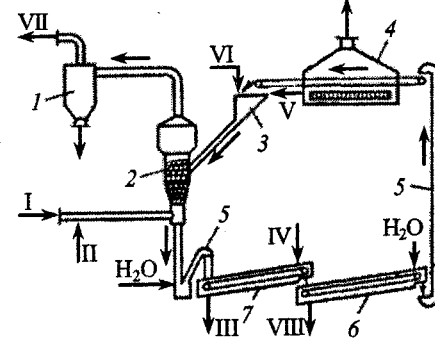
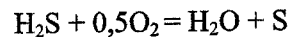


Рис. 4.8. Схема каталітичного очищення газу від сірководню у зваженому шарі активованого вугілля:  
1 — циклон-пилловловлювач; 2 — реактор зі зваженим шаром; 3 — бункер із живильником; 4 — сушильна камера; 5 — елеватор; 6 — реактор промивання каталізатора (шнек); 7 — реактор екстракції сірки (шнек-розчинник); I — газ на очищення; II — повітря з домішкою  $\text{NH}_3$ ; III — розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$  на регенерацію; IV — розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; V — регеноване вугілля; VI — свіже активне вугілля; VII — очищений газ; VIII — промивні води



...нієї каталітичної реакції є водяна пара й аміак, які потрапляють до очищуваного газу, в кількості  $\sim 0,2 \text{ г/м}^3$ . Ефективність каталізатора знижується в міру заповнення його порами, коли маса сірки досягає 70–80 % від маси вугілля, регенерують промиванням розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ . Промивний розчин полісульфату амонію розкладають гострою парою з одержанням рідкої сірки.

Окрім варто сказати про очищення димових газів ТЕЦ або інших відхідних газів, які містять  $\text{SO}_2$  (з концентрацією 1–2 %  $\text{SO}_2$ ), у зваженому шарі високоміцного активованого вугілля з одержанням як товарного продукту сульфатної кислоти і сірки.

Іншим прикладом адсорбційно-каталітичного методу може бути очищення газів від сірководню окисненням на активованому вугіллі або на цеолітах у зваженому шарі адсорбенту-каталізатора.

Значно поширений спосіб каталітичного окиснення токсичних органічних сполук і оксиду вуглецю у складі відхідних газів, із застосуванням активних каталізаторів, які не потребують високої температури запалення, наприклад металів групи платини, нанесених на носії.

У промисловості застосовують також каталітичне відновлення і гідрування токсичних домішок у вихлопних газах. На селективних каталізаторах гідрують  $\text{CO}$  до  $\text{CH}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , оксиди азоту — до  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  тощо. Застосовують відновлення оксидів азоту в елементарний азот на паладієвому або платиновому каталізаторах.

Каталітичні методи набувають дедалі більшого поширення завдяки глибокому очищенню газів від токсичних домішок (до 99,9 %) за порівняно невисоких температур і звичайного тиску, а також за дуже малої початкової концентрації домішок. Каталітичні методи дають можливість утилізувати реакційну теплоту, тобто створювати енерготехнологічні системи. Установки каталітичного очищення прості в експлуатації і малогабаритні.

Недоліки багатьох процесів каталітичного очищення — утворення нових речовин, які підлягають видаленню з газу іншими методами (адсорбція, абсорбція), що ускладнює установку і знижує загальний економічний ефект.

Термічні методи знешкодження газових викидів застосовують у разі високої концентрації горючих органічних забруднювачів або оксиду вуглецю. Простий метод — факельне спалювання — можливий, коли концентрація горючих забруднювачів близька до нижньої

межі займання. У цьому випадку домішки є паливом, температура процесу 750–900 °C і теплоту горіння домішок можна утилізувати.

Коли концентрація горючих домішок менша від нижньої межі займання, то необхідно підводити певну кількість теплоти ззовні. Найчастіше теплоту підводять домішкою горючого газу і його спалюванням у очищуваному газі. Горючі гази проходять систему утилізації теплоти і викидаються в атмосферу. Такі енерготехнологічні схеми застосовують за достатньо високого вмісту горючих домішок, інакше зростає витрата горючого газу, що додається.

Для повноцінного очищення газових викидів доцільні комбіновані методи, в яких застосовується оптимальне для кожного конкретного випадку поєднання грубого, середнього й тонкого очищення газів і пари. На перших стадіях, коли вміст токсичних домішок великий, більше підходять методи абсорбції, а для доочищення — адсорбційні або каталітичні.

Найбільш надійним і економічним способом охорони біосфери від шкідливих газових викидів є перехід до безвідходного виробництва.

#### 4.6. Утилізація твердих відходів

У хімічній промисловості та суміжних галузях утворюється велика кількість твердих відходів, що скорочують земельний фонд і отруюють ґрунт. Важливою умовою охорони ґрунтів є суворе дотримання науково обґрунтованих методик внесення добрив і обробки рослин отрутохімікатами.

Одним із самих багатотоннажних відходів хімічної промисловості є піритовий недогарок, що утворюється в процесі виробництва сульфатної кислоти. На сульфатнокислотних заводах накопичено близько 40 млн т піритових недогарків, причому щорічно додається 7 млн т. Недогарок складається з оксидів заліза, сульфатів і оксидів інших металів, кварцу, алюмосилікатів і неокисненого  $\text{FeS}_2$ . Недогарки містять близько 58 % Fe, до 2 % Cu, невелику кількість срібла, золота й інші цінні компоненти. Піритові недогарки можуть бути використані в цементній і скляній промисловості. Найперспективнішою комплексною переробкою недогарків з високим вмістом Cu, Zn, Pb, Ag і S є хлорувальне випалення, що допомагає вилучити й використати цінні компоненти цього відходу. Після вилучення цінних металів хлорувальним випаленням огарок є сировиною для

**Утворення осадів.** Як хлорувальний агент можна застосувати відхід від виробництва осадів — розчин хлориду кальцію. Недогарок змішується з водою. При цьому відбувається сублимація кольорових металів, утворення міцних гранул — сировини для доменного виробництва чавуну.

Значну кількість твердих відходів утворюється в процесі виробництва калійних добрив із сильвініту ( $KCl$   $NaCl$ ). На 1 т хлориду калію утворюється 1,8–2,6 т так званих галітових відходів — хлориду натрію з домішками  $KCl$  та інших солей. Складування галітових відходів займає великі площі сільськогосподарських угідь і призводить до засолення ґрунту, підвищення вмісту мінеральних солей у підземних водах. Галітові відходи можна переробляти на кухонну сіль. Однак сьогодні на заводах калійних добрив накопичено близько 500 млн т галітових відходів (щорічно додається 50 млн т), а їх використання становить не більше 5,6 млн т за рік. Проводять і планують захоронення галітових відходів у вироблених копальнях.

Виробництво фосфатних добрив у процесі збагачення фосфатної сировини флотацією зумовлює утворення великої кількості хвостів збагачення — 1,7–2 т на 1 т фосфату. Комплексна переробка цих відходів необхідна з екологічною метою, а також з метою одержання кольорових і рідкісних металів ( $Al$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Ga$ ) та цінних неметалічних продуктів — соди, поташу, цементу тощо. Ще один з найбільших великотоннажних відходів хімічної промисловості — це фосфогіпс, що скидається підприємствами, які виробляють фосфатну кислоту і фосфатні добрива. Велику кількість твердих відходів скидають підприємства азотної промисловості, виробництва високомолекулярних матеріалів і багато інших хімічних виробництв. Відходи хімічної промисловості все частіше утилізують як вторинну сировину. Проте цілий ряд хімічних заводів, побудованих без урахування вимог екології, до переведення їх на замкнений виробничий цикл ще тривалий час нарощуватимуть потужність і скидатимуть дедалі більшу кількість твердих відходів. Необхідно у короткі терміни повністю утилізувати відходи, доводячи їх до товарної продукції або використовуючи як вторинну сировину. Неутилізовані тверді відходи необхідно знешкоджувати і захоронювати. Орні й лісові ділянки земель, зайняті раніше твердими промисловими відходами, треба рекультивувати, тобто відновлювати природний ландшафт. Для збереження літосфери необхідно постійно проводи-

ти рекультивацію земель навколо промислових підприємств, а також під час розкриття земної поверхні з метою видобування корисних копалин та прокладання газо- і нафтопроводів тощо.

Існують такі методи знешкодження і захоронення твердих промислових відходів: біологічне окиснення в умовах, що моделюють природні; термічна обробка; складування відходів на поверхні ґрунту; захоронення особливо шкідливих відходів на ділянках, що не мають господарського значення — яри, кар'єри, шурфи, траншеї, свердловини.

Біологічне окиснення застосовується для знешкодження твердих відходів, зокрема осадів, що утворюються в системах біологічного очищення.

Термічне оброблення — найбільш надійний спосіб знешкодження й утилізації твердих відходів. Спалювання здійснюють у високо-температурних хімічних реакторах — печах, що забезпечують: добре перемішування для розвитку поверхні контакту фаз та для прискорення зовнішньої і внутрішньої дифузії кисню з метою максимального окиснення органічної частини відходів; високу температуру, достатню для повного знешкодження токсичної частини відходів.

Найчастіше застосовують барабанні і камерні печі, а також циклонні й зі зваженим (киплячим) шаром твердого металу. У барабанних печах відходи проходять кілька температурних зон — підсушування, підготовки до спалювання, займання, горіння, допалювання. У зоні підсушування застосовують відхідні димові гази з температурою 800–1000 °С. У зоні підготовки твердого матеріалу відбувається часткова відгонка летких органічних продуктів; температура смоли, що утворюється, сягає 300 °С — температури займання окремих складових відходів. Горіння твердої маси (в усіх типах печей) розпочинається за температури 600 °С. Температуру в зоні горіння підтримують у межах 1100–1500 °С. Якнайповніше й інтенсивніше відбувається спалювання в циклонних печах і печах зваженого шару завдяки інтенсивному перемішуванню твердого матеріалу з повітрям.

Дуже перспективна термічна обробка твердих відходів методом піролізу; продукти піролізу можуть бути енергетичним паливом, а також сировиною для органічного синтезу. Піроліз проводять у вертикальних циліндрових (ретортних) печах. Нагрівання забезпечують за допомогою електричної дуги, струмів високої частоти або застосуванням твердих теплоносіїв-розплавів солей, продуктів піролізу твердого палива (напівкокс) та ін. Піроліз ведуть за 300–

...варовано від потрібного складу газоподібних продуктів. ...відходи від складу відходів, що переробляється, і від ...вони в один піролізу. Для попередження утворення сажі і ...продуктів у реакційну зону вводять водяну пару. Тверді відходи піролізу можна утилізувати як наповнювач для пластмас і гум, як сорбент.

Тверді відходи переробляють також під високим тиском, під дією якого утворюються спресовані матеріали, які може використовувати промисловість будівельних матеріалів; таким методом обробляють відходи деревини, відвали золи, відходи збагачення мінеральної сировини. Захоронення твердих промислових відходів у поверхневих сховищах — найпоширеніший досі спосіб їх знешкодження. Такий спосіб призводить до відчуження великих ділянок землі, які могли б корисно використовуватися, і до забруднення поверхневих і підземних вод. Раніше вже наводилися відомості про сховища фосфогіпсу біля суперфосфатних заводів, піритового недогарку сульфатнокислотних підприємств, шламосховища дистильної рідини содових заводів, інших звалищах відходів. Основний тип поверхневих сховищ — шламосховища, які будують за каскадним принципом. Шламосховища включають чашу, береги, дамбу і дренажну систему, що захищає ґрунти від спорудженням від деформацій, фільтрацій, і відводять зі сховища забруднені стоки для знешкодження.

Захоронення промислових токсичних відходів на ділянках, що не мають господарського значення, проводять після їх стабілізації обробкою, що зв'язує або цементує речовинами — рідким склом, цементними розчинами, бітумами. Одержані блоки закладають у кар'єри, свердловини, шурфи й інші природні або штучні поглиблення у поверхневих шарах землі. Такий прийом застосовують для відходів, що містять сполуки ртуті, миш'яку, ціанідів, а також для слаборадіоактивних відходів.

Усі способи консервації й захоронення твердих відходів зовсім не безпечні, ведуть до відчуження корисних ґрунтів і пов'язані зі значними витратами. Такі прийоми надалі недоцільні і повинні замінюватися цілковитою утилізацією твердих відходів, насамперед як вторинна сировина.

Одна з важливих екологічних проблем — вилучення і використання твердих відходів великих промислових міст. Технічно вирішене питання використання побутових відходів. Відходи достав-

ляють на завод у контейнерах і сортують на конвесрах. Металевий брухт відокремлюють за допомогою магнітних сепараторів; метали пресують у блоки масою 60–100 кг. Потім відходи здрібнюють і подають у біологічні барабани, де відбувається знешкодження і переробка відходів у компост. Біобарабан — реактор, що обертається, в який протитечею твердому матеріалу подають повітря. За 1–3 доби аерації при 50–60°C (температура підвищується за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів) відходи знешкоджуються і перетворюються на рихлий компост, який використовують як добриво на полях і у теплицях. Некомпостована частина відходів (текстиль, гума, пластмаси, деревина та ін.) може бути термічно оброблена — піролізом з одержанням газу і смоли — за допомогою палива або хімічної сировини.

Заводи з перероблення твердих побутових відходів працюють або будуються у багатьох містах України і за кордоном.

#### 4.7. Очищення стічних вод хімічних виробництв

До рідких відходів належать забруднені розчинники, різні фільтрати, скрубєрні рідини, кубові залишки, відпрацьовані кислоти, оливи й органічні теплоносії, стічні води тощо.

Рідкими відходами є гомогенні (розчини) або гетерогенні (емульсії і суспензії) системи. Власне розчини, у свою чергу, можна поділити на дві групи, якоюсь мірою зумовлюючи методи їх перероблення: органічні рідини з розчиненими у них речовинами і водні розчини.

Стічні води хімічних виробництв очищають механічними, фізико-хімічними, біохімічними й термічними методами. На рис. 4.9 наведена схема класифікації основних методів очищення стічних вод за фазно-дисперсною характеристикою і хімічним складом домішок.

Вибір схеми очищення стічних вод залежить від багатьох чинників. Вона повинна забезпечувати мінімальне скидання стічних вод у водоймище, максимальне використання очищених стічних вод у технологічних процесах і схемах оборотного водопостачання, повніше вилучення цінних домішок.

Для очищення стічних вод використовують три основні типи очисних споруд: локальні (цехові), загальні (заводські) і районні або міські. На хімічних підприємствах застосовують в основному локальні й загальні очисні споруди. Районні або міські очисні споруди призначені для очищення господарчо-побутових і промислових стічних вод району.

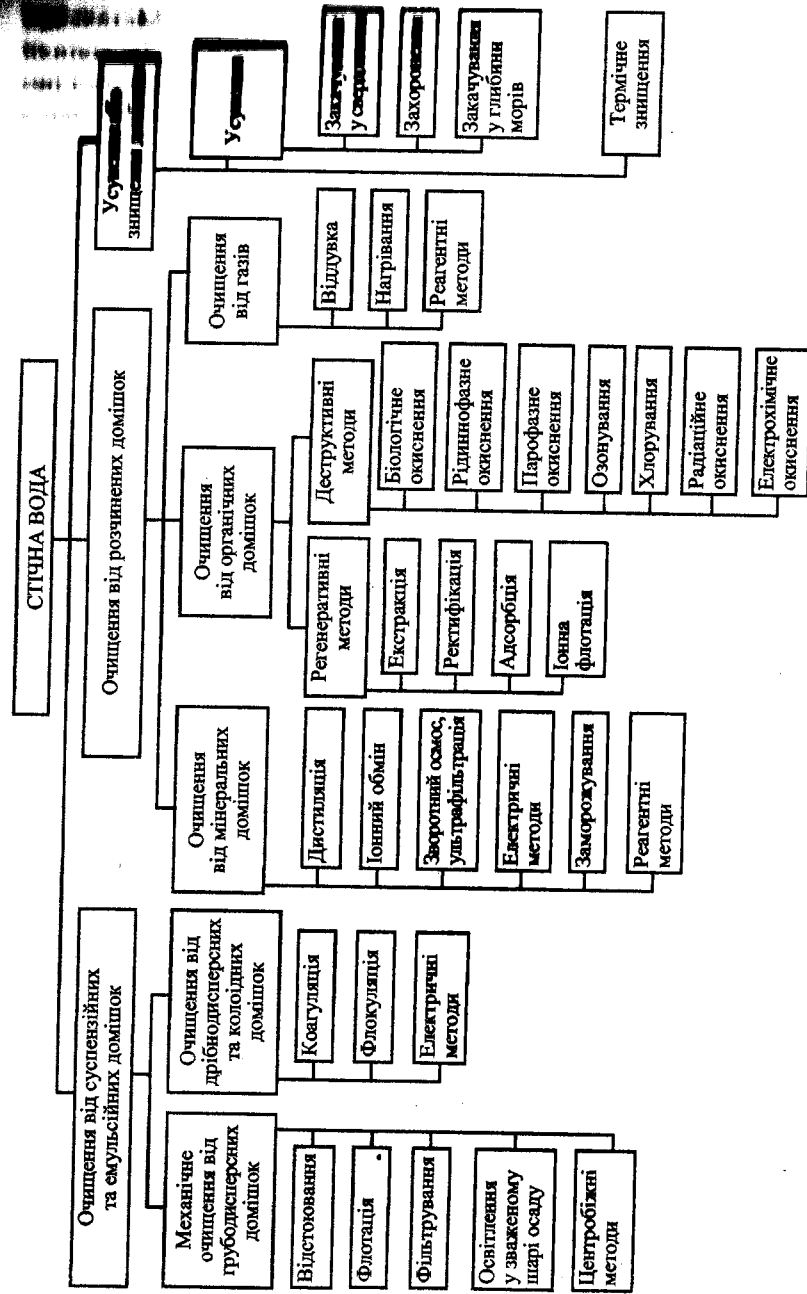


Рис. 4.9. Класифікація основних методів очищення стічних вод

Механічні методи очищення включають в основному відстоювання, освітлення й фільтрування. Вони використовуються для видалення крупнодисперсних суспензій.

Фізико-хімічні методи застосовують для очищення стічних вод від дрібнодисперсних, колоїдних і розчинених речовин. До цих методів належать: флотація, дистиляція, ректифікація, абсорбція, іонний обмін, зворотний осмос та ін.

Флотація широко застосовується для освітлення стічних вод, забруднених легкими і високодисперсними суспензіями. Принцип флотації полягає в тому, що бульбашки повітря, які диспергують у суспензії, прилипають до частинок суспензії і спливають разом з ними на поверхню рідини, утворюючи над нею піну. У пінний шар крім твердих суспензій переходять багато емульсій, а також розчинені у стічних водах поверхнево-активні речовини різних класів.

Дрібнодисперсні й колоїдні частинки, а також низькоконцентровані емульсії видаляють зі стічних вод за допомогою коагулянтів і флокулянтів. Як коагулянти використовують частіше всього  $Al_2(SO_4)$  і  $FeCl_3$ , як окремо, так і в суміші. В останньому випадку перебіг процесу коагуляції відбувається у ширшому інтервалі рН і температур. Підвищення ефекту коагуляції досягається з додаванням флокулянтів (поліакриламід, активної силіцієвої кислоти тощо). Додавання флокулянтів прискорює утворення пластівців, покращує їх структуру і підвищує ефективність освітлення води.

Розчинні неорганічні сполуки видаляють зі стічних вод з використанням різних іонних процесів: переведенням їх у малодисоційовані сполуки (нейтралізація, комплексоутворення), фіксацією на твердій фазі іонів (H- і Na-катіонітування), сепарацією зміни фазового стану води з переведенням її в пароподібний стан (дистиляція) або у тверду фазу (виморожування гідратуутворення), перерозподіленням іонів у рідкій фазі (екстракція, зворотний осмос), розділенням іонів в електричному полі тощо. Найчастіше установками для проведення цих процесів доповнюють основні очисні споруди.

Розчинені у стічних водах гази й молекулярно-розчинні органічні речовини видаляють за допомогою активованого вугілля, застосування якого засноване на тому, що розчинені у воді домішки вступають у молекулярну взаємодію з високорозвиненою поверхнею вугілля і більше чи менш міцно на ній закріплюються. На вугіллі добре сорбуються малорозчинні у воді сполуки.

Біохімічні методи очищення стічних вод застосовують для оброблення стоків, що містять органічні речовини в розчиненому або тонко

дистрофічному вигляді. Деякі мікроорганізми здатні переробляти й органічні опилки вуглецю, азоту, фосфору, калію та інших елементів.

Біохімічне очищення проводиться в аеробних і анаеробних умовах, в основному в аеробних. В анаеробних умовах переважно зброджує осади й у ряді випадків проводять денітрифікацію стічних вод.

При біохімічному очищенні стічних вод частина окиснюваних мікроорганізмами речовин використовується в процесі біосинтезу (утворення біомаси — активного мулу або біоплівки), а інша частина перетворюється на нешкідливі продукти окиснення: воду,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  та інше.

Біоочисні споруди поділяють на дві групи: споруди, очищення яких відбувається за близьких до природних умов (поля зрошування і фільтрації, біологічні ставки), і споруди, очищення в яких відбувається у штучно створених умовах (біофільтри, аеротенки, аерофільтри, метантенки).

Недоліками біохімічних методів є: високі капітальні витрати, мала швидкість окиснювальних процесів, для завершення яких потрібні великі місткості очисних споруд; висока чутливість до змін температури й концентрації домішок; токсична дія на мікроорганізми ряду органічних і неорганічних сполук. Так, фенол, формальдегід, етери (естери) і кетони викликають денатурацію білків протоплазми або руйнують оболонку кліток. Особливо токсичні солі важких металів (Hg, Sb, Pb, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Fe) і деякі неорганічні солі наявні у стічних водах у великій кількості.

Ряд характерних для хімічних виробництв сполук (нітробензол, дихлорметан, 1,2-дихлоретан, хлороформ, хлорбензол, третинні алкілбензолсульфонати, діетиловий етер, циклогексан, гідрохінон та ін.) не руйнуються мікроорганізмами.

Розчинені органічні сполуки видаляють з води регенераційними (перегонка, екстракція, адсорбція, ректифікація, іонний обмін, зворотний осмос і ультрафільтрація, флотація та ін.) і деструктивними (вогняне знешкодження, рідкофазне окиснення, термокаталітичне окиснення у паровій фазі, озонування) методами.

Регенераційні методи дають можливість не тільки знешкоджувати стічні води, а й вилучати з них цінні домішки. Створення хімічних комплексних безвідходних виробництв підвищує значення і перспективи використання цих методів очищення стічних вод.

Деструктивні методи застосовують у разі неможливості або економічної недоцільності вилучення домішок зі стічних вод.

Для ліквідації бактерійного забруднення стічних вод їх знезаражують (дезінфікують).



## 5. ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

### 5.1. Основні властивості та застосування сульфатної кислоти

Безводна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моногідрат) — важка, оліїста рідина з густиною  $1,8305 \text{ г/см}^3$  (за  $20^\circ\text{C}$ ), кипить за  $279,6^\circ\text{C}$  і тиску  $101\,325 \text{ Па}$ , кристалізується за температури  $10,37^\circ\text{C}$ . При нагріванні вище  $200^\circ\text{C}$  безводна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  частково розкладається за схемою:



утворюючи азеотропну суміш, яка містить 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 1,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ , і має температуру кипіння  $338,8^\circ\text{C}$ . Сульфатна кислота змішується з  $\text{H}_2\text{O}$  у будь-яких співвідношеннях, утворюючи гідрати ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) з виділенням великої кількості тепла ( $937,84 \text{ кДж/кг H}_2\text{SO}_4$ ). З  $\text{SO}_3$  безводна сульфатна кислота утворює дві сполуки:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ . Розчин  $\text{SO}_3$  у  $\text{H}_2\text{SO}_4$  від 18 до 65 % називають олеумом. На рис. 5.1 наведено діаграму кристалізації гідратів  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для виробництва, транспортування і застосування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  велике значення мають зміни температури плавлення й кипіння її залежно від концентрації. Як видно з діаграми,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з водою утворює кілька евтектичних сумішей. Суміш, що має найнижчу температуру кристалізації, містить 38 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Окремі види  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за своїм складом близькі до таких евтектичних сумішей: 75%-й розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кристалізується за  $-41^\circ\text{C}$ ); 93,3%-а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кристалізується за  $-37,85^\circ\text{C}$ ); олеум з вмістом 18,07 % вільного  $\text{SO}_3$  (кристалізується за  $-17,05^\circ\text{C}$ ), а також неевтектична суміш 98%-ї  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кристалізується за  $+0,1^\circ\text{C}$ ). Розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що містять близько 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , з нагріванням виділяють тільки водяну пару, а над олеумом, у якому понад 20 %  $\text{SO}_3$ , практично стоїть пара  $\text{SO}_3$ .

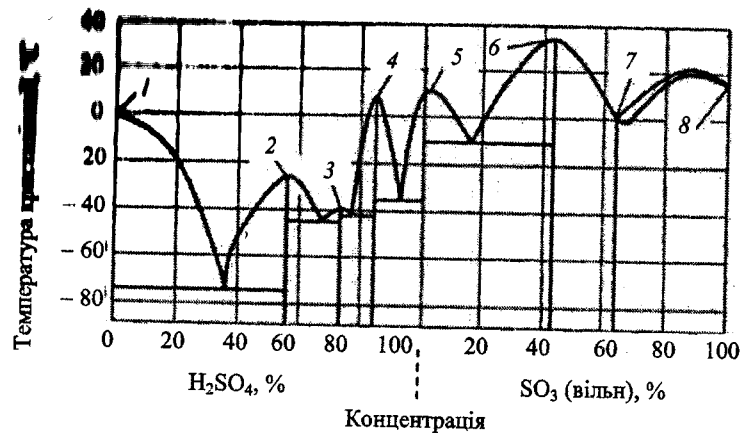


Рис. 5.1. Температура кристалізації розчинів сульфатної кислоти: 1 —  $H_2O$ ; 2 —  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ; 3 —  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ; 4 —  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ; 5 —  $H_2SO_4$ ; 6 —  $H_2SO_4 \cdot SO_3$ ; 7 —  $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$ ; 8 —  $SO_3$

Діаграму кипіння водних розчинів  $H_2SO_4$ , наведену на рис. 5.2, використовують для визначення режиму концентрування розведеної  $H_2SO_4$ .

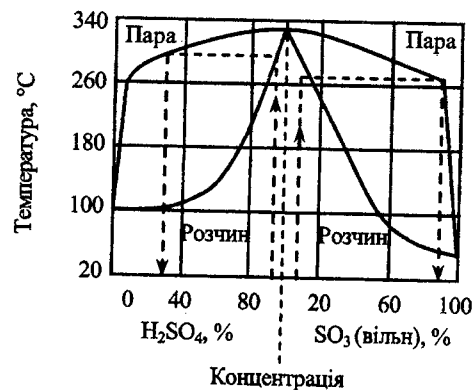


Рис. 5.2. Залежність температури кипіння сульфатної кислоти від її складу (діаграма фазової рівноваги між рідиною та паром) за атмосферного тиску

Як видно з діаграми, температура кипіння розчину, який містить менше 80%  $H_2SO_4$  лежить нижче  $200^\circ C$ . Під час нагрівання до пари

переходить майже тільки вода. Якщо концентрація кислоти вища за 93%, у паровій фазі значно підвищується вміст  $H_2SO_4$ . Пара  $H_2SO_4$  з підвищенням температури дисоціює за рівнянням (5.1) за температур вищих  $400^\circ C$  молекул  $SO_3$  у паровій фазі більше, ніж  $H_2SO_4$ . При подальшому нагріванні відбувається дисоціація оксиду  $SO_3$ , який за температури вищої за  $1000^\circ C$  дисоціює майже повністю.

Сульфатна кислота надзвичайно активна, вона дуже добре сполучається з водою, відбираючи її навіть від хімічних сполук. Рослини і тваринні тканини, що містять у своєму складі вуглеводні (целюлозу, крохмаль, цукор), обвуглюються концентрованою  $H_2SO_4$ . У розведеній  $H_2SO_4$  целюлоза і крохмаль перетворюються на цукор. На шкірі людини  $H_2SO_4$  викликає тяжкі опіки.

Переважна більшість  $H_2SO_4$  витрачається на виробництво мінеральних добрив. Майже всі інші кислоти та багато солей виробляються за участю  $H_2SO_4$ ; її широко використовують у виробництві кольорових і рідкісних металів; у металообробній промисловості.  $H_2SO_4$  та її солі застосовують для протравлення металевих виробів перед їх лудінням, нікелюванням, хромуванням або цинкуванням.

Значну кількість  $H_2SO_4$  використовують для очищення нафтопродуктів, у виробництві барвників, лаків, ліків, спиртів, ефірів, синтетичних мийних засобів, отрутохімікатів, вибухових речовин, пластичних мас та ін. Її застосовують у текстильній промисловості для протравлення тканин, для сульфонування органічних сполук, у промисловості органічного синтезу, для виробництва іонообмінників, штучного волокна. Сульфатну кислоту застосовують у харчовій промисловості для виробництва крохмалю, патоки та інших продуктів, а також для сушіння газів, при концентруванні різних кислот.

Серед мінеральних кислот, які виробляються хімічною промисловістю, сульфатна кислота (СК) за обсягом виробництва і споживанням займає перше місце. Пояснюється це і тим, що вона найдешевша з усіх кислот, а також її властивостями. СК не димить, у концентрованому вигляді не руйнує чорні метали, водночас є однією з самих сильних кислот, у широкому діапазоні температур (від  $-40 - 20$  до  $260 - 336,5^\circ C$ ) перебуває в рідкому стані. Галузі використання СК наведені на рис. 5.3.

Виробництво  $H_2SO_4$  у усьому світі постійно зростає. Відповідно до державних стандартів виробляється три сорти  $H_2SO_4$ : технічна, акумуляторна та реактивна. Крім  $H_2SO_4$  виробляється також олеум (0% вільного  $SO_3$ , кристалізується за  $-11^\circ C$ ).

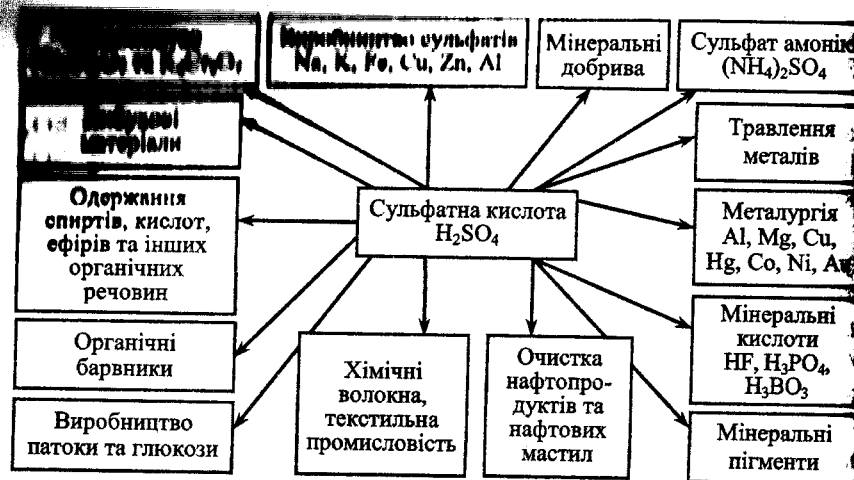


Рис. 5.3. Застосування сульфатної кислоти

Технічна кислота через домішки має темний колір. За концентрації 92,5 °С технічна кислота кристалізується за -35 °С.

До акумуляторної кислоти ставлять високі вимоги щодо її чистоти. Нормуються вміст Mn, Fe, As, оксидів азоту, важких металів, нелеткого залишку та ін. Акумуляторну кислоту виробляють контактним методом, вона містить 92–94 %  $H_2SO_4$ .

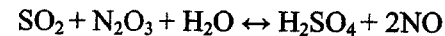
Реактивну  $H_2SO_4$  виробляють трьох марок: хімічно чисту (х. ч.), чисту для аналізу (ч. д. а.) і чисту (ч.).

Як правило, її добувають у кварцовій або платиновій апаратурі контактним способом, вона містить 96–98 %  $H_2SO_4$ .

### 5.2. Методи виробництва сульфатної кислоти

Відкриття  $H_2SO_4$  можна віднести до X ст. Ще у XIII ст.  $H_2SO_4$  добували прожарюванням залізного купоросу, через що й досі один із сортів  $H_2SO_4$  називають купоросним маслом. Понад 200 років  $H_2SO_4$  добували нітрозним способом і понад 100 років — контактним способом.

У Росії перший сульфатнокислотний завод для добування  $H_2SO_4$  нітрозним способом було збудовано біля Москви у 1805 р. Процес здійснювався у свинцевих камерах періодичної дії, у яких спалювали сірку або сірчисті сполуки у суміші з селітрою за наявності води. Сульфатну кислоту відводили з камери і процес повторювався.



З кінця XIX ст. набув поширення контактний спосіб виробництва  $H_2SO_4$ , який полягає в тому, що окиснення  $SO_2$  до  $SO_3$  відбувається на поверхні твердого катализатора без допомоги оксидів азоту. Контактний спосіб дав можливість добувати олеум і чистішу  $H_2SO_4$ . Важливим кроком у розвитку контактного способу була заміна дорогого платинового катализатора ванадієвим, що дало великий економічний ефект і спростило технологію виробництва  $H_2SO_4$ .

### 5.3. Сировинна база сульфатнокислотного виробництва

Незалежно від способів виробництва  $H_2SO_4$  першою стадією його є добування сірчистого газу, який утворюється при спалюванні самородної S або випалюванні різних сірчистих мінералів: природних сірчистих сполук заліза, міді, цинку, свинцю тощо; гіпсу й ангідриду та ін. У дореволюційній Росії майже половина заводів працювала на сировині, завезеної з Іспанії та Норвегії.

В Україні сульфатнокислотне виробництво не повністю забезпечене власною сировиною. Із сірчистих сполук найбільш поширеним є сірчаний колчедан (пірит  $FeS_2$ ), який супроводжує залізні руди. Чистого  $FeS_2$  в природі немає. Основними домішками сировини є сульфід міді, цинку, свинцю, мис'яку, а також селен, телур, тальк, кварц, солі кальцію й магнію, невелика кількість золота й срібла. Важливим джерелом сировини для добування  $SO_2$  є також поліметалічні сульфідні руди кольорових металів — міді, цинку та ін. При добуванні 1 т червоної міді утворюється 7,3 т  $SO_2$ , з якого можна добути 11 т  $H_2SO_4$ . Використання газів випалення руд чорної та кольорової металургії крім економічної доцільності сприяє створенню санітарно-гігієнічних умов праці і запобігає забрудненню навколишнього середовища. Для виробництва  $H_2SO_4$  використовують також сірчистий газ, який виділяється в процесі переробки кислого гудрону — відходів нафтопереробного виробництва. Частка використання сірки у виробництві сульфатної кислоти збільшується в Україні й у світі. У майбутньому передбачається збільшення частки сірчистих газів і відхідних  $H_2S$  у виробництві  $H_2SO_4$ .

Традиційно основними джерелами сировини є сірка і залізний (сірчаний) колчедан. Близько половини сульфатної кислоти в Украї-

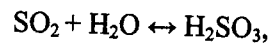
ні одержують із сірки, третину — з колчедану. Значне місце у сировинному балансі займають гази кольорової металургії, що містять оксид сірки(IV).

З метою захисту навколишнього середовища в усьому світі вживають заходів з використання відходів промисловості, що містять сірку. В атмосферу з газами теплових електростанцій і металургійних заводів оксиду сірки(IV) викидається значно більше, ніж використовується для виробництва сульфатної кислоти. За низької концентрації SO<sub>2</sub> у таких газах, їх переробка поки що не реалізована. Водночас відхідні гази — найдешевші сировина, низькі оптові ціни і на колчедан, найдорожчою ж сировиною є сірка.

Отже, для того, щоб виробництво сульфатної кислоти із сірки було економічно доцільним, має бути розроблена схема, в якій вартість її переробки буде суттєво нижчою від вартості переробки колчедану або відхідних газів.

#### 5.4. Хімічна схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану

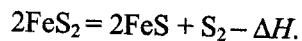
У промисловості сірчистим газом називають газову суміш, яка містить 7–15 % SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> і N<sub>2</sub> у різному співвідношенні залежно від якості сировини та умов її випалювання. Сірчистий ангідрид SO<sub>2</sub> — це безбарвний газ з характерним різким запахом; подразнює слизову оболонку очей і дихальних шляхів. Він у 2,3 раза важчий за повітря, за температури –10°C і атмосферному тиску зріджується, взаємодіючи з водою, утворює нестійку сірчисту кислоту:



яка існує тільки у водному розчині. Рідкий SO<sub>2</sub> застосовують у холодильній техніці, для вибілювання паперової маси та цукрових розчинів, як консервувальну речовину для транспортування та зберігання плодів тощо. Вміст SO<sub>2</sub> в повітрі робочих приміщень не повинен перевищувати 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Сировиною для виробництва сульфатної кислоти служить колчедан, основним компонентом якого є пірит FeS<sub>2</sub>.

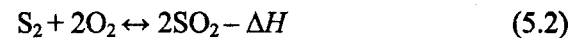
Першою стадією процесу випалювання піриту є його дисоціація, яка відбувається дуже швидко за температур, вищих за 500 °C:



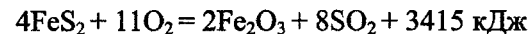
Сульфід заліза окиснюється з виділенням тепла при випаленні піриту:



Сірка згорає у газовому стані:



Сумарне рівняння для всього процесу випалювання колчедану з утворенням оксиду заліза(III) буде таким:



Якщо реакція супроводжується утворенням залізної окалини, то рівняння реакції матиме такий вигляд:



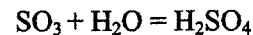
Одержання сульфатної кислоти включає кілька етапів.

Першим етапом є одержання оксиду сірки(IV) окисненням сірковмісної сировини.

Наступний окиснювальний процес характеризується дуже високим значенням енергії — етап перетворення оксиду сірки(IV) на оксид сірки(VI). Для зниження енергії активації необхідно, як правило, застосовувати каталізатори. Залежно від того, як здійснюється процес окиснення SO<sub>2</sub> у SO<sub>3</sub>, розрізняють два основні методи одержання сульфатної кислоти.

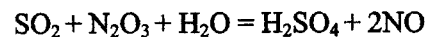
У контактному методі одержання сульфатної кислоти процес окиснення SO<sub>2</sub> у SO<sub>3</sub> проводять на твердих каталізаторах.

Оксид сірки(VI) переводять у сульфатну кислоту на останній стадії процесу — абсорбції оксиду сірки, яку спрощено можна подати рівнянням реакції:



Для проведення процесу за нітрозним (баштовим) методом як переносник кисню використовують оксиди азоту.

Окиснення оксиду сірки(IV) здійснюється у рідкій фазі й кінцевим продуктом є сульфатна кислота:

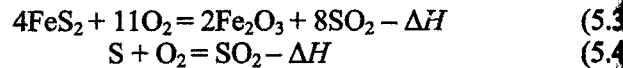


Сьогодні у промисловості в основному застосовують контактний метод одержання сульфатної кислоти, що дає можливість використовувати апарати з більшою інтенсивністю.



### 5.5. Фізико-хімічне обґрунтування технологічних режимів стадій виробництва сульфатної кислоти

Розглянемо процес одержання сульфатної кислоти контактним методом з двох видів сировини: сірчаного (залізного) колчедану й сірки. Першою стадією процесу є окиснення сировини одержанням випалювального газу, що містить оксид сірки(IV). Залежно від виду сировини відбуваються екзотермічні хімічні реакції випалення:



За перебігу реакції (5.3) крім газоподібного продукту реакції  $\text{SO}_2$  утворюється твердий продукт  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , який може бути наявний у газовій фазі у вигляді пилу. Колчедан містить різні домішки, зокрема сполуки міді, свинцю й фтору, які в процесі випалення переходять у газову фазу. Наявність цих сполук на стадії контактної окиснення оксиду сірки(IV) може спричинити отруєння каталізатора, тому реакційний газ після стадії випалення колчедану повинен бути заздалегідь спрямований на стадію підготовки до контактної окиснення (друга стадія), яка крім очищення від каталітичних отруєнень включає вилучення парів води (осушення), а також одержання побічних продуктів (Se і Te).

Якщо обпалювальний газ одержують спалюванням сірки, то відпадає необхідність очищення від домішок. Стадія підготовки газу включатиме лише осушення газу й утилізацію теплоти.

На третій стадії відбувається оборотна екзотермічна хімічна реакція контактної окиснення оксиду сірки(IV):



Остання стадія процесу — абсорбція оксиду сірки(VI) концентрованою сульфатною кислотою або олеумом. Окремі етапи одержання сульфатної кислоти можуть бути по-різному скомбіновані у технологічній схемі процесу. На рис. 5.4 наведена принципова схема процесу одержання сульфатної кислоти.

Одним із способів є одержання сульфатної кислоти з колчедану за відкритою схемою за так званим одинарним контактуванням.

Найважливішим завданням у виробництві сульфатної кислоти є підвищення ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$ . Крім збільшення

продуктивності за сульфатною кислотою виконання цього завдання допомагає вирішити й екологічні проблеми — знизити викиди у навколишнє середовище шкідливого компонента  $\text{SO}_2$ .

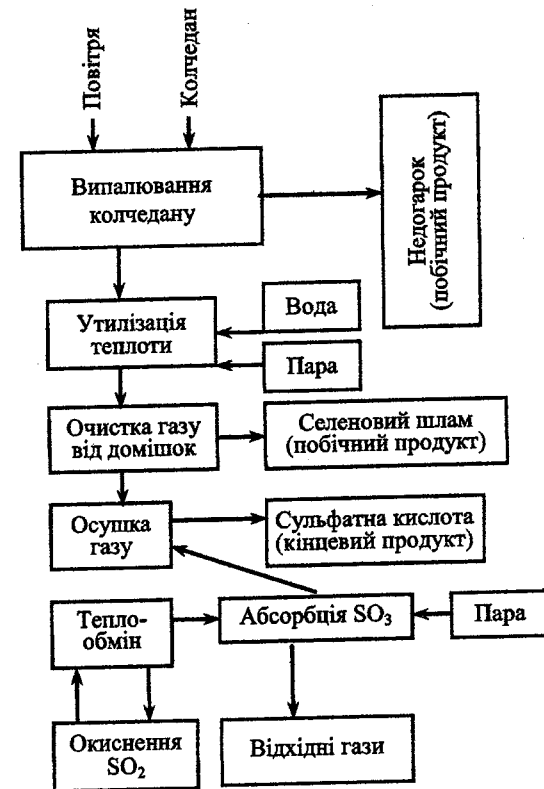


Рис. 5.4. Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану методом одинарного контактування

Підвищення ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  може бути досягнуто різними способами. Найпоширеніший з них — створення схем подвійного контактування та подвійної абсорбції (ПК-ПА).

Іншим можливим варіантом розв'язання того самого завдання є проведення процесу за циклічною (замкнутою) схемою із застосуванням технічного кисню.

Слід відзначити, що принципова схема, наведена на рис. 5.4, є лише попередньою, що не містить великої кількості інформації.

...у ній не відбитий теплообмін між окремими потоками. Для енерготехнологічної схеми, не вказані типи апарату, що використовуються у кожному вузлі тощо. Розв'язати проблеми можна, провівши аналіз фізико-хімічних і технологічних особливостей окремих стадій процесу.

Розглянемо особливості виробництва сульфатної кислоти з кочедану й сірки контактним способом за відкритою (нециклічною) схемою. З наведеної на рис. 5.4 принципової схеми випливає, що ній можна виділити чотири основні великі стадії:

- одержання пічного газу, що містить оксид сірки(IV);
- підготовка пічного газу до контактного окиснення;
- каталітичне окиснення оксиду сірки(IV);
- абсорбція оксиду сірки(VI).

За різним технологічним оформленням деякі деталі цих стадій особливо стадія 2, відрізнятимуться, проте принциповий підхід до їх здійснення й вибору технологічного режиму залежить від тих завдань, які розв'язуються на даному етапі й у різних конкретних процесах виробництва сульфатної кислоти буде однаковим.

**Одержання пічного газу з сірки.** При спалюванні сірки перебігає незворотна екзотермічна реакція (5.2) з виділенням дуже великої кількості теплоти:  $\Delta H - 362,4 \text{ кДж/моль}$ , або в перерахунку на одиницю маси  $362,4/32 = 11,325 \text{ кДж/кг} = 11325 \text{ кДж/кг S}$ .

Розплавлена рідка сірка, що подається на спалювання, випаровується (кипить) за температури  $444,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; теплота випаровування становить  $288 \text{ кДж/кг}$ . Як видно з наведених даних, теплоти реакції горіння сірки цілком достатньо для випаровування вихідної сировини, тому взаємодія сірки й кисню відбувається у газовій фазі (гомогенна реакція).

Спалювання сірки у промисловості проводять так. Сірку заздалегідь розплавляють (для цього можна використовувати водяну пару, одержану з утилізації теплоти основної реакції горіння сірки). Оскільки температура плавлення сірки порівняно низька, то способом відстоювання і подальшої фільтрації від сірки легко відокремити механічні домішки, що не перейшли в рідку фазу, й одержати вихідну сировину достатнього ступеня чистоти. Для спалювання розплавленої сірки використовують два типи печей — форсункові і циклонні. У них необхідно передбачити розпилювання рідкої сірки для її швидкого випаровування та забезпечення надійного контакту з повітрям у всіх частинах апарата.

На рис. 5.5 зображена циклонна піч для спалювання сірки.

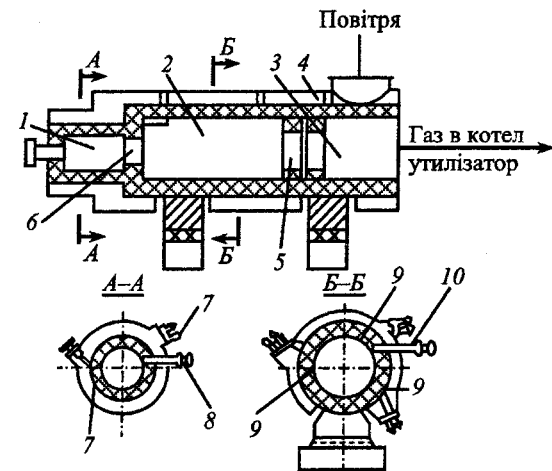


Рис. 5.5. Циклонна піч для спалювання сірки:

- 1 — форкамера; 2, 3 — камери допалювання; 4 — повітряний короб;  
5, 6 — перетискувальні кільця; 7, 9 — сопла для подавання повітря;  
8, 10 — форсунки для подавання сірки

Вона складається з двох горизонтальних циліндрів — форкамери 1 і двох камер допалювання 2 і 3. Піч має повітряний короб (сорочку) 4 для зниження температури зовнішньої оболонки печі і запобігання витіканню оксиду сірки(IV). У форкамеру через дві групи сопел 7 тангенціально вдувають повітря; через форсунку механічного типу 8 також тангенціально надходить розплавлена сірка. Пічний газ, що утворюється при спалюванні рідкої сірки, разом з парами сірки надходить через перетискувальне кільце 6 з форкамери в першу камеру допалювання 2, в якій також розміщені повітряні сопла 9 і форсунки для подавання сірки 10. З першої камери допалювання газ через перетискувальне кільце 5 надходить у другу камеру допалювання 3, де догоряють залишки сірки (у проміжку між перетискувальними кільцями 5 і 6 до газу додають повітря).

Із печі обпалювальний газ надходить у котел-утилізатор і далі у наступні апарати.

Концентрація оксиду сірки(IV) у пічному газі залежить від співвідношення сірки й повітря, що подається на спалювання. Якщо повітря беруть у стехіометричній кількості, тобто на кожен моль

Форму (1) можна писати, то чи повного згоряння сірки концентрація д  
 становитиме об'ємній частці кисню в повітрі  $C_{SO_{2max}} = 21\%$ .

Однак зазвичай повітря беруть у надлишку, бо інакше в пе  
 буде занадто висока температура.

При адіабатичному спалюванні сірки температура спалення д  
 реакційної суміші стехіометричного складу становитиме  $\sim 1500^\circ\text{C}$   
 У практичних умовах можливості підвищення температури в пе  
 обмежені тим, що вище  $1300^\circ\text{C}$  швидко руйнується футеруванн  
 печі і газоходів. Зазвичай під час спалювання сірки одержують пі  
 ний газ, що містить 13–15% (об.)  $SO_2$ .

Одержання пічного газу з колчедану. Сумарну реакцію ви  
 палення колчедану можна подати у вигляді реакції (5.4), д  
 $\Delta H = 853,8$  кДж/моль  $FeS_2$ , або 7117 кДж / кг. Фактично перебіг  
 відбувається через кілька послідовно-паралельних стадій. Спочатк  
 відбувається повільна ендотермічна реакція термічного розкладан  
 ня дисульфиду заліза, а потім розпочинаються сильно екзотермічн  
 реакції горіння пари сірки й окиснення сульфиду заліза  $FeS$ .

Частина кисню повітря витрачається в реакції на окиснення за  
 ліза й тому максимально можлива концентрація оксиду сірки(IV)  
 пічному газі в цьому разі нижча, ніж під час спалювання сірки.  
 можна визначити так. У повітрі на кожен моль кисню припадає  
 79/21 моль азоту й інертів. Якщо на реакцію (5.4) повітря взяте від  
 повідно до стехіометричного рівняння, то в реакційній суміші при  
 падатиме на кожні 8 моль  $SO_2$  і  $11 \cdot 79/21 = 41,4$  моль азоту. Отже:

$$C_{SO_2, \max} = \frac{8}{8 + 41,4} \cdot 100 = 16,2\%$$

Зазвичай повітря береться в надлишку до стехіометричної кіль  
 кості, тоді концентрація  $SO_2$  у пічному газі буде тим меншою, чим  
 більший коефіцієнт надлишку. Теоретичну концентрацію  $SO_2$  в газі  
 (за умови 100%-го використання сірки колчедану) можна розраху  
 вати за рівнянням:

$$C_{SO_2} = \frac{8}{52,4m - 3} \cdot 100\%$$

де  $m$  — коефіцієнт надлишку повітря за відношенням до стехіомет  
 ричного.

Колчедан, який використовується для випалення, заздалегідь  
 збагачують флотацією. Флотаційний колчедан окрім піриту  $FeS_2$

містить ряд домішок (зокрема, сполуки миш'яку, селену, телуру,  
 фтору), які при випаленні переходять до складу пічного газу у ви  
 гляді оксидів  $As_2O_3$ ,  $SeO_2$ ,  $TeO_2$  і фторвмісних газоподібних сполук  
 $HF$ ,  $SiF_4$ . Наявність цих сполук зумовлює необхідність подальшого  
 очищення газу.

До складу пічного газу входить також невелика кількість оксиду  
 сірки  $SO_3$ , оскільки оксид заліза за високих температур є катализа  
 тором окиснення  $SO_2$  у  $SO_3$ .

Випалення колчедану — типовий гетерогенний процес у сис  
 темі «газ-тверде», який можна описати моделлю з фронтальним  
 переміщенням зони реакції. Відповідно до цієї моделі процес  
 включає ряд дифузійних стадій і саму хімічну реакцію, також  
 багатостадійну. Для збільшення швидкості процесу прагнуть пе  
 редусім зменшити опір дифузійних стадій, тобто не проводити  
 випалення колчедану в дифузійній області. Це може бути досяг  
 ното подрібненням твердої фази і інтенсивною турбулізацією  
 потоку. Найбільш зручним апаратом для цієї мети є піч із псев  
 дозрідженим шаром колчедану (піч «киплячого шару», КШ)  
 (рис. 5.6).

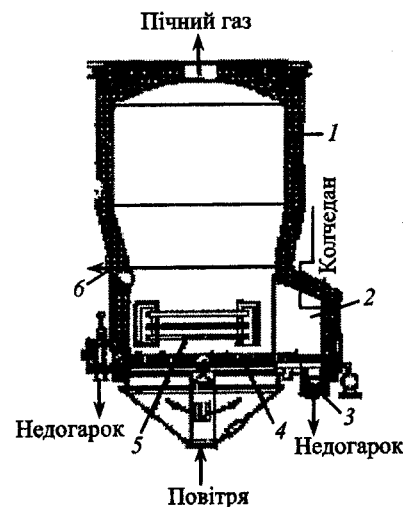


Рис. 5.6. Піч «киплячого шару» для випалення колчедану:  
 1 — корпус; 2 — розвантажувальна камера; 3 — бункер для недо  
 гарка; 4 — подова плита (решітка); 5 — охолоджувальні елементи;  
 6 — колектор для надходження повітря

**Сірчаний колчедан** випалюють у багатополічних печах, у печі з киплячим шаром (рис. 5.6) або в завислому шарі.

Піч «киплячого шару» являє собою шахту, сталевий корпус і футерований погнетривким матеріалом. У нижній частині печі розміщена подова плита (решітка) 4 з великою кількістю отворів, через які повітря, що подається знизу, рівномірно розподіляється по всьому перерізу печі. У зону киплячого шару поміщено охолоджувальні елементи 5 (труби з вуглецевої сталі), приєднані до системи примусової циркуляції парового котла-утилізатора. Недогарок через провальні решітки камери 2 надходить у бункер 3. Проте велика частина недогарку (до 90 %) виноситься з пічним газом. Через колектор подають вторинне повітря для забезпечення повного згорання сірки.

Температура процесу повинна бути досить великою для забезпечення високої швидкості реакції. За низьких температур (нижче 500 °С) не зможе відбуватися ендотермічна реакція термічного розкладання дисульфиду заліза. Однак проведення випалення за дуже високих температур може викликати небажаний фізичний процес спікання частинок матеріалу, який горить, що призведе до збільшення їх розміру. Це зумовить збільшення часу повного перетворення твердих частинок і зниження продуктивності печі. Температура спікання коливається залежно від складу колчедану в межах від 800 до 900 °С. Проведення процесу в адіабатичному режимі спричинило б розігрівання до вищих температур. Тому частину теплоти випалення доводиться відводити всередині печі. Найзручніше це зробити у печах КШ, оскільки у псевдозрідженому шарі твердого матеріалу достатньо великий коефіцієнт тепловіддачі від колчедану до поверхні охолоджувальних елементів  $1 \sim 1000 \text{ кДж} / (\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{К})$  і в «киплячий шар» можна вмонтувати змійовики охолодження.

Для випалення колчедану застосовують кілька типів безперервно діючих печей, у яких по-різному вирішене питання про характер руху твердої фази. У старих сульфатнокислотних установках ще можна побачити механічні (подові) печі. Подрібнений колчедан перебуває в таких печах на декількох подах і згоряє в міру переміщення його гребками з одного поду на іншій. У печах пілоподібного випалення частинки колчедану згоряють під час падіння в порожнистій камері. У циклонні печі колчедан подають тангенціально разом з гарячим повітрям з великою швидкістю; колчедан згоряє, обертаючись у печі разом з повітрям; розплавлений недогарок витікає через спеціальні отвори.

У сучасній сульфатнокислотній промисловості для випалення колчедану застосовують в основному печі киплячого шару з псевдозрідженим шаром твердого матеріалу. У псевдозрідженому шарі забезпечується висока швидкість дифузійних і теплообмінних процесів (підведення кисню до поверхні колчедану, відведення оксиду сірки(IV) в газовий потік, відведення теплоти від поверхні сировини до газового потоку). Відсутність гальмівного впливу масо- і теплообміну дає змогу проводити випалення колчедану в таких печах з високою швидкістю. Печі КШ характеризуються максимальною інтенсивністю порівняно з іншими конструкціями, які використовуються для випалення колчедану (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Порівняльні характеристики печей КШ і механічних (подових)

Піч	Інтенсивність, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{доб})$	Вміст $\text{SO}_2$ на виході з печі, об'ємна частка, %	Запилення газу, $\text{г}/\text{м}^3$	Вміст S у недогарку, масова частка, %
КШ	1000	13–15	300	0,5–1
Механічна	200	8–9	10	2

Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного газу.

Пічне відділяння включає крім печі випалення колчедану котел-утилізатор і апарати для очищення пічного газу від недогаркового пилу.

**Підготовка пічного газу до контактного окиснення.** Підготовка пічного газу до контактного окиснення полягає у видаленні з нього домішок, наявність яких може викликати утруднення під час проведення подальших стадій, а також нагрівання (або охолодження) до температури, за якої починається контактне окиснення. Пічний газ, який одержують спалюванням колчедану в печах КШ, містить велику кількість недогаркового пилу, сполуки мист'яку, селену і фтору. Очищення пічного газу розпочинається у пічному відділянні, де в циклонах і сухих електрофільтрах осаджують недогарків пил. Вміст пилу в газі після цих апаратів сухого очищення не повинен перевищувати  $50 \text{ мг}/\text{м}^3$ . Потім газ направляють на стадію мокрого очищення (у промивне відділяння), де з пічного газу видаляють залишки пилу, каталітичні отрути (сполуки мист'яку і фтору), а також сполуки селену.

...Залишаються у газі пилю, навіть невеликої кількості, що залишились після суцього очищення, може призвести до підвищення гідролітичного опору апаратів та отруєння каталізатора сполуками  $As_2O_3$  адсорбованими на недогарковому пилю. Отруєння каталізатора відбувається й у тому разі, якщо в газовій фазі залишаться оксид мисі  $As_2O_3$  або сполуки фтору ( $HF$  і  $SiF_4$ ). Оксид селену(IV)  $SeO_2$  не отрутою для каталізатора контактного окиснення, однак він є цінною сировиною для промисловості напівпровідників.

Мокре очищення пічного газу полягає у промиванні його розведеною сульфатною кислотою. При цьому відбувається низка фізичних процесів: конденсація, абсорбція тощо.

Основні домішки пічного газу ( $As_2O_3$ ,  $SeO_2$  та ін.), які перебувають у газо- і пароподібному стані, виділяються під час промивання сульфатною кислотою, що має нижчу температуру, ніж очищуваний газ. Домішки частково розчиняються у сульфатній кислоті, та велика їх частина переходить до складу сульфатнокислотного туману. Появу туману пояснюють тим, що окрім  $SO_2$ , пічний газ містить невелику кількість оксиду сірки(VI) і пару води, які під час охолодження газу взаємодіють з утворенням пари сульфатної кислоти. У першій промивній башті газ дуже швидко охолоджується, при цьому пара сульфатної кислоти конденсується в об'ємі у вигляді туману дрібних зважених у газі крапель.

Сумарна поверхня крапель туману сульфатної кислоти дуже велика, тому в них розчиняється велика кількість  $As_2O_3$ ,  $SeO_2$  й інших домішок, що виділяються з газу разом з туманом у промивних баштах та електрофільтрах. Ретельне очищення газу від туману потрібне для виділення не тільки домішок, що отруюють контактну масу, а й сульфатної кислоти, яку містять краплини, інакше в процесі проходження газу через апаратуру та трубопроводи вони зазнаватимуть корозії. За поганого очищення газу особливо велика кількість туману сульфатної кислоти може виділятися в насосах, оскільки висока обводова швидкість газу в них сприяє виділенню дрібних крапель кислоти. Найбільшу руйнівну дію має туманоподібна сульфатна кислота в контактному відділенні. Продукти корозії, що утворюються при взаємодії сульфатної кислоти з металом труб контактних апаратів, підігрівників і теплообмінників, збільшують опір апаратури, зменшують коефіцієнти теплопередавання та спричиняють відкладення твердих кірок на перших шарах контактної маси.

Для того, щоб мокре очищення пройшло ефективно, його здійснюють у кількох апаратах. Перша промивна башта — порожниста, оскільки в насадковій або тарілчастій колоні відбуватиметься забивання контактних елементів осідаючим пилю. У другій (насадковій) промивній башті відбувається укрупнення й часткове осадження крапель туману. Остаточню туман уловлюють у мокрих електрофільтрах.

Для поліпшення умов виділення туману в мокрих електрофільтрах знижують температуру газу й концентрацію зрошувальної кислоти в другій промивній башті, а після першого електрофільтру пропускають газ через зволожувальну башту, що зрошується дуже слабкою (5%-ю) сульфатною кислотою. При цьому підвищується відносна вологість газу, що призводить до поглинання пари води краплинами туману та збільшення їх розміру.

У другій промивній і в зволожувальній баштах газ майже повністю насичується паром води. Наявність пари води в газі призводить до конденсації кислоти в теплообмінниках контактного відділення й утворення туману у відділенні абсорбції. При цьому можливі великі втрати сульфатної кислоти з відхідними газами, бо туман дуже погано вловлюється у звичайній апаратурі абсорбера. Цим пояснюється необхідність ретельного осушення пічного газу в очисному відділенні. Осушення газу проводять у насадкових баштах, де пара води абсорбується концентрованою сульфатною кислотою. Вміст вологи у газі, що відходить з сушильних башт, не повинен перевищувати  $0,08 \text{ г/м}^3$  (0,01 %).

Підготовка до контактного окиснення газу, одержаного під час спалювання сірки, значно простіша. Сірка майже не містить домішок, які в разі її спалювання могли б стати каталітичними отрутами. Тому очищення газу полягає лише в його осушенні. Оскільки осушення концентрованою сульфатною кислотою відбувається за низьких температур, доцільно осушувати не пічний газ, який довелося б спеціально охолоджувати, а холодне повітря, що подається на спалювання сірки. Пічний газ у цьому разі міститиме лише мінімальну (допустиму) кількість пари води і для проведення контактного окиснення його потрібно лише охолодити в котлах-утилізаторах до температури запалювання каталізатора.

У зв'язку з відсутністю громіздкої очисної апаратури схеми виробництва сульфатної кислоти з сірки називають «короткими». Контактне окиснення оксиду сірки(IV). Реакція (5.5) окиснення

оксида сірки(IV) характеризується дуже високим значенням енергії активації і тому практичне її здійснення можливе лише за наявності каталізатора.

У промисловості основним каталізатором окиснення  $\text{SO}_2$  є каталізатор на основі оксиду ванадію  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ванадієва контактна маса). Каталітичну активність у цій реакції виявляють і інші сполуки, передусім платина. Проте платинові каталізатори надзвичайно чутливі навіть до слідів миш'яку, селену, хлору та інших домішок і тому поступово були витиснуті ванадієвим каталізатором.

Каталітичну активність проявляє також оксид заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , проте лише в області високих температур. Каталітичною активністю  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що входить до складу недогарка, можна пояснити наявність у пічному газі, що виходить із печей КШ, невеликої кількості оксиду сірки(VI).

Реакція окиснення оксиду сірки(IV) — оборотна екзотермічна. Тепловий ефект реакції становить за  $500^\circ\text{C}$  —  $94,23$  кДж/моль, залежно від температури він описується рівнянням:

$$\Delta H = -101\,420 + 9,26 T \text{ Дж/моль.}$$

Константа рівноваги:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3, e}}{P_{\text{SO}_2, e} \cdot P_{\text{O}_2, e}^{0,5}}, \quad (5.6)$$

де  $P_{\text{SO}_3, e}$ ,  $P_{\text{SO}_2, e}$ ,  $P_{\text{O}_2, e}$  — парціальні тиски  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  у стані рівноваги відповідно; може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455.$$

Стан рівноваги реакції можна охарактеризувати рівноважним ступенем перетворення:

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, e}}{n_{\text{SO}_2, 0}}$$

Відповідно до стехіометрії реакції можна вважати, що:

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, e} &= n_{\text{SO}_3, e}; \\ n_{\text{SO}_2, 0} &= n_{\text{SO}_2, e} + n_{\text{SO}_3, e}. \end{aligned}$$

Тоді:

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{n_{\text{SO}_3, e}}{n_{\text{SO}_3, e} + n_{\text{SO}_2, e}},$$

або, при заміні рівноважних кількостей компонентів на їх рівноважні парціальні тиски,

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{P_{\text{SO}_3, e}}{P_{\text{SO}_3, e} + P_{\text{SO}_2, e}}, \quad (5.7)$$

якщо підставимо в рівняння (5.7) відношення  $P_{\text{SO}_3, e}/P_{\text{SO}_2, e}$  з рівняння (5.6), одержимо:

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{1}{K_p + 1/\sqrt{P_{\text{O}_2, e}}}.$$

Якщо виразити  $P_{\text{O}_2, e}$  через рівноважний ступінь перетворення, одержимо:

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - ax_{\text{SO}_2, e}}{p(b - 0,5ax_{\text{SO}_2, e)}}}}, \quad (5.8)$$

де  $p$  — загальний тиск;  $a$  і  $b$  — мольні частки  $\text{SO}_2$  і  $\text{O}_2$  у вихідній реакційній суміші.

Рівняння (5.8) трансцендентне щодо  $x_{\text{SO}_2}$  і для його розв'язання треба застосувати чисельні методи.

На рис. 5.7, а наведена залежність рівноважного ступеня перетворення  $x_{\text{SO}_2, e}$  від температури за різного тиску, а на рис. 5.7, б — залежність рівноважного ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  від співвідношення концентрацій кисню й оксиду сірки(IV) за постійних температури й тиску.

Швидкість реакції і вид кінетичного рівняння залежать від типу каталізатора, який використовується.

У промисловості застосовують в основному ванадієві контактні маси БАВ, СВД, СВС, у складі яких  $\sim 8\%$   $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесеного на пористий носій.

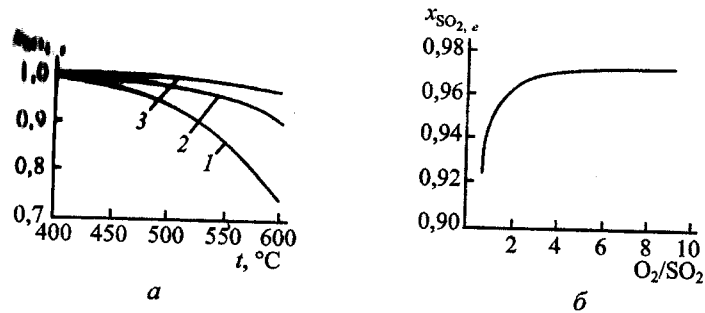


Рис. 5.7. Залежність рівноважного ступеня перетворення  $\text{SO}_2$ :

*a* — від температури за різних тисків: 1 — 0,1 МПа; 2 — 1 МПа; 3 — 10 МПа. Об'ємна частка складу вихідної реакційної суміші у відсотках: 7  $\text{SO}_2$ ; 11  $\text{O}_2$ ; 82  $\text{N}_2$ ; *b* — від мольного відношення  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$  (температура 475 °С : тиск 0,1 МПа)

Швидкість каталітичного окиснення оксиду сірки(IV) на ванадієвому каталізаторі описується рівнянням:

$$\frac{dx_{\text{SO}_2}}{d\tau} = \frac{K_p}{a} \cdot \frac{1 - x_{\text{SO}_2}}{1 - 0,2x_{\text{SO}_2}} \left[ \beta - \frac{x_{\text{SO}_2}^2}{pK_p^2(1 - x_{\text{SO}_2})^2} \right], \quad (5.9)$$

$$\beta = \frac{b - 0,5ax_{\text{SO}_2}}{1 - 0,5ax_{\text{SO}_2}},$$

де  $x_{\text{SO}_2}$  — ступінь перетворення  $\text{SO}_2$ ;  $\tau$  — час контактування;  $k$  — константа швидкості прямої реакції;  $K_p$  — константа рівноваги реакції (5.5);  $p$  — тиск.

Для спрощених розрахунків можна користуватися рівнянням Борескова:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k \left[ \frac{c_{\text{SO}_2} - c_{\text{SO}_2, e}}{c_{\text{SO}_2}} \right]^{0,8} c_{\text{O}_2} \quad (5.10)$$

З рівнянь (5.9) і (5.10) випливає, що швидкість реакції залежить від ступеня наближення до рівноваги і як функція температури проходить через максимум (зі зростанням температури зростає

константа швидкості прямої реакції, зменшуються константа рівноваги і рівноважний ступінь перетворення).

Швидкість реакції підвищується зі зростанням концентрації кисню, тому процес у промисловості проводять за його надлишку. Наприклад, для одержання сульфатної кислоти з колчедану склад газу, що подається на контактне окиснення, підтримують таким:  $\text{SO}_2$  — 7–9 %;  $\text{O}_2$  — 9–11 %;  $\text{N}_2$  — 82 % (обч.), тобто беруть більш ніж триразовий надлишок кисню проти стехіометричного. Для цього більш концентрований пічний газ (14–15 %  $\text{SO}_2$ ) розбавляють повітрям перед стадією контактного окиснення.

Оскільки реакція окиснення  $\text{SO}_2$  належить до типу екзотермічних, температурний режим її проведення повинен наближатися до лінії оптимальних температур. На вибір температурного режиму додатково накладають два обмеження, пов'язані з властивостями каталізатора. Нижньою температурною межею є температура запалювання ванадієвих каталізаторів, що становить залежно від конкретного виду каталізатора і складу газу 400–440 °С. Верхня температурна межа становить 600–650 °С і визначається тим, що вище за ці температури відбувається перебудова структури каталізатора і він втрачає свою активність.

У діапазоні температур 400–600 °С процес прагнуть провести так, щоб у міру збільшення ступеня перетворення температура зменшувалася.

Найчастіше в промисловості використовують поличні контактні апарати із зовнішнім теплообміном. Схема теплообміну передбачає максимальне використання теплоти реакції для підігрівання вихідного газу й одночасного охолодження газу між полицями. Така схема теплообміну показана на рис. 5.8.

Одним з найважливіших завдань, що стоїть перед сульфатно-кислотною промисловістю, є збільшення ступеня перетворення оксиду сірки(IV) і зниження його викидів в атмосферу. Це завдання може бути вирішене кількома методами.

Так, один із найбільш раціональних методів рішення цього завдання, повсюдно використовуваний у сульфатнокислотній промисловості, — метод подвійного контактування і подвійної абсорбції (ПКПА). Його сутність полягає в тому, що реакційну суміш, в якій ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  становить 90–95%, охолоджують і спрямовують у проміжний абсорбер для виділення  $\text{SO}_3$ . У реакційному газі, що залишився, співвідношення  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$  суттєво підвищується, що призводить до зміщення рівноваги реакції праворуч.

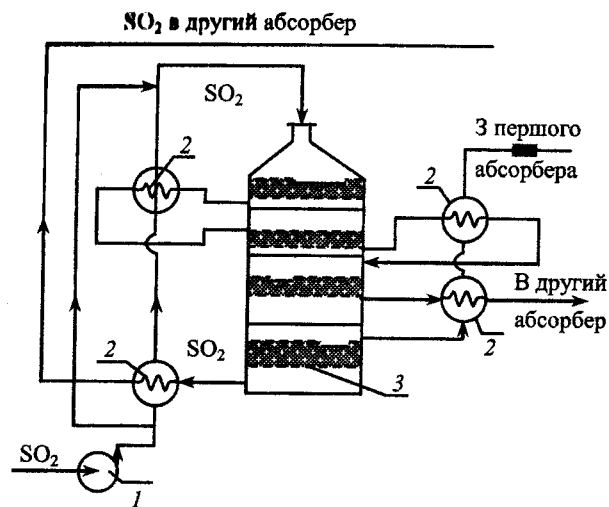


Рис. 5.8. Контактне відділення виробництва сульфатної кислоти за схемою ПКПА:

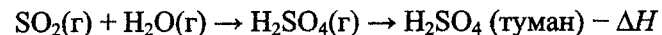
1 — газодувка; 2 — газові теплообмінники; 3 — контактний апарат

Знову нагрітий реакційний газ подають у контактний апарат, де на одному-двох шарах каталізатора досягають 95 %-го ступеня перетворення  $\text{SO}_2$ , що попередньо не прореагував. Сумарний ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  становить у такому процесі 99,5–99,8 %. Схема контактного відділення за методом ПКПА (три шари на першій стадії контактування плюс один шар на другій стадії контактування) подана на рис. 5.9.

**Абсорбція оксиду сірки(VI).** Останньою стадією процесу виробництва сульфатної кислоти контактним способом є абсорбція оксиду сірки(VI) з газової суміші та перетворення його в сульфатну кислоту. Вибираючи абсорбент і дотримуючись умов проведення стадії абсорбції, необхідно забезпечити майже 100 %-ве вилучення  $\text{SO}_3$  з газової фази.

Для повного вилучення  $\text{SO}_3$  потрібно, щоб рівноважний парціальний тиск  $\text{SO}_3$  над розчинником був дуже малим, аби уникнути великої рушійної сили процесу абсорбції. Однак як абсорбент не можна використовувати і такі розчини, над поверхнею яких великий рівноважний парціальний тиск парів води. У цьому разі ще не розчинені молекули  $\text{SO}_3$  реагують з молекулами води в газовій фазі з утворенням парів сульфатної кислоти і швидко конденсу-

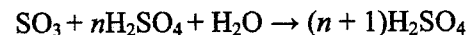
ватимуться в об'ємі з утворенням дрібненьких крапель сульфатної кислоти, диспергованих в інертному газовому середовищі — азоті, тобто з утворенням сульфатнокислотного туману:



Туман погано вловлюється у звичайній апаратурі абсорбції і в основному виноситься з відхідними газами в атмосферу, при цьому забруднюється навколишнє середовище і зростають втрати сульфатної кислоти.

Висловлені міркування допомагають вирішити питання про вибір абсорбенту. Діаграма фазової рівноваги пара-рідина для системи  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$  (див. рис. 5.2) показує, що оптимальним абсорбентом є 98,3 %-ва сульфатна кислота (технічна назва — моногідрат), яка відповідає азеотропному складу.

Справді, над цією кислотою практично немає ні парів води, ні парів  $\text{SO}_3$ . Перебіг процесу можна умовно описати рівнянням реакції:



Використання як поглинач менш концентрованої сульфатної кислоти може призвести до утворення сульфатнокислотного туману, а над 100 %-ю сульфатною кислотою або олеумом у паровій фазі досить великий рівноважний парціальний тиск  $\text{SO}_3$ , тому він абсорбуватиметься не повністю. Якщо необхідно одержати олеум, можна поєднати абсорбцію олеумом (1-й абсорбер) і абсорбцію 98,3 %-ю кислотою (2 %-й абсорбер).

У принципі за високих температур над 98,3 %-ю кислотою може бути значним парціальний тиск парів самої кислоти, що також знижуватиме ступінь абсорбції  $\text{SO}_3$ . Нижче 100 °C рівноважний тиск парів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дуже малий і тому може бути досягнута практично 100 %-ва ступінь абсорбції (див. рис. 5.7).

Таким чином, для забезпечення високого ступеня поглинання слід підтримувати в абсорбері концентрацію сульфатної кислоти, близьку до 98,3 %, а температуру — нижче 100 °C. Однак, у процесі абсорбції  $\text{SO}_3$  відбувається закріплення кислоти (підвищення її концентрації) і через екзотермічність реакції збільшується температура. Для зменшення гальмівного впливу цих явищ абсорбцію ведуть так, щоб концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при одноразовому проходженні абсорбера підвищувалася тільки на 1–1,5 %, сульфатну кислоту, що закріпилася, розводять у збірнику до концентрації 98,3 %, охо-



лоджують у зовнішньому холодильнику і знову подають на абсорбцію, забезпечуючи високу кратність циркуляції.

Розглянуті властивості сульфатної кислоти необхідно враховувати вибираючи технологічний режим процесу, а також проектуючи окремі апарати, трубопроводи та ін. Наприклад, розміщуючи цех на відкритому майданчику, треба передбачити теплоізоляцію трубопроводів, по яких циркулюють розчини сульфатної кислоти, що мають досить високу температуру кристалізації. Урахування діаграми фазової рівноваги пари й рідини дає можливість правильно вибрати умови проведення стадії абсорбції оксиду сірки(VI), які забезпечують високий ступінь абсорбції і попереджають побічні явища, такі, наприклад, як утворення сульфатнокислотного туману.

### 5.6. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти методом подвійного контактування і подвійної абсорбції

Технологічна схема процесу одержання сульфатної кислоти з колчедану методом ПКПА наведена на рис. 5.9.

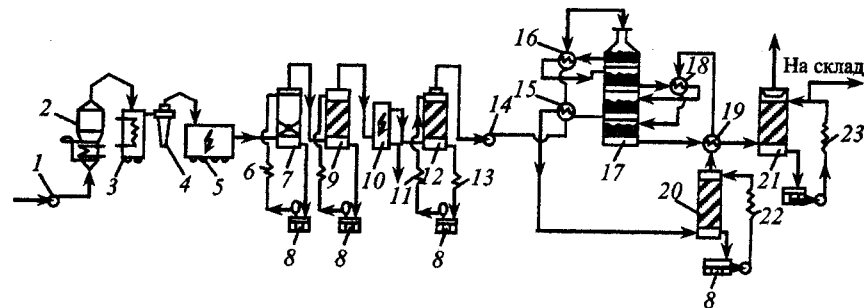


Рис. 5.9. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану за методом ПКПА:

1, 13 — нагнітач; 2 — піч киплячого шару; 3 — котел-утилізатор; 4 — циклон; 5 — сухий електрофільтр; 8 — збірник; 7, 9 — 1-а та 2-а промивні башти; 10 — мокрий електрофільтр; 12 — сушильна башта; 15, 16, 18, 19 — теплообмінники; 17 — контактний апарат; 20, 21 — моногідратні абсорбери; 6, 11, 13, 22, 23 — холодильники кислоти

Колчедан через дозатор подають у піч киплячого шару 2. Одержаний запилений пічний газ, що містить 13 %  $\text{SO}_2$  і має на виході з печі температуру  $700^\circ\text{C}$ , подають спочатку в котел-утилізатор 3, а

потім — на стадію сухого очищення від недогаркового пилу (у циклоні 4 й у сухому електрофільтрі 5). У котлі-утилізаторі відбувається охолодження газу з одночасним одержанням енергетичної водяної пари (тиск 4 МПа і температура  $450^\circ\text{C}$ ), яка може бути використана як у самій установці для компенсації витрат енергії на роботу компресорів і насосів, так і в інших цехах заводу.

В очисному відділенні, що складається з двох промивних башт 7 і 9, мокрого електрофільтра 10 та сушильної башти 12, відбувається очищення газу від сполук миш'яку, селену, фтору і його осушення. Перша порожниста промивна башта 7 працює у випарному режимі: циркулююча кислота охолоджує газ, при цьому теплота витрачається на випаровування води з кислоти, що надходить на зрошування. Концентрацію зрошувальної кислоти у першій башті, що дорівнює 40–50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , підтримують постійною за рахунок розбавлення 10–15 %-ю кислотою з другої промивної башти 9. Кислота з другої башти надходить у збірник 8 і після охолодження повертається на зрошування.

Після другої промивної башти газ проходить електрофільтр 10, потім насадкову сушильну башту 12, яка зрошується 93–94 %-ю сульфатною кислотою за температури  $28\text{--}30^\circ\text{C}$ . З нагнітача 14 газ проходить теплообмінники 15, 16 і надходить на перший, а потім на другий і третій шари контактної маси апарата 17. Після третього шару газ подають у проміжний моногідратний абсорбер 20, а потім — у теплообмінник і в четвертий шар контактної маси. Охолоджений у теплообміннику газ проходить абсорбер 21 і виводиться в атмосферу.

### 5.7. Удосконалення сульфатнокислотного виробництва

Великі масштаби виробництва сульфатної кислоти особливо гостро ставлять проблему його вдосконалення. Тут можна виділити такі основні напрями:

1. Розширення сировинної бази за рахунок використання газів котельних теплоелектроцентралей і різних відхідних виробництв.

2. Підвищення одиничної потужності установок. Збільшення потужності у два-три рази знижує собівартість продукції на 25–30 %.

3. Інтенсифікація процесу випалення сировини через використання кисню або повітря, збагаченого киснем. Це зменшує об'єм газу, що проходить через апаратуру, і підвищує її продуктивність.

4. Підвищення тиску в процесі, що сприяє збільшенню інтенсивності роботи основної апаратури.

5. Застосування нових каталізаторів з підвищеною активністю й низькою температурою запалювання.

6. Підвищення концентрації оксиду сірки(IV) в пічному газі, що подається на контактування.

7. Упровадження реакторів киплячого шару на стадіях випалення сировини й контактування.

8. Використання теплових ефектів хімічних реакцій на всіх стадіях виробництва, зокрема, для вироблення енергетичної пари.

Особливе значення для сульфатнокислотного виробництва має створення енерготехнологічних схем, у яких комбінуються технологічні (одержання сульфатної кислоти) й енергетичні (вироблення електроенергії) процеси перероблення однієї й тієї ж сировини. Подібні схеми розроблені для виробництва сульфатної кислоти із сірки. Висока теплота згоряння сірки (104 кДж/кг) робить можливим використання її як палива в теплових машинах, наприклад у газових турбінах для вироблення енергії, спрямовуючи відхідні гази, і містять оксид сірки(IV) на виробництво сульфатної кислоти. Подібна енерготехнологічна схема наведена на рис. 5.10.

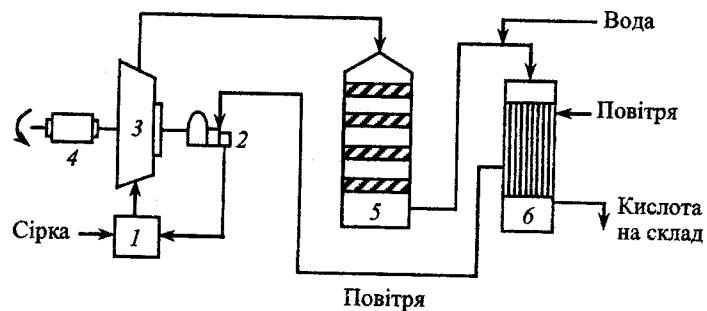


Рис. 5.10. Енерготехнологічна схема виробництва сульфатної кислоти із сірки:

1 — камера спалювання сірки; 2 — компресор повітря; 3 — теплова турбіна; 4 — генератор; 5 — контактний апарат; 6 — конденсатор

Іншим варіантом подібного процесу є енерготехнологічна циркуляційна схема виробництва сульфатної кислоти з сірки, що працює під тиском 1,5 МПа і дає можливість підвищити ступінь контактування оксиду сірки(IV) до 90 %, зі скороченням викидів оксиду

сірки(IV) в атмосферу в 50 разів порівняно з класичною схемою ПКПА (рис. 5.11).

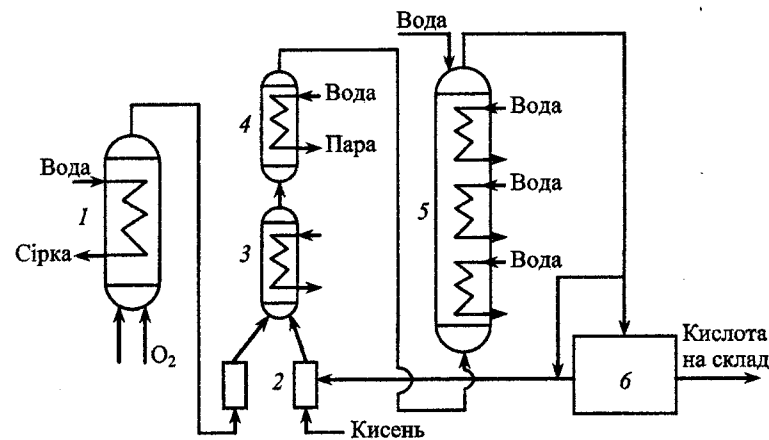


Рис. 5.11. Схема виробництва сульфатної кислоти із сірки під тиском:

1 — піч для спалювання сірки; 2 — інжектори; 3 — контактний апарат КШ; 4 — охолоджувач КШ; 5 — пінний абсорбер; 6 — хвостова установка

Продуктивність подібних установок проектується до 2500 т/доб за моногідратом. Застосування енерготехнологічних схем у виробництві сульфатної кислоти дає змогу підвищити ефективність використання сировини й суттєво інтенсифікувати весь цикл виробництва.



## 6. ТЕХНОЛОГІЯ АМІАКУ І НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

### 6.1. Методи фіксації атмосферного азоту

Азот — елемент №7 таблиці Д.І. Менделєєва, один із чотирьох елементів, без яких неможливе існування живої клітини. Під зв'язаним азотом розуміють азот у вигляді хімічних сполук — аміаку і його солей, нітратної кислоти і її солей, карбаміду, амінів, амінокислот, білків.

У промисловості азот потрібен для виробництва азотних добрив, барвників, пластичних мас, хімічних волокон, вибухових речовин, пороху й інших продуктів. Природних сполук азоту надзвичайно мало, практично єдиним джерелом азоту на Землі є повітря, що містить 79 % цього елемента.

Азот хімічно стійкий, енергія зв'язку в його молекулі становить 945 кДж/моль. Азот має одну з найвищих ентропій з розрахунку на атом, у результаті атом атмосферного азоту майже не реакційно-спроможний.

Поповнення запасів азоту в ґрунті в засвоєному рослинами вигляді необхідне, оскільки (окрім деяких бобових, у яких поселяються бактерії, здатні засвоювати атмосферний азот) рослини його не засвоюють.

Нижче наведено короткий огляд відомих методів фіксації атмосферного азоту.

**Електродуговий метод.** Сполука азоту з киснем за високої температури утворюється в полум'ї електричної дуги. Хімічна взаємодія азоту з киснем — це зворотна ендотермічна реакція, що відбувається без зміни об'єму:

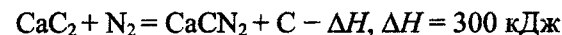


**Дуговий метод.** Доказом високої інертності азоту є те, що перебіг реакції починає відбуватися лише за дуже високих температур. Реакція починається за температури  $-3000^\circ\text{C}$ , проте вихід сягає

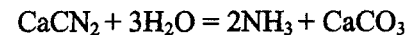
лише 1–2 %. Витрата електроенергії на 1 т одержаного аміаку становить 60 тис. кВт · год (вміст азоту в аміаку 82,35 %). Тому дуговий метод застосовується там, де електроенергія недорога (наприклад, у Норвегії).

Значного поширення він не набув, але нині відроджується на основі використання плазмових процесів.

**Ціанамідний метод.** Аміак одержують азотуванням карбіду кальцію за температури  $1000^\circ\text{C}$ :



з подальшим перетворенням кальцій ціанаміду в аміак:



Витрата електроенергії на 1 т азоту становить 10–12 тис. кВт · год.

**Контактний метод.** Синтез аміаку з елементів із застосуванням каталізатора:



Витрата електроенергії 5–7 кВт · год на 1 т азоту.

### 6.2. Синтез аміаку

Єдиним реагентним джерелом азоту на Землі є аміак, як правило синтетичний. Аміак — найважливіша і практично єдина сполука азоту, що виробляється промисловістю з азоту атмосфери. У процесі переробки твердого вугілля на кокс одержують гази, що містять аміак. Аміачну воду одержують також як відхід виробництва карбаміду. Цей продукт застосовують у виробництві дубильних препаратів, але, очевидно, може бути використаний як рідке добриво.

Аміак зберігають і перевозять у закритих місткостях і цистернах, щоб уникнути втрат і забруднення атмосфери.

### 6.3. Способи виробництва аміаку з азоту повітря контактним методом

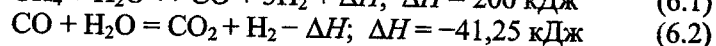
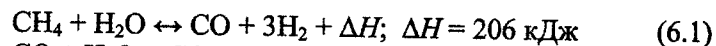
У промисловості синтетичний аміак одержують під низьким (10–15 МПа), середнім (20–60 МПа) і високим (60–100 МПа) тиском. Оптимальний метод синтезу вибирають з урахуванням фі-

хімічних властивостей системи, в основі якої лежать хімічні реакції азоту й водню, властивості сировини й одержуваного продукту. Фізико-хімічна система є газовою. Аміак із газової фази рідку переходить за атмосферного тиску та температури  $-33,5^{\circ}\text{C}$ . Це безбарвна рідина, що твердіє за температури  $-77,8^{\circ}\text{C}$ . Критична температура аміаку —  $132,4^{\circ}\text{C}$ , критичний тиск —  $11,15\text{ МПа}$ . Критична температура, — найбільша температура, за якої рідина може бути в рівновазі з парою; критичний тиск — тиск, коли газ перетворюється на рідину.

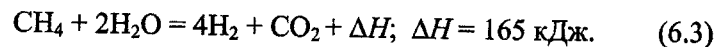
Зважаючи на термодинамічні властивості аміаку одержати за низького тиску доступний за вартістю рідкий аміак неможливо. За цього тиску ефективно одержання аміачної води. Її використання з урахуванням концентрації аміаку  $25\%$  рентабельно в радіусі до  $1000\text{ км}$ .

Синтез аміаку можливий каталітичним способом, за температури запалення каталізатора ( $420\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) і стійкої роботи каталізатора. Хіміко-технологічна система одержання аміаку включає кілька хіміко-технологічних процесів. Перший з них — одержання синтез-газу еквівалентної суміші з природного газу, водяної пари, азоту й кисню, які містять повітря, під час обробки частини парафінових продуктів водяною парою, а потім іншої частини — киснем повітря для залучення азоту повітря до участі у виробництві синтезу газу.

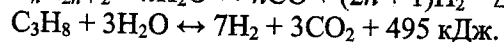
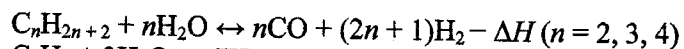
Хімічні перетворення під час одержання синтез-газу:



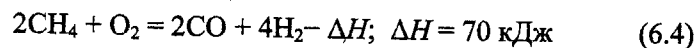
За рівних швидкостей процесів (6.1) і (6.2) сумарне рівняння хімічної взаємодії природного газу з водяною парою наведено нижче:



Частина вуглеводнів, яку містить природний газ,  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  також взаємодіє за загальною схемою:



Взаємодія природного газу з киснем повітря відбувається за рівнянням:

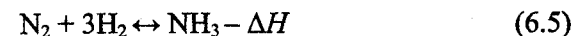


і реалізується на другому етапі конверсії природного газу в синтез-газ з одержанням аміаку.

Сухі аміак і повітря утворюють вибухонебезпечні суміші; межі вибуховості таких сумішей за  $18^{\circ}\text{C}$  обмежені інтервалом вмісту об'ємної частки аміаку від  $15,5$  до  $27\%$ . Таким чином, суміші, що містять об'ємну частку менше  $15,5$  і більше  $27\% \text{ NH}_3$ , у разі запалювання їх іскрою не вибухають. З підвищенням температури межі вибуховості аміачно-повітряних сумішей розширюються. Враховуючи ці особливості аміачно-повітряних сумішей, під час промислових процесів підтримують вміст об'ємної частки аміаку до  $15,5$  або вище  $27\%$ .

#### 6.4. Хімічна і принципова схеми виробництва аміаку

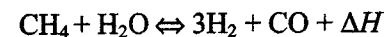
Аміак одержують прямим синтезом зі складових його елементарних речовин; для цього суміш азоту й водню у співвідношенні  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$  (азотно-воднева суміш) пропускають через каталізатор. Реакція синтезу аміаку:



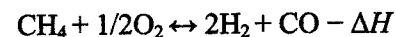
На перших етапах промислового виробництва аміаку азотно-водневу суміш готували змішуванням одержуваних окремо азоту й водню. Останніми роками азотно-водневу суміш одержують з вуглеводневих газів і атмосферного повітря. Таким чином, процес синтезу аміаку складається з двох стадій: приготування азотно-водневої суміші і безпосередньо синтезу аміаку.

Виходячи з цього хімічна схема виробництва аміаку включає реакцію (6.4), а також ряд найважливіших хімічних реакцій, які супроводжують одержання азотно-водневої суміші.

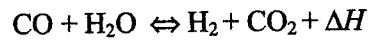
Основною сировиною в нашій країні для одержання азотно-водневої суміші є природний газ, що містить  $90\text{--}98\%$  метану. Процес полягає в такій обробці суміші природного газу, повітря й водяної пари, у результаті якої відбувається конверсія (взаємодія) метану з водяною парою (пароводяна конверсія):



і конверсія метану киснем повітря (киснева конверсія):



Під час взаємодії газової суміші, що утворилася, з парами води відбувається конверсія оксиду вуглецю(II):



При цьому процес ведуть так, щоб у кінцевій газовій суміші співвідношення між азотом, що надходить з повітрям, і воднем, що утворюється, становило 1 : 3. Після видалення з газової суміші оксиду вуглецю(IV) одержують азотно-водневу суміш, з якої за наявності каталізатора утворюється аміак.

Таким чином, хімічну схему виробництва аміаку можна подати рівнянням (6.5).

У більшості випадків процес здійснюють в установках, що працюють за середнього тиску; при цьому забезпечується достатньо висока швидкість процесу синтезу аміаку і вдало вирішується апаратурне оформлення процесу виділення аміаку.

Принципова схема виробництва аміаку, що здійснюється за середнього тиску, включає сім основних операцій.

Природний газ очищують від сірчистих сполук, оскільки вони отруюють каталізатори і сповільнюють реакції, що утворюють хімічну схему виробництва. До очищеного газу додають водяну пару, після чого парогазову суміш направляють на конверсію метану 2; тут перебіг процесу конверсії відбувається частково; досить повно ця реакція здійснюється на другій стадії 3, куди надходить реакційна суміш з повітрям, що додається до неї (рис. 6.1).

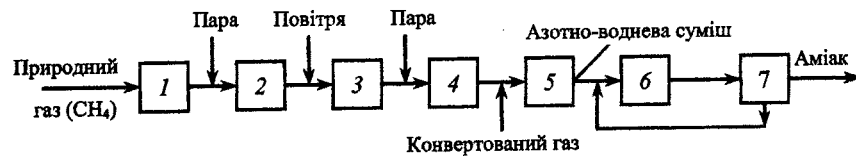


Рис. 6.1. Принципова схема виробництва аміаку під середнім тиском: 1 — очищення природного газу від сірчистих сполук; 2, 3 — конверсія метану (перший і другий ступені); 4 — конверсія оксиду вуглецю; 5 — очищення конвертованого газу; 6 — синтез аміаку; 7 — виділення аміаку

Частина метану взаємодіє з киснем повітря; тепло, що при цьому виділяється, забезпечує необхідний температурний режим на другій стадії 3. Крім того, з повітрям уводиться азот, необхідний для одержання азотно-водневої суміші.

Після конверсії метану до реакційної суміші додають водяну пару й направляють її у конвертор оксиду(II) вуглецю 4. Одержану

ний конвертований синтез-газ містить значну кількість домішок, що знижують активність каталізатора синтезу аміаку, тому газ спеціально очищують (стадія 5). Одержану азотно-водневу суміш направляють у реактор синтезу аміаку 6. Ступінь перетворення азоту на каталізаторі з утворенням  $\text{NH}_3$  становить лише 15–20 %, тому після виділення аміаку (стадія 7) азотно-водневу суміш, що не реагувала, повертають у процес.

### 6.5. Фізико-хімічне обґрунтування режимів виробництва синтез-газу

**Конверсія метану водяною парою.** Конверсію метану проводять за атмосферного або підвищеного тиску із застосуванням каталізатора (каталітична конверсія метану) або без нього (високотемпературна конверсія метану).

Найбільшого поширення набув перший спосіб, що розглядається далі.

Для якнайповнішого використання сировини (залишковий вміст  $\text{CH}_4$  в азотно-водневій суміші не повинен перевищувати 0,5 %) процес конверсії метану за реакцією (6.1) бажано вести з найбільшим ступенем перетворення, що визначається умовами рівноваги.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2^2}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

$$\lg K_p = -A/T + B.$$

З наведених рівнянь (6.1) і (6.3) видно, що зрушення рівноваги в бік одержання цільового продукту ( $P_{\text{H}_2}$ ), відповідне збільшенню рівноважного і, отже, фактичний ступінь перетворення може бути досягнутий внаслідок підвищення концентрації одного або обох вихідних реагентів, зниження тиску й підвищення температури, оскільки при цьому зростає величина  $K_p$  (бо перед  $A/T$  стоїть негативний знак). На практиці підвищують концентрацію лише пари води — відносно дешевого продукту. При цьому вміст води характеризується коефіцієнтом:  $m = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CH}_4}$ .

За температури 800–900 °С і  $m = 2$  рівноважний вміст  $\text{CH}_4$  становить менше 0,5 %, що відповідає мінімальній допустимій концентрації  $\text{CH}_4$  у газовій суміші, проте швидкість реакції за цієї тем-

ператури невелика. З підвищенням температури зростає швидкість побічної реакції термічного розкладання метану з утворенням молекулярного вуглецю.

Сьогодні процес ведуть за наявності каталізатора, який забезпечує достатньо високу швидкість реакції за температури 800–900 °С. Для збільшення швидкості реакції підвищують також тиск процесу, незважаючи на те, що в цих умовах дещо зростає рівноважний вміст  $\text{CH}_4$  у реакційній суміші (реакція (6.1)) супроводжується збільшенням об'єму газу). Проте зі збільшенням тиску підвищується концентрація реагуючих речовин, причому збільшення швидкості реакції значно випереджає її зниження від збільшення об'єму. Крім того, оскільки природний газ надходить під тиском, досягається значна економія енергії, тому що для здійснення синтезу аміаку азотно-водневу суміш стиснують.

Як каталізатор синтезу аміаку застосовують нікель, нанесений на оксид алюмінію або на оксид магнію.

Конверсія метану киснем відбувається одночасно з другою стадією процесу (рис. 6.1, стадія 3). Ця реакція здійснюється з великою швидкістю і не лімітує процес, тому вона окремо не розглядається.

**Конверсія оксиду вуглецю(II).** Після конверсії метану одержана газова суміш містить від 20 до 40 % оксиду вуглецю(II). Для перетворення оксиду вуглецю(II) в оксид вуглецю(IV) й одержання додаткової кількості водню конвертований газ разом з водяною парою пропускають через каталізатор, за наявності якого здійснюється конверсія оксиду вуглецю(II). Умови рівноваги цієї реакції, впливаючи на значення рівноважного ступеня перетворення, визначаються рівняннями:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^* \cdot P_{\text{H}_2}^*}{P_{\text{CO}}^* \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^*},$$

$$\lg K_p = A/T + B.$$

З цих рівнянь випливає, що зрушення рівноваги в бік утворення водню (цільового продукту) і, отже, збільшення його виходу може бути досягнуте підвищенням концентрації вихідних реагентів і зниженням температури (зі зниженням температури відношення  $A/T$  збільшується і, отже, зростає  $K_p$ ).

Тиск не впливає на умови рівноваги, оскільки перебіг реакції (6.1) відбувається без зміни об'єму.

У практичних умовах збільшують концентрацію пари води — відносно дешевого продукту. При цьому вміст води визначається коефіцієнтом:  $n = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 0,4 - 0,5$ .

З рис. 6.2 випливає, що рівноважний ступінь перетворення зростає зі збільшенням  $n$  і знижується з підвищенням температури. Проте знижувати температуру, щоб зрушити рівновагу в бік утворення цільового продукту, не вигідно, оскільки за низьких температур перебіг реакції (6.1) відбувається дуже повільно навіть за наявності каталізаторів. У зв'язку з цим встановлюють оптимальну температурну послідовність, що забезпечує максимальну загальну швидкість процесу.

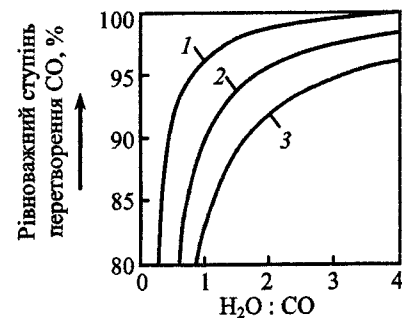


Рис. 6.2. Залежність рівноважного ступеня перетворення оксиду вуглецю(II) від об'ємного співвідношення  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$  та температури: 1 — за 300 °С; 2 — за 400 °С; 3 — за 500 °С

Процес конверсії здійснюють за наявності залізо-хромового або цинкхромовомідного каталізатора; останній дає змогу проводити процес за порівняно низьких температур (250–300 °С) і досягнення залишкового вмісту в межах 0,2–0,4 %. Проте низькотемпературний каталізатор надзвичайно чутливий до сірковмісних домішок, тому під час роботи на такому каталізаторі особливо великі вимоги ставлять до ступеня очищення газу.

## 6.6. Очищення природного й конвертованого газів

Вуглеводневі гази (природний, попутні нафтові), а також промислові гази нафтопереробки, газифікації твердих і рідких палив, конвертований і коксовий гази містять шкідливі домішки,

здатні отруювати каталізатори, спричиняти корозію і забруднювати апаратуру.

До основних домішок, вміст яких у конвертованому газі недопустимий, належать сірководні речовини ( $H_2S$ , меркаптани, сірководні оксид вуглецю), а також  $CO_2$  і  $CO$ .

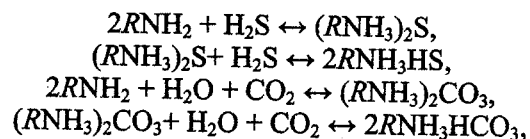
Однією з найважливіших і перших стадій у виробництві аміаку є очищення газів. Розрізняють рідинні (мокрі) і сухі, способи промислового очищення. Рідинні способи здійснюють за допомогою рідких поглиначів — абсорбентів; ці способи засновані на фізичній абсорбції і абсорбції, що супроводжується хімічними реакціями.

Сухі способи очищення засновані на поглинанні речовин твердими поглиначами. Це способи, засновані на фізичній адсорбції і хемосорбції, на каталітичному перетворенні домішок у сполуки, що легко видаляються, або менш шкідливі. Як адсорбенти застосовують активоване вугілля, суміші активного оксиду заліза й соди (залізо-содова маса) та ін.

Залежно від необхідного ступеня очищення умовно розрізняють грубе, середнє й тонке очищення.

Для очищення газу від  $H_2S$  і  $CO_2$  найширше застосовуються розчини етаноламінів (аміноспиртів), які мають лужні властивості, взаємодіючи з кислотами, утворюють солі.

Найсильнішою основою серед етаноламінів є моноетаноламін (MEA ( $ONCH_2CH_2NH_2$ )), взаємодію якого з сірководнем і оксидом вуглецю(IV) можна подати такими реакціями:



де  $R = CH_2CH_2OH$ .

Поглиняльна здатність абсорбенту зростає зі зниженням температури і підвищенням тиску. З підвищенням температури і зниженням тиску рівновага хімічних реакцій за абсорбції зрушується вліво. На цьому заснована регенерація MEA, насиченого кислими газами.

Зазвичай для очищення газів застосовують 15–20 % водні розчини MEA.

Очищення конвертованого газу від  $H_2S$  проводиться, як правило, рідкими лужними сорбентами (водними розчинами карбонатів натрію і калію та лугів). Як правило, абсорбцію газів ведуть за низької температури, що пов'язано зі зменшенням розчинності газів у рідинах з під-

вищенням температури. Так, спочатку газ промивають холодною водою під тиском 1,5–2,5 МПа у баштах з насадкою, при цьому поглинається велика частина сірководню. Зі зниженням тиску до атмосферного розчинність газів знижується і з води десорбується газ, що містить близько 80 %  $CO_2$ , 10 %  $H_2S$ , а також  $N_2$  та ін. (цей газ використовують далі для виробництва карбаміду й інших продуктів).

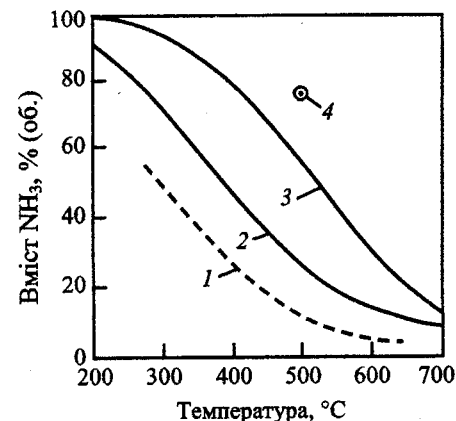


Рис. 6.3. Вміст аміаку в рівноважній суміші за різних температур і тиску:

1 — за 10 МПа; 2 — за 30 МПа; 3 — за 100 МПа; 4 — за 200 МПа

Вода після охолодження у градирнях повертається на зрошення башти.

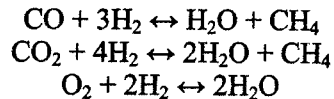
Залишки оксиду вуглецю видаляють з азотно-водневої суміші у процесі промивання розчином їдкого натрію або інших поглиначів, що мають більшу ємкість абсорбції до  $CO_2$ , ніж вода.

Залежно від способу одержання і очищення від  $CO_2$  конвертований газ містить 0,3–0,4% (об'ємної частки)  $CO_2$ , а також  $O_2$ ,  $CO$ , метан, аргон і сліди кисню. Для видалення з газу кисневмісних домішок, що є отрутами для каталізаторів синтезу аміаку, бажане повне очищення газу.

Для очищення газу від  $CO$  використовуються методи каталітичного гідрування (метанування), промивання газу рідким азотом і мідноаміачне очищення під тиском.

Каталітичне очищення застосовується для видалення невеликої кількості  $CO$ ,  $CO_2$  й  $O_2$ . Основу каталізаторів гідрування станов-

лять такі активні компоненти, як нікель, залізо, метали платинової групи, за наявності яких відбуваються такі реакції:



Перевагою каталітичного гідрування є досягнення тонкого очищення газів.

Очищення конвертованого газу від оксиду вуглецю(IV) часто проводиться абсорбцією водними розчинами комплексних солей міді(I) й аміаку, вугільної, мурашиної або оцтової кислот, що містять аніони, — так званими мідноаміачними розчинами.

Поглиняльна здатність цих розчинів у звичайних умовах невелика, але вона зростає за підвищення тиску і зниження температури.

Оптимальними умовами цього процесу очищення є тиск 10–32 МПа і температура 0–10 °С.

Регенерацію поглиняльного розчину ведуть за температури 75–80 °С і під атмосферним тиском. Регенований розчин після охолодження повертається на абсорбцію, а гази після видалення аміаку, що виділився в процесі регенерації, можуть бути направлені на конверсію оксиду вуглецю(II).

### 6.7. Фізико-хімічні основи синтезу аміаку

Як видно з рівняння (6.5), синтез аміаку — процес оборотний, він відбувається зі зменшенням об'єму й виділенням тепла, отже, виходячи з принципу Ле Шательє і відповідно до рівняння константи рівноваги, для зміщення рівноваги в бік утворення аміаку необхідно підвищувати тиск і знижувати температуру (рис. 6.3).

Синтез аміаку без каталізатора відбувається надто повільно, тому на практиці цей процес проводять за наявності каталізатора за температури вище 400 °С. Найбільш високу каталітичну активність у цьому процесі мають залізо, марганець, вольфрам; платина й деякі інші метали. Наявність у каталізаторі невеликої кількості домішок (проторів, або активаторів) підвищує його активність і стійкість. В Україні застосовують залізний каталізатор, що одержується сплавленням оксидів заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з активаторами:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{SiO}_2$  і подальшим відновленням оксидів заліза до металічного. Цей каталізатор має високу активність і велику стійкість до пере-

грівів та домішок, які у невеликій кількості завжди містить азотно-воднева суміш.

Як правило, розмір зерен каталізатора становить 4–6 мм; ориєнтовний склад промислового залізного каталізатора за масовою часткою у відсотках (до його відновлення) такий: 31 FeO, 62  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,1  $\text{K}_2\text{O}$ , 2,5 CaO та 0,03  $\text{SiO}_2$ .

Відновлення каталізатора ведуть у колоні синтезу азотно-водневою сумішшю, що пропускається через апарат упродовж кількох діб. На деяких промислових установках відновлення залізного каталізатора проводять поза колоною синтезу. Це дає можливість скоротити період пуску колони й одержати активніший каталізатор.

Домішки діють на каталізатор по-різному. Сірководень та інші сірковмісні сполуки отруюють залізний каталізатор незворотно. Так, із вмістом сірки в каталізаторі 0,1 % його активність знижується на 50 %, за наявності 1 % сірки настає практично повне отруєння каталізатора. Кисень і кисневі сполуки ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{O}_2$ ) також отруюють каталізатор, але цей процес оборотний.

Синтез аміаку — типовий гетерогенно-каталітичний процес, лімітуючою стадією якого є активована адсорбція речовин, які реагують на поверхні каталізатора.

Вихід аміаку на промислових установках залежить від багатьох параметрів технологічного режиму: температури, тиску, інтенсивності процесу, складу газової суміші, активності каталізатора, конструкції апарата та ін. При цьому інтенсивність характеризують не часом зіткнення  $\tau$ , а об'ємною швидкістю  $S = 1/\tau$ , год<sup>-1</sup>, яка визначається об'ємом газової суміші у метрах кубічних, що проходить через одиницю об'єму каталізатора у метрах кубічних за годину ( $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$ ).

На практиці синтез аміаку на каталізаторі за реакцією (6.1) проводять в умовах, далеких від рівноважних, оскільки значний вплив на загальну швидкість процесу зумовлює швидкість прямої реакції. Значення константи швидкості цієї реакції залежить від ряду параметрів: температури, активності каталізатора, розміру зерен та ін.

Залежність константи швидкості  $k$  від температури виражається рівнянням Арреніуса. Енергія активації для промислового каталізатора становить приблизно 168 кДж/моль.

Важливою характеристикою хіміко-технологічного процесу є його інтенсивність. У цьому разі (як і в інших хімічних процесах) процес необхідно проводити так, щоб забезпечувалася оптимальна



інтенсивність, що визначається переважно економічними чинниками. Оптимальну інтенсивність визначають, аналізуючи взаємний вплив окремих параметрів. Інтенсивність може бути розрахована за рівняннями:

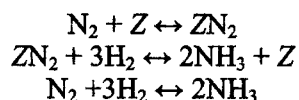
$$I = 0,77 z \cdot S,$$

де  $z$  — мольна частка аміаку в газовій суміші, частка одиниці;  $S$  — об'ємна швидкість, год<sup>-1</sup>; 0,77 — густина аміаку, кг/м<sup>3</sup>.

Синтез аміаку відбувається з помітною швидкістю тільки за наявності каталізатора, причому каталізатори цієї реакції — є тверді речовини. Гетерогенно-каталітичний процес синтезу аміаку має складний механізм, який може бути описаний такими стадіями:

- дифузія молекул азоту й водню до поверхні каталізатора;
- хемосорбція молекул реагентів (адсорбатів) на поверхні каталізатора;
- поверхнева хімічна реакція з утворенням нестійких проміжних комплексів і взаємодія між ними;
- десорбція продукту;
- дифузія продукту реакції (аміаку) від поверхні каталізатора в газову фазу.

Дослідження кінетики й механізму реакції синтезу показало, що лімітуючою стадією процесу є хемосорбція азоту. Цей висновок дає можливість описати механізм синтезу аміаку скороченою схемою:



де  $Z$  — вільний центр поверхні каталізатора;  $ZN_2$  — хемосорбована частка (адсорбат).

Швидкість оборотної реакції одержання аміаку з елементів для більшості відомих каталізаторів описується рівнянням Тьомкіна-Піжова:

$$\vartheta_{NH_3} = \frac{kd p_{NH_3}}{d\tau} = k_1 p_{N_2} \left( \frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (6.6)$$

де  $k_1$  і  $k_2$  — константи швидкостей утворення і розкладання аміаку;  $p_{N_2}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{NH_3}$  — парціальний тиск азоту, водню й аміаку;  $\alpha$  — постійна, що задовольняє нерівності  $0 < \alpha < 1$  і характеризує ступінь покриття поверхні каталізатора азотом.

Під час проведення процесу за атмосферного тиску величина  $\alpha$  для промислових каталізаторів в інтервалі температур 400–500 °С становить 0,5.

Швидкість реакції синтезу аміаку залежить від температури, тиску і складу реакційної суміші. Оптимальними вважають такі значення вказаних параметрів, за яких швидкість процесу максимальна. Щоб визначити оптимальну температуру синтезу  $T_{opt}$ , потрібно продиференціювати за температурою кінетичне рівняння (6.6), прирівняти одержаний вираз до нуля і знайти  $T_{opt}$ . Виконавши ці дії, одержимо формулу:

$$T_m = \frac{\Delta H}{R \ln \frac{k_{20} E_2 p_{NH_3}^2}{k_{10} E_1 p_{N_2} p_{H_2}^3}}. \quad (6.7)$$

З формули (6.7) випливає, що зі збільшенням вмісту в циркуляційному газі аміаку і зменшенням вмісту азотно-водневої суміші оптимальна температура падає.

З рівняння Тьомкіна-Піжова видно, що швидкість прямої реакції синтезу пропорційна  $p^{1,5}$ , а швидкість зворотної реакції пропорційна  $p^{0,5}$ . Отже, зі зростанням тиску швидкість процесу збільшується.

І термодинамічні, і кінетичні чинники свідчать на користь проведення процесу за високого тиску (збільшується рівноважний вихід, підвищується швидкість синтезу). Конденсація аміаку також поліпшується за високого тиску. Водночас підвищення тиску збільшує витрату електроенергії на компресію, підвищує вимоги до машин і апаратів. За зниженого тиску спрощується апаратне оформлення процесу, знижується витрата енергії, але при цьому зростають габарити апаратів, збільшуються енерговитрати на циркуляцію газу й виділення аміаку, підвищуються вимоги до чистоти газу синтезу.

Оскільки наявність інертних домішок у реакційній суміші різнозначна зниженню загального тиску, то зі збільшенням вмісту метану, аргону й гелію в суміші швидкість реакції синтезу зменшується.

Аналізуючи кінетичне рівняння (6.6), бачимо, що швидкість прямої реакції обернено пропорційна парціальному тиску аміаку, а для зворотної реакції характерна пряма пропорційність. Так, з підвищенням умісту аміаку загальна швидкість реакції падає. Збіль-

швидкості об'ємної швидкості суміші призводить до зменшення приросту вмісту аміаку і тим самим до збільшення середньої швидкості й підвищення продуктивності процесу.

Реакція синтезу аміаку зворотна, тому повне перетворення азоту й водню в аміак за час їх одноразового проходження через апарат не відбувається. Умови рівноваги процесу і кінетичні закономірності його перебігу на залізних катализаторах зумовлюють можливість перетворення в аміак лише 20–40 % вихідної реакційної суміші. Для повнішого використання реагентів необхідна їх багаторазова циркуляція через колону синтезу. Усі сучасні схеми синтезу аміаку є циркуляційними, такими, що передбачають виділення аміаку й повернення азотно-водневої суміші, яка не прореагувала, в цикл синтезу. Щоб виділити аміак, азотоводневу суміш разом з аміаком охолоджують до температури зрідження аміаку. Досягти повної конденсації аміаку не вдається; невелика частина його залишається в азотно-водневій суміші.

У системах, що працюють за високого тиску (наприклад, 60...100 МПа), для виділення аміаку з азотно-водневої суміші можна обмежитися повітряним або водяним охолодженням. Азотно-воднева суміш, що не прореагувала, із залишковим аміаком знову повертається на синтез аміаку.

### 6.8. Технологічна схема синтезу аміаку під середнім тиском

Залежно від тиску, який використовують під час синтезу аміаку, промислові способи можна поділити на три групи: під низьким тиском (до 10 МПа), під середнім тиском (20...60 МПа), під високим тиском (60...100 МПа). Здебільшого у промисловості використовують системи середнього тиску.

Сучасні агрегати синтезу аміаку працюють на плавлених залізних катализаторах за температур 420...500 °С та тиску ~ 32 МПа; об'ємна швидкість подачі азотно-водневої суміші 15000...25000 год<sup>-1</sup>; продуктивність 1 м<sup>3</sup> контактної маси становить 20...40 т/добу. Сучасні аміачні виробництва — це комплекс кількох ХТС великої одиничної потужності. Це дає змогу знизити капіталовкладення, повніше утилізувати низько- й високопотенціальну теплоту процесу і тим самим знизити собівартість готової продукції. Принципову технологічну схему зображено на рис. 6.4.

Природний газ після очищення від сірковмісних сполук під тиском 4 МПа змішується з паром у співвідношенні 3,7:1, підігрівається у теплообміннику 4 відхідними газами і подається в трубчастий конвертор з пічкою 5, яку опалюють природним газом.

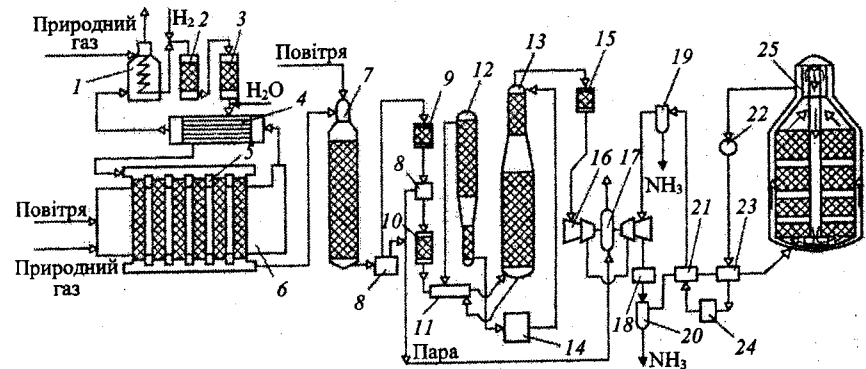


Рис. 6.4. Принципова технологічна схема синтезу аміаку під середнім тиском:

1 — підігрівник природного газу; 2 — реактор гідрування органічної сірки; 3 — адсорбер сірководню; 4 — теплообмінник; 5 — трубчаста піч-конвертор метану; 6 — топка; 7 — шахтний конвертор метану; 8 — паровий котел; 9 — конвертор СО I ступеня; 10 — конвертор СО II ступеня; 11 — теплообмінник; 12 — регенератор СО<sub>2</sub>; 13 — абсорбер СО<sub>2</sub>; 14 — повітряний холодильник; 15 — метанатор; 16 — турбокомпресор з газовою турбіною; 17 — парова турбіна; 18 — аміачний холодильник; 19 — первинний сепаратор; 20 — вторинний сепаратор; 21 — холодильний теплообмінник; 22 — водопідігрівник парових котлів; 23 — «гарячий» теплообмінник; 24 — повітряний холодильник; 25 — колона синтезу

Конверсія метану з водяною парою відбувається на нікелевому катализаторі за температури 800...850 °С з утворенням вуглецю(II) оксиду. Залишковий вміст метану після першого ступеня конверсії дорівнює 9...10 %. Далі газ змішують з повітрям і подають у шахтний конвертор 7 для конверсії залишкового метану киснем повітря. Цей процес відбувається за температури 900...1000 °С, співвідношення пара : газ = 0,8 : 1. Із шахтного конвертора 7 газ подають на охолодження у котел-утилізатор 8, а охолоджений газ — на двоступеневу конверсію оксиду вуглецю(II). Пара, одержана в котлі-утилізаторі 8, має високі параметри (10 МПа, 480 °С), тому використовується в газових турбінах турбокомпресора 16. Конверсію газу

в конверторі 9 CO I ступеня здійснюють на середньотемпературному залізохромовому каталізаторі за 430...470 °С, а в конверторі II ступеня 10 на низькотемпературному цинкхромомідному каталізаторі за 200...260 °С. Газ між першим і другим ступенем конверсії охолоджують у котлі-утилізаторі 8. Теплоту газової суміші після II ступеня конверсії використовують для регенерації моноетаноламіно-водного розчину, яким очищають газ від CO<sub>2</sub>.

Після конверсії газ подають на очищення від CO<sub>2</sub> в абсорбер 13, який зрошується холодним розчином моноетаноламіну. Температура процесу очищення становить 30...40 °С. На виході з абсорбера газ містить домішки кисневмісних сполук — отрут (CO до 0,3 %, CO<sub>2</sub> — 30...40 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), які гідрують у метанаторі 15 на нікелевому каталізаторі за 280...350 °С. Очищений газ охолоджують живильною водою і подають на стиснення. Подальше охолодження і сепарацію води, яку одержали, проводять в апараті повітряного охолодження і вологовіддільнику (на схемі не показано).

Стиснення азотно-водневої суміші до 30 МПа і її циркуляцію забезпечують турбокомпресором з газовою турбіною 16 з приводом від парової конденсаційної турбіни. Свіжа азотно-воднева суміш змішується з циркуляційною сумішшю перед системою вторинної конденсації, яка складається з аміачного холодильника 18 та сепараторів 19, 20, далі проходить через теплообмінники 21 і 23 і надходить у полицкову колону синтезу 25 (рис. 6.5). Після колони синтезу газова суміш з температурою 320...380 °С послідовно охолоджується у водопідігрівнику живильної води 22, «гарячому» теплообміннику 23, апараті повітряного охолодження 24, «холодному» теплообміннику 21, сепараторі рідкого аміаку 19 та надходить на циркуляційне колесо компресора 16. Рідкий аміак із сепараторів транспортують у сховище рідкого аміаку.

Вміст аміаку в циркуляційній азотно-водневій суміші над аміаком залежить від температури й тиску. Так, за тиску 30 МПа і температури -5 °С в азотно-водневій суміші залишається приблизно 2,5 % NH<sub>3</sub>.

Основним агрегатом процесу синтезу аміаку є колона синтезу.

Колона синтезу виготовлена зі спеціальних легованих сталей, оскільки за високих тисків і температур аміак, і особливо водень, взаємодіє зі сталлю, погіршуючи її механічні властивості.

Зниження температури стінок колони здійснюють пропусканням холодної азотно-водневої суміші вздовж внутрішньої поверхні циліндричного корпусу колони. У промисловості використовують полицні й трубчасті апарати.

Розглянемо детальніше конструкцію і дію основного апарата схеми — колони синтезу — чотириполичкову колону синтезу аміаку для системи середнього тиску (рис. 6.5).

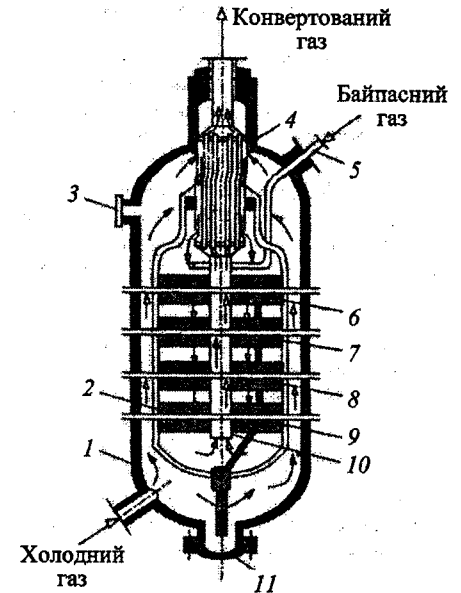


Рис. 6.5. Чотириполичкова колона синтезу аміаку:

1 — корпус колони; 2 — корпус каталізаторної коробки; 3 — аварійний люк; 4 — трубчастий теплообмінник; 5 — патрубок для введення байпасного газу; 6, 7, 8, 9 — полицки з каталізатором; 10 — центральна труба; 11 — люк для вивантаження каталізатора

Це циліндричний апарат діаметром 2,5 м, висотою 30 м. Холодний газ надходить у нижню частину колони і рухається вгору між корпусом колони 1 і корпусом каталізаторної коробки 2. У верхній частині реактора холодний газ проходить міжтрубним простором теплообмінника 4, у якому нагрівається до 400 °С внаслідок теплоти конвертованих газів, які виходять із колони синтезу трубами теплообмінника 4. Підігрітий газ послідовно проходить чотири шари каталізатора 6, 7, 8 і 9 надходить у центральну трубу 10, з якої потрапляє у теплообмінник 4. При цьому газ охолоджується приблизно до 330 °С.

Оскільки реакція синтезу аміаку є екзотермічною, то на каталітичних полицях газ сильно нагрівається (особливо на перших) і температура процесу суттєво відрізняється від оптимальної. Температурний режим каталізу регулюють подачею байпасного холодного синтез-газу (патрубок 5) у кожен шар каталізатора (на рис. 6.5 показано тільки для першого шару).

### Основні напрями розвитку виробництва аміаку:

- кооперування виробництв азотної промисловості та основного органічного синтезу з метою використання природного газу та газів нафтоперероблення як сировини;

- укрупнення як усього виробництва в цілому, так і окремих систем;

- пошуки нових активніших каталізаторів для зменшення тиску й поліпшення технологічних параметрів реалізації процесу;

- використання колон синтезу з киплячим шаром каталізатора;

- використання теплоти реакції для одержання пари.

## 6.9. Виробництво нітратної кислоти

### 6.9.1. Сорти й галузі застосування нітратної кислоти

Нітратна кислота належить до найважливіших мінеральних кислот. За обсягом виробництва вона займає друге місце після сульфатної.

Безводна нітратна кислота ( $\text{HNO}_3$ ) за нормальних умов — безбарвна масляниста рідина, що димить на повітрі. Її густина за  $15^\circ\text{C}$  дорівнює  $1,52\text{ г/см}^3$ , температура замерзання становить  $-41^\circ\text{C}$ , а кипіння —  $86^\circ\text{C}$ . З водою нітратна кислота змішується в будь-яких співвідношеннях. Максимальну температуру кипіння  $121,9^\circ\text{C}$  має водний розчин нітратної кислоти з концентрацією  $68,4\%$   $\text{HNO}_3$ , що відповідає складу азеотропної суміші.

Нітратна кислота є сильним окисником, тому більшість металів (за винятком Pt, Rh, Ir, Au) окиснюються нею до оксидів, які здебільшого розчиняються в кислоті з утворенням відповідних солей. Залізо окиснюється розведеною нітратною кислотою, а в концентрованій — на його поверхні утворюється тоненька, але дуже щільна оксидна плівка, яка захищає метал від подальшого розчинення — відбувається пасивація металу. Безводна нітратна кислота або у суміші з сульфатною кислотою є сильним нітруючим агентом.

Продукційну нітратну кислоту поділяють на розведену та концентровану. Вміст  $\text{HNO}_3$  у різних сортах кислот наведено в табл. 6.1.

Нітратна кислота використовується в багатьох галузях народного господарства та техніки. Близько  $40\%$  від обсягу її виробництва витрачається для одержання азотних і складних мінеральних добрив. Використовується вона в технологіях вибухових речовин, син-

тетичних барвників, нітролаків, пластичних мас, лікарських синтетичних засобів та інших продуктів. Також вона застосовується як окисник або компонент окисника ракетного палива.

Таблиця 6.1

Вміст  $\text{HNO}_3$  у різних сортах нітратної кислоти

Сорт	Розведена $\text{HNO}_3$ , масова частка, %	Концентрована $\text{HNO}_3$ , масова частка, %
I	$\geq 55$	$\geq 98$
II	$\geq 47$	$\geq 97$
III	$\geq 45$	

Традиційною сировиною для одержання  $\text{HNO}_3$  є аміак, повітря й вода. Прямий синтез азоту(II) оксиду із компонентів повітря в електродугових плазмотронах становить значний інтерес. Але дуже високі питомі енерговитрати гальмують промислове застосування цього методу фіксації атмосферного азоту.

### 6.9.2. Хімічна і функціональна схеми виробництва розведеної нітратної кислоти

Розведену нітратну кислоту виробляють під атмосферним і підвищеним тиском, а також за комбінованою схемою. Проте, незалежно від способу виробництва, хімічна модель охоплює три головні стадії:

- контактне окиснення аміаку до азоту(II) оксиду:



- окиснення NO до  $\text{NO}_2$ :



- хемосорбцію  $\text{NO}_2$  водою з утворенням розведеної нітратної кислоти:



Крім цих реакцій, на кожній зі стадій відбуваються й інші реакції (паралельні чи послідовні). Їх ми розглянемо нижче, коли аналізуватимемо кожну з цих стадій окремо.

Функціональна схема одержання розведеної  $\text{HNO}_3$  охоплює сім стадій (рис. 6.6).

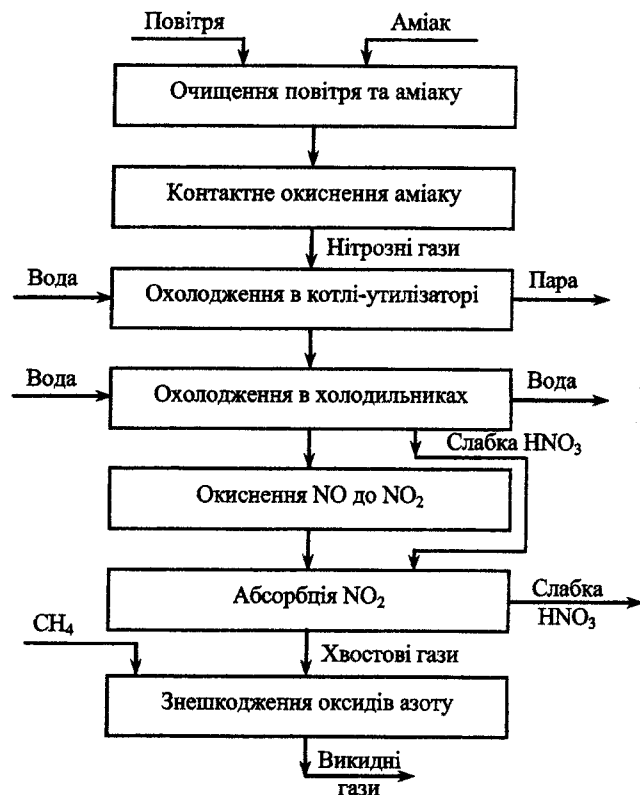
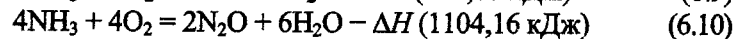
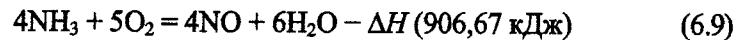


Рис. 6.6. Функціональна схема одержання розведеної нітратної кислоти

**Контактне окиснення аміаку.** Окиснення аміаку відбувається за такими реакціями:



$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5} = 1 \cdot 10^{53};$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^4} = 1 \cdot 10^{61}; \quad K_3 = \frac{P_{\text{N}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^3 \cdot P_{\text{O}_2}} = 1 \cdot 10^{67}.$$

Константи рівноваги реакцій (6.9)–(6.11) за температури  $800^\circ\text{C}$  відповідно дорівнюють  $1,07 \cdot 10^{53}$  і  $5,75 \cdot 10^{73}$  і вказують на те, що всі ці реакції майже повністю зміщені праворуч, але найповніше відбувається реакція (6.11), а найменше — (6.9). Це означає, що без каталізатора селективної дії, який би лише прискорив реакцію, одержати азоту(II) оксид практично неможливо.



Крім реакцій (6.9)–(6.11), може відбуватись така:



Реакція (6.13) відбувається внаслідок підведення аміачно-повітряної суміші до каталізатора, (6.12) — після контактування.

Найбільшу селективність та активність для здійснення реакції (6.9) має платиновий каталізатор, який виготовляють у вигляді сіток з тонкого дроту діаметром  $0,06 \dots 0,09$  мм. На  $1 \text{ см}^2$  поверхні такої сітки припадає 1024 отвори. Каталізатор, який застосовується за тиску  $0,1 \text{ МПа}$ , виготовляють зі сплаву платина — паладій (4 %) — родій (3,5 %), а за тиску  $0,8 \text{ МПа}$  — платина — родій (7,5 %). Паладій збільшує активність каталізатора за нижчих температур. Родій забезпечує вищу механічну міцність каталізаторних сіток, та все ж під час процесу відбувається їх поступове розрихлювання і руйнування внаслідок ерозії дротинок і винесення частинок каталізатора з газовим потоком. Це спочатку призводить до різкого підвищення активності каталізатора завдяки збільшенню площі поверхні, а потім — до руйнування сіток. Наприклад, за тиску  $0,1 \text{ МПа}$  втрати платини становлять  $0,04 \dots 0,06$  г на тонну  $\text{HNO}_3$ , а за  $0,8 \text{ МПа}$  — відповідно  $0,3 \dots 0,4$ . Середній термін роботи каталізаторної сітки приблизно 1,5 року; за цей час вона втрачає близько 30 % своєї початкової маси — у цьому разі її демонтують і відправляють на переробку.

Контактне окиснення аміаку — багатостадійний гетерогенно-каталітичний процес, який відбувається у зовнішньодифузійній області й лімітується дифузиею аміаку до поверхні каталізатора. Унаслідок окиснення аміаку киснем повітря одержують так звані нітрозні гази, які містять  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  і пару води, а також як домішки  $\text{N}_2\text{O}$ .

На вихід азоту(II) оксиду впливають такі чинники: температура, час контактування, тиск, співвідношення реагентів у газовій суміші.

Температура має найбільший вплив на вихід NO. Залежність виходу NO від температури на платиновому каталізаторі наведено на рис. 6.7.

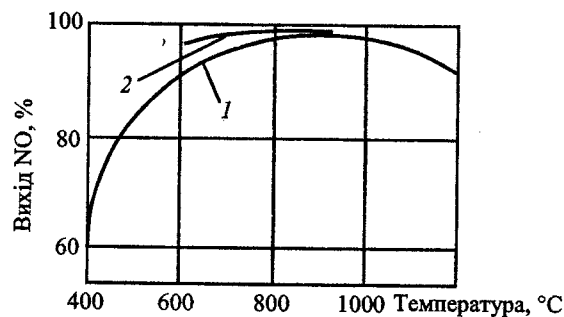


Рис. 6.7. Залежність виходу NO від температури за тиску, МПа: 1 — 0,1 (одна сітка з платини); 2 — 0,8 (три сітки зі сплаву Pt — Pd — Rh)

Окиснення аміаку починається за температури 195 °C. Спочатку відбувається так зване м'яке окиснення — до  $N_2$ . Лише починаючи з 300 °C спостерігається значне утворення NO. Подальше підвищення температури сприяє збільшенню як швидкості дифузії аміаку до поверхні каталізатора, так і швидкості хімічної реакції на каталізаторі.

Значення оптимальної температури процесу залежить від тиску: за 0,1 МПа  $T_{opt}$  — 800, а за 0,8 МПа — 900 °C. За оптимальних температур ступінь перетворення аміаку на одній платиновій сітці дорівнює 96, а на трьох сітках сплаву Pt — Pd — Rh — 99 %. З підвищенням температури зменшується час контактування, однак різко зростають втрати каталізатора. Наприклад, підвищення температури від 780 до 850 °C призводить до збільшення цих втрат удвічі. З подальшим збільшенням температури вихід NO різко зменшується внаслідок перебігу побічних реакцій (6.12) і (6.13).

Оптимальний час контактування на платиновому каталізаторі дорівнює  $(1...2) \cdot 10 - 4$  с. За меншого часу контактування повнота окиснення аміаку є недостатньою, а за більшого — починають переважати побічні реакції (6.10)–(6.11), тому вихід NO різко зменшується.

Хоча і вважається, що рівновага реакції (6.9) дуже зміщена в бік продуктів, підвищення тиску негативно впливає на вихід NO внаслідок зміщення рівноваги процесу ліворуч (рис. 6.8).

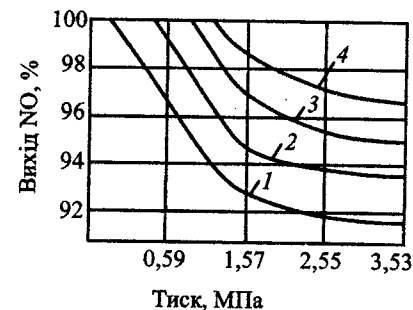


Рис. 6.8. Залежність виходу NO від тиску за оптимального часу: температура,  $T$ , °C: 1 — 900; 2 — 950; 3 — 980; 4 — 1010

Крім того, підвищення тиску призводить до пришвидшення ерозії й руйнування каталізатора. Однак застосування підвищених тисків дає змогу зменшити габарити контактних апаратів та збільшити їх продуктивність. Окрім того, підвищення тиску позитивно впливає на статистику й кінетику наступних стадій процесу — окиснення NO до  $NO_2$  й абсорбцію  $NO_2$  водою, тому перероблення одержаних під тиском нітрозних газів є технологічно та економічно доцільним.

Окиснення аміаку здійснюють киснем повітря. Відповідно до стехіометричної норми за рівнянням (6.9) для окиснення 1 моль  $NH_3$  необхідно 1,25 моль  $O_2$ , що відповідає вмісту об'ємної частки аміаку в аміачно-повітряній суміші (АПС) 14,4 %.

Проте вихід NO за такого співвідношення реагентів не перевищує 60...80 %. До того ж, за вмісту аміаку 14,4 % і за підвищених температур АПС стає вибухонебезпечною. Тому для збільшення виходу NO і забезпечення вибухобезпечності виробництва вміст об'ємної частки  $NH_3$  у газовій суміші зменшують до 9,5...11,0 %, що відповідає співвідношенню  $O_2 : NH_3 = 1,7...2,0$  (рис. 6.9).

Необхідність надлишку кисню пов'язана з тим, що поверхня платинового каталізатора має бути постійно вкритою адсорбованими молекулами кисню. За їх відсутності аміак безпосередньо адсорбується на платині й розкладається за реакцією (6.13) вже за температури 500 °C.

Окиснення аміаку здійснюють у контактному апараті поверхневого контакту. Контактні апарати працюють за атмосферного і підвищеного тисків, мають схожу конструкцію і відрізняються переважно розмірами. Кількість каталізаторних сіток в апараті залежить від робочого тиску: за атмосферного — 3...4, а за підвищеного (0,8 МПа) — 15...20.

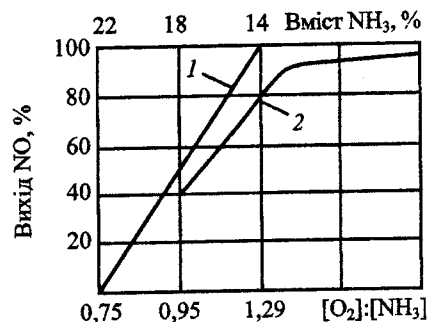


Рис. 6.9. Залежність виходу NO від співвідношення  $O_2 : NH_3$  в аміачно-повітряній суміші:  
1 — теоретичний вихід NO; 2 — реальний за 900 °C

**Окиснення азоту(II) оксиду до азоту(IV) оксиду.** Реакція окиснення азоту(II) оксиду (6.8) є оборотною, екзотермічною ( $\Delta H = -124$  кДж), відбувається зі зменшенням газового об'єму. Отже, відповідно до принципу Ле Шательє для зміщення рівноваги праворуч, тобто в бік утворення  $NO_2$ , температуру необхідно зменшувати, а тиск — збільшувати.

Значення константи рівноваги цієї реакції:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}},$$

де  $P_{NO}$ ,  $P_{NO_2}$ ,  $P_{O_2}$  — парціальні тиски відповідних компонентів у стані рівноваги, які дуже залежать від температури (табл. 6.2).

До температури 100 °C рівновага практично повністю зміщена праворуч, а зі збільшенням температури вона зміщується ліворуч; за температури понад 700 °C  $NO_2$  майже утворюється. Тому для окиснення NO до  $NO_2$  газову суміш, яка утворюється внаслідок окиснення аміаку, необхідно охолодити до температури, нижчої ніж 100 °C.

Таблиця 6.2

Залежність константи рівноваги від температури

Температура, °C	20	100	200	300	500	700	900
Значення $K_p$	$1,24 \cdot 10^{23}$	$1,82 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^3$	45,5	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$

Стадія окиснення азоту(II) оксиду є найповільнішою і лімітувальною в технології нітратної кислоти. Швидкість реакції (6.9), яка визначає швидкість усього процесу, становить:

$$\vartheta = k \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2},$$

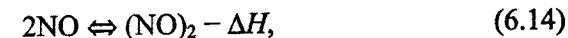
де  $P_{NO}$ ,  $P_{O_2}$  — поточні парціальні тиски компонентів.

Збільшення концентрацій реагентів суттєво пришвидшує цей процес. Тому застосування повітря, збагаченого киснем, або технічного кисню, дає змогу значно збільшити швидкість окиснення NO. Навпаки, зменшення вмісту NO в газі вдвічі сповільнює швидкість реакції в чотири рази або, що рівноцінно, збільшує тривалість процесу також у чотири рази. Тому в схемах, які працюють під тиском 0,1 МПа, ступінь окиснення не перевищує 92 %, оскільки для повного окиснення потрібно дуже багато часу і, відповідно, великі об'єми апаратів.

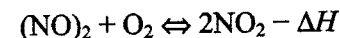
Здійснення реакції (6.9) за підвищеного тиску сприяє її пришвидженню внаслідок збільшення парціальних тисків реагентів. Так, підвищення тиску з 0,1 до 0,8 МПа дає змогу збільшити швидкість реакції у 512 разів.

Отже, збільшення тиску позитивно впливає і на рівновагу, і на швидкість окиснення NO.

Вплив температури на швидкість цієї реакції є аномальним, тобто зі збільшенням температури реакція сповільнюється. Пояснити таке явище можна стадійністю окиснення NO. Спочатку утворюється димер азоту(II) оксиду:



який окиснюється до  $NO_2$ :



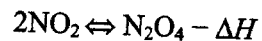
Оскільки реакція (6.14) є оборотною та екзотермічною, то збільшення температури призведе до зміщення її рівноваги ліворуч,

внаслідок чого парціальний тиск  $(NO)_2$  зменшиться. Відповідно швидкість утворення  $NO_2$ , яка виражається рівнянням

$$\vartheta = \frac{dp_{NO_2}}{d\tau} = kp_{(NO)_2} \cdot p_{O_2},$$

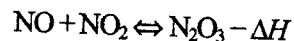
зменшуватиметься.

Унаслідок охолодження газової суміші  $NO_2$  димеризується:



Швидкість цієї реакції є дуже високою, а чисельне значення співвідношення  $NO_2 : N_2O_4$  залежить від параметрів системи (тиску, температури), які визначають положення рівноваги, бо вона встановлюється практично миттєво.

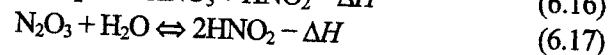
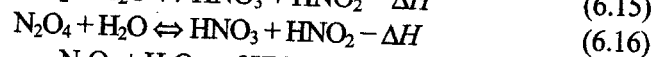
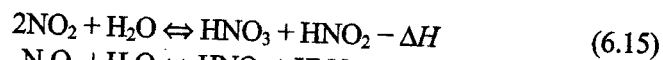
У газовій суміші може відбуватись взаємодія  $NO$  з  $NO_2$ :



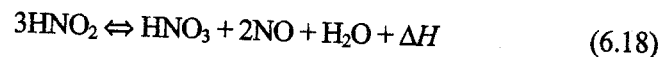
Рівновага цієї реакції зі збільшенням тиску та зменшенням температури зміщується праворуч.

Окиснення  $NO$  до  $NO_2$  здійснюють в об'ємі апаратів-окиснювачів, а на стадії абсорбції у пустотах колон насадкового типу або в газовому об'ємі між тарілками колон барботажного типу. Унаслідок окиснення  $NO$  одержують газову суміш, яка містить  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , пару води. Нітрозні гази надалі подаються на абсорбцію.

**Абсорбція азоту(II) оксиду водою.** Більшість оксидів азоту взаємодіють з водою з утворенням нітратної та нітритної кислот за реакціями:



Такі оксиди азоту, як  $NO$  і  $N_2O$  з водою не реагують. Нітритна кислота є нестійкою і розкладається з утворенням нітратної кислоти:



Оскільки в газовій суміші серед усіх оксидів азоту концентрація  $NO_2$  є найбільшою, то утворення нітратної кислоти можна зобразити сумарним рівнянням (6.18). Саме за цією реакцією складають матеріальний баланс стадії абсорбції з утворенням нітратної кислоти.

Утворення розведеної нітратної кислоти відбувається за таким імовірним механізмом. Азоту(IV) оксид дифундує через приграничну плівку до поверхні води, а потім до розчину  $HNO_3$  (в міру його утворення), й абсорбується ним. Поглинутий  $NO_2$  взаємодіє з водою за реакцією (6.15). Швидкість хімічної взаємодії є вищою, ніж дифузії. Оскільки абсорбований  $NO_2$  реагує з водою, то його концентрація в рідкій фазі прямує до нуля, внаслідок чого зростає рушійна сила абсорбції.

Утворена нітритна кислота розкладається доволі повільно за реакцією (6.18). Утворений  $NO$  частково окиснюється абсорбованим рідкою фазою киснем безпосередньо в рідині. Але через погану розчинність  $NO$  десорбується з рідини, а тому більша його частина окиснюється вже в газовій фазі за реакцією (6.8). Азоту(IV) оксид, що утворився, знову абсорбується водним розчином кислоти.

Лімітувальною стадією процесу є дифузія азоту(IV) оксиду до поверхні рідини. Додатковий опір дифузії створює туман нітратної кислоти, який утворюється над водою (розчином) унаслідок взаємодії пари води з  $NO_2$ .

Ступінь поглинання азоту(IV) оксиду та концентрація нітратної кислоти, що утворюється при цьому, залежить від температури, тиску, а також поточної концентрації кислоти (у певний момент процесу).

Рушійна сила процесу виражається рівнянням:

$$\Delta C = p_{NO_2} - p_{NO_2,e}$$

де  $p_{NO_2}$ ,  $p_{NO_2,e}$  — парціальний тиск  $NO_2$  у газовій фазі та рівноважний парціальний тиск  $NO_2$  над поверхнею водного розчину кислоти.

Зі зниженням температури значення  $p_{NO_2,e}$  зменшується, а рушійна сила процесу зростає. Проте зниження температури особливого ефекту не дає, оскільки при цьому зростає фізичне розчинення  $NO_2$  у продукційній нітратній кислоті, яка набуває жовтого забарвлення і потребує додаткового очищення, тобто віддування розчиненого в ній  $NO_2$ . Також збільшенню рушійної сили абсорбції сприяє підвищення тиску. У міру зростання концентрації кислоти швидкість абсорбції  $NO_2$  зменшується, а за концентрації  $HNO_3$  близько 65 % — майже припиняється. Тому за тиску 0,1 МПа і температури 30...40 °C одержують лише 47...50 % — у нітратну кислоту. Підвищення тиску до 0,8 МПа дає можливість одержати 55...62 % — у  $HNO_3$ . Рушійна сила абсорбції зростає внаслідок застосування протитечійного руху газової і рідкої фаз.



У промисловості для абсорбції  $\text{NO}_2$  застосовують абсорбційні колони різних типів: під атмосферним тиском — насадкові, а під підвищеним — з ковпачковими або ситчастими тарілками, насадкові. В усіх випадках намагаються створити розвинену площу контакту фаз для якомога повнішого поглинання  $\text{NO}_2$  і значний вільний об'єм для окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , а також забезпечити відведення теплоти, яка виділяється за реакціями (6.15)–(6.17), за допомогою змійовикових теплообмінників, розміщених або між колонами, або безпосередньо в абсорберах, зокрема на тарілках.

У схемах, що працюють за атмосферного тиску, використовують 6–8 насадкових колон, а за підвищених тисків та в комбінованих — одну абсорбційну колону із 40...46 тарілками (ситчастими або ковпачковими).

#### 6.10. Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти

У промисловості розведену нітратну кислоту одержують, застосовуючи три типи технологічних схем, які працюють за різних тисків: атмосферного, підвищеного (0,716...0,8 МПа), комбінованого (окиснення аміаку здійснюють за атмосферного тиску, а окиснення  $\text{NO}$  і абсорбцію — за підвищеного). Техніко-економічне порівняння ефективності різних схем виробництва розведеної нітратної кислоти можна здійснити на підставі показників їх роботи, наведених у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

#### Техніко-економічні показники роботи різних схем виробництва розведеної нітратної кислоти

Показники	Схема виробництва		
	під атмосферним тиском	під підвищеним тиском	комбінована
Концентрація продукційної кислоти, мас. %,	46...50	60...62	52...55
Вміст оксидів азоту в газі після абсорбції, об. %,	6...8	0,15...0,2	0,15...0,2
Втрата каталізатора, г/(1 т $\text{HNO}_3$ )	0,04...0,06	0,3...0,4	0,04...0,06

Показники	Схема виробництва		
	під атмосферним тиском	під підвищеним тиском	комбінована
Витрата електроенергії, кВт·год/(1 т $\text{HNO}_3$ )	80...100	360...380	210...240
Витрата металу на виготовлення апаратів, т/(1 т $\text{HNO}_3$ )	2,1	0,9...1,0	1,1

Як бачимо, найбільші переваги має комбінована схема виробництва розведеної нітратної кислоти, хоча найбільш концентровану продукційну кислоту одержують у схемах під підвищеним тиском. Саме тому технологічну схему виробництва нітратної кислоти за підвищеного (0,716 МПа) тиску, наведеної на рис. 6.10, розглянемо детальніше.

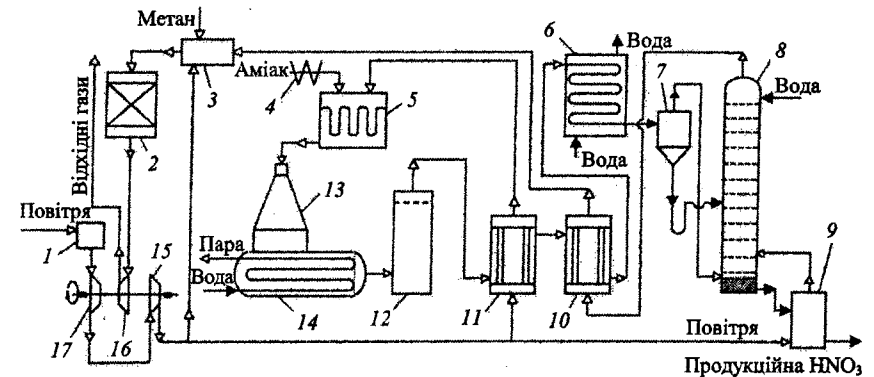


Рис. 6.10. Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа:

1 — фільтр для очищення повітря; 2 — реактор каталітичного знешкодження оксидів азоту; 3 — топка; 4 — підігрівник аміаку; 5 — змішувач; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — сепаратор; 8 — абсорбційна колона; 9 — відбілювальна (продувна) колона; 10 — підігрівник відхідних газів; 11 — підігрівник повітря; 12 — окиснювач  $\text{NO}$ ; 13 — контактний апарат; 14 — котел-утилізатор; 15, 17 — двоступеневі компресори; 16 — газова турбіна

Атмосферне повітря, необхідне для окиснення аміаку, ретельно очищують у тканинному фільтрі 1. Очищене повітря стискають двоступеневим компресором 15, 17.

На першому ступені повітря стискається до 0,35 МПа, при цьому воно нагрівається до 165...175 °С внаслідок адіабатичного стиснення. Після проміжного охолодження (на схемі не показано) повітря подається на другий ступінь стиснення, де його тиск зростає до 0,716 МПа, а температура до 125...135 °С. В підігрівнику 11 воно нагрівається до 250...270 °С теплою нітрозних газів, а далі подається у змішувач 5, де змішується з аміаком. Газоподібний аміак після випаровування скрапленого аміаку та очищення нагрівають у підігрівнику 4 до температури 150 °С подають у змішувач 5, оснащений поролітовим (керамічним) фільтром. Тут аміак змішується з повітрям, а утворена аміачно-повітряна суміш (АПС) додатково очищається фільтрацією через керамічні трубки від залишків пилу, мастила тощо. Механічні домішки осідають на зовнішній поверхні трубок, а очищена АПС із вмістом об'ємної частки аміаку не більше 10 % подається в контактний апарат 13. Окиснення аміаку відбувається на платино-родієвих сітках за температури 890...910 °С.

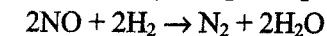
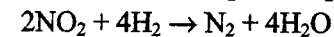
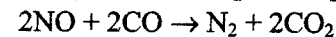
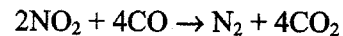
Ступінь окиснення  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$  дорівнює 96 %. Гарячі нітрозні газу надходять у котел-утилізатор 14, змонтований разом з контактним апаратом, де охолоджуються до температури 170 °С. У котлі-утилізаторі випаровується очищена деаерована вода, яка перетворюється на пару з тиском 1,5 МПа і температурою 230 °С; одержана пара подається споживачу.

Далі нітрозні газу надходять в окиснювач 12, де  $\text{NO}$  окиснюється до  $\text{NO}_2$ . Цей апарат є порожнистим з розміщеним у верхній частині фільтром для вловлювання частинок платинового каталізатора. В окиснювачі ступінь окиснення становить 85 %. Унаслідок перебігу реакції окиснення температура нітрозних газів зростає до 300...325 °С. Цю теплоту використовують для підігрівання повітря у підігрівнику 11. Охолоджені нітрозні газу надалі додатково охолоджуються у теплообміннику 10 до температури 150 °С; при цьому відбувається нагрівання відхідних (хвостових газів), які надходять на очищення. Подальше охолодження нітрозних газів відбувається в холодильнику-конденсаторі 6. Унаслідок цього з газів конденсується водяна пара й утворюється слабка нітратна кислота, яку відділяють від газу в сепараторі 7 і подають на тарілку абсорбційної колони 8. Нітрозні газу подають у нижню частину колони 8 під першу тарілку. Колона 8 зрошується охолодженим паровим конденсатом. Низькоконцентрований розчин нітратної кислоти, який утворюється у верхній частині колони 8, переміщуючись з тарілки на тарілку зго-

ри донизу, поступово концентрується внаслідок поглинання оксиду азоту(IV) і на виході з апарата концентрація кислоти сягає 60...62 %. Вона містить до 1 % розчинених оксидів азоту, які надають їй жовтуватого забарвлення. Для їх вилучення розчин нітратної кислоти подається у продувну колону 9, яку ще називають відбілювальною, бо кислота внаслідок віддування оксидів азоту знебарвлюється. Відбілена кислота подається на склад. Повітря, яке відходить з відбілювальної колони 9 і містить оксиди азоту, подається в нижню частину абсорбційної колони 8 — внаслідок цього досягається збільшення ступеня перетворення оксидів азоту до 99 %.

Хвостові (відхідні) газу, які виходять з колони 8 з температурою 35 °С, містять до 0,15...0,2 оксидів азоту, об'ємна частка не більше як 3,2 %  $\text{O}_2$ , решта — елементний азот. У підігрівнику 10 вони нагріваються до 110...145 °С і надходять у топковий пристрій (камеру спалювання) 3 установки каталітичного очищення. Процес окиснення ведуть так, щоб газу містили якомога більше вуглецю(II) оксиду та водню, бо саме вони є відновниками оксидів азоту до елементного. Оскільки процеси окиснення метану є екзотермічними, то хвостові газу нагріваються до 390...430 °С.

На паладієвому каталізаторі, нанесеному на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , відбуваються реакції:



Ступінь очищення сягає 99,9 %. Очищені газу із вмістом оксидів азоту 0,005...0,008 % і температурою 690...700 °С надходять у газову турбіну 16. Вторинна енергія використовується для приводу турбокомпресора 17, 15.

Апаратурне оформлення стадії конверсії аміаку. Агрегат окиснення аміаку, що працює за будь-якого тиску, включає такі апарати (рис. 6.11): фільтр очищення повітря 1, турбокомпресор (повітродувка) для стиснення й подавання повітря 2, змішувач, часто суміщений з фільтром тонкого очищення 3, підігрівники аміаку 7 і повітря 4, контактний апарат 5 з пароперегрівником і котлом-утилізатором 6.

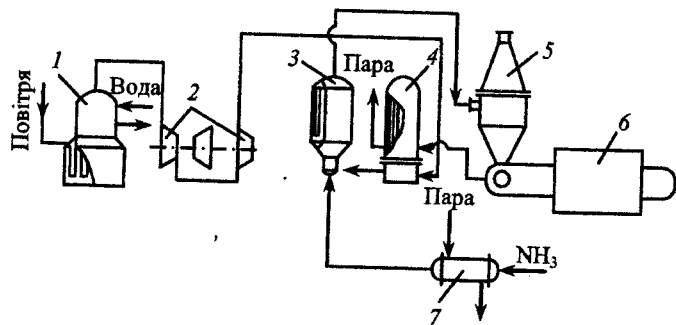


Рис. 6.11. Схема агрегата окиснення аміаку:  
1 — фільтр; 2 — турбокомпресор; 3 — змішувач з фільтром тонкої очистки; 4 — підігрівник повітря; 5 — контактний апарат; 6 — котел-утилізатор; 7 — підігрівник

Основним і найскладнішим апаратом цієї стадії виробництва нітратної кислоти є контактний апарат, конструкція якого зазнала значного удосконалення.

На рис. 6.12 зображена схема контактного апарата для окиснення аміаку під атмосферним тиском з верхнім подаванням аміачно-повітряної суміші.

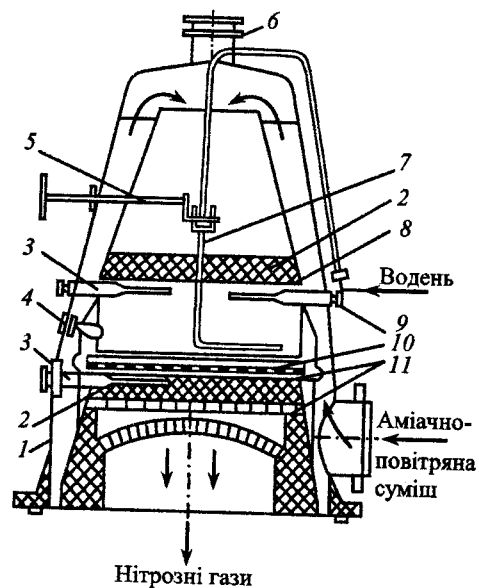


Рис. 6.12. Контактний апарат:  
1 — корпус; 2 — кільця Рашига; 3 — термопара; 4 — оглядове вікно; 5 — поворотний механізм; 6 — вибухова пластина; 7 — трубка для розігрівання каталізатора; 8 — розподільна решітка; 9 — пробовідбірник; 10 — каталізаторні сітки; 11 — колосники

У верхній частині апарата розміщений картонний фільтр 2 для тонкого очищення аміачно-повітряної суміші. Каталізаторні сітки спираються на колосники; нижче на решітках розміщений шар металевих кілець 5, що виконують роль акумулятора теплоти, необхідної для швидкого розпалення апарата після короточасної зупинки; крім того, ці кільця служать для вловлювання найбільших частинок платини, що виносяться газом. Конвертор встановлений на верхній частині котла-утилізатора. Продуктивність його 48–50 т  $\text{HNO}_3$  за добу.

Для скорочення втрат платини проводять її вловлювання і повернення на виготовлення каталізаторів. Найбільш поширене уловлювання частинок платини фільтруванням нітрозних газів. Для цього використовують різноманітні конструкції механічних фільтрів і фільтрувальних матеріалів. В основному для набивання фільтрів застосовують безперервне скловолокно. Нині розроблені й випробувані маси на основі оксиду кальцію, які хімічно зв'язують пари платини. За цього способу вловлювання сорбент встановлюється безпосередньо в контактному апараті за каталізаторними сітками і працює в умовах процесу окиснення аміаку. Платиноідний пил вилучають з кислоти і зі шламу, періодично збирають з апаратів і газоходів, протираючи їх внутрішню поверхню гігроскопічною ватою, змоченою спиртом.

Поєднання хімічного зв'язування (масою на основі оксиду кальцію) і застосування звичайних механічних фільтрів з насадкою з волокнистих матеріалів дає змогу довести ступінь уловлювання платини до 85–90%.

Контактний апарат, зображений на рис. 6.12, призначений для окиснення аміаку до оксиду азоту(II) під тиском 0,716 МПа.

Він складається з двох частин: верхньої у вигляді усіченого конуса діаметром 2200–1600 мм і нижньої циліндричної частини. Між конусоподібною і циліндровою частинами у спеціальній касеті розміщено 12 платинових каталізаторних сіток. Касета з каталізаторними сітками встановлена на решітках з концентричних кілець. Під ними на колосникових решітках розміщений шар керамічних кілець, укладених правильними рядами заввишки 200 мм. Цей шар кілець, з одного боку, частково вловлює платину, з другого — стабілізує тепловий режим на каталізаторних сітках.

Аміачно-повітряна суміш надходить у контактний апарат збоку, проходить повз внутрішній конус і зверху подається на каталізаторні сітки. Верхній штуцер апарата перекритий запобіжною вибуховою

платиною, яка розривається в разі раптового підвищення тиску всередині конвертора.

З метою зниження втрат платини перспективним є проведення процесу окиснення аміаку на двоступінчастому каталізаторі, в якому першим ступенем є платиноідні сітки, другим — оксиди металів.

На рис. 6.13 наведено загальний вигляд контактного апарата, що працює під тиском 0,54 МПа, із двоступінчастим каталізатором, у якому перший ступінь окиснення аміаку здійснюється на платиноідних сітках.

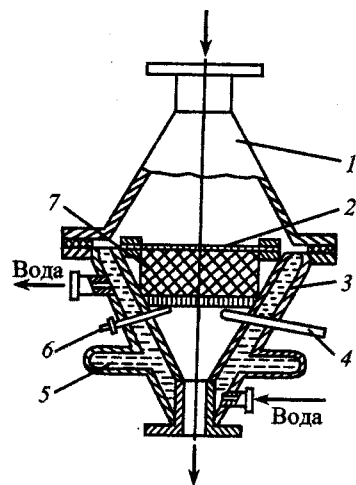


Рис. 6.13. Контактний апарат з двоступінчастим каталізатором, що працює під тиском 0,54 МПа: 1 — верхній конус; 2 — платинова сітка; 3 — нижній конус; 4 — трубка для відбору проб; 5 — водяна сорочка; 6 — термомпара; 7 — неплатиновий каталізатор

Неплатиновий каталізатор завантажують у каталізаторну корзину, виготовлену з жароміцної сталі. На опорні ребра, приварені до корпусу апарата, укладають литі колосникові решітки з жароміцної сталі. Поверх решіток розміщують ніхромові сітки, які перекривають усі щілини між корпусом і корзиною, щоб виключити проскакування аміаку й віднесення потоком газу таблеток каталізатора. Як неплатиновий каталізатор добре зарекомендував себе залізохромовий каталізатор.

## 6.11. Виробництво концентрованої нітратної кислоти

Для деяких виробництв потрібна концентрована кислота з вмістом більше 96 %  $\text{HNO}_3$ . Для виробництва нітратної кислоти, що містить 96–98 %  $\text{HNO}_3$ , застосовують два методи: концент-

рування розведеної нітратної кислоти з використанням водовідбиральних речовин; прямий синтез нітратної кислоти з оксидів азоту(IV) за тиску близько 5 МПа.

### 6.11.1. Концентрування нітратної кислоти

Для виробництва концентрованої нітратної кислоти з вмістом більше 96 %  $\text{HNO}_3$  зазвичай застосовують переганяння розведеної нітратної кислоти за наявності концентрованої сульфатної кислоти як водовідбирального засобу.

Переганяння розведеної нітратної кислоти з концентрованою сульфатною кислотою (92–94 %) здійснюють у тарілчастих барботажних колонах або в колонах з насадкою з кілець.

На рис. 6.14 наведена принципова схема установки для концентрування розведеної нітратної кислоти.

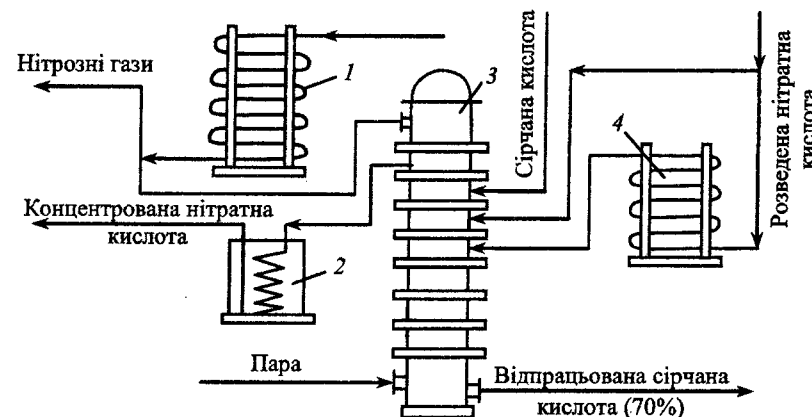


Рис. 6.14. Принципова схема установки для концентрування розведеної нітратної кислоти: 1 — конденсатор; 2 — холодильник; 3 — барботажна концентраційна колона; 4 — випарник розведеної нітратної кислоти

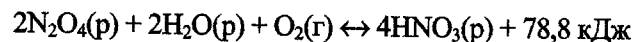
Установка для концентрування розведеної нітратної кислоти працює у такий спосіб. Сульфатна кислота надходить на одну з верхніх тарілок барботажної концентраційної колони 3. Дещо нижче до колони подається розведена 50 % нітратна кислота, частина якої про-

пускається крізь випарник 4. Нагрівання суміші здійснюється гострою парою (180–200°C), яка вводиться в нижню частину колоні. Пари нітратної кислоти з незначним вмістом парів води та оксидів азоту, які утворилися внаслідок розкладання нітратної кислоти, направляються з колоні 3 в конденсатор 1, де нітратна кислота конденсується, а нітрозні гази (оксиди азоту) надходять на подальше вловлювання. Частина оксидів азоту розчиняється в нітратній кислоті, тому з конденсатора 1 вона повертається на верхні тарілки колоні, де продувається, а потім відводиться як продукція в холодильник 2. Відпрацьована сульфатна кислота (70 %) надходить без охолодження безпосередньо на випарювання.

Для повернення відпрацьованої сульфатної кислоти в процес її слід концентрувати до купоросного масла. Це пов'язане з великою витратою палива, безповоротними витратами певної кількості сульфатної кислоти і з сильною корозією апаратури. Тому тепер у промисловості застосовується метод концентрування розведеної нітратної кислоти перегананням за наявності  $Mg(NO_3)_2$  як водовідбиральної солі.

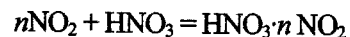
### 6.11.2. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти

Прямий синтез  $HNO_3$  заснований на взаємодії рідких оксидів азоту з водою і газоподібним киснем під тиском до 5 МПа за рівнянням сумарної реакції:



Оксид азоту(IV) добувають з нітрозних газів абсорбцією концентрованою кислотою з подальшим виділенням концентрованого  $NO_2$ .

Вилучення оксиду азоту(IV) з нітрозних газів засноване на хорошій розчинності оксиду азоту(IV) у концентрованій нітратній кислоті (97–98 %) за низьких температур (–10 °C) з одержанням нітроолеуму за рівнянням реакції:



З нітроолеуму у вибілювальних колонах з нагріванням до 80 °C виділяється газоподібний оксид азоту(IV), який направляється на конденсацію охолодженням (–8 °C).

Рідкий  $NO_2(N_2O_4)$  змішують з розведеною нітратною кислотою, що містить 40–45 % води, і направляють в автоклав, куди подається також кисень. В автоклаві за 90°C та 5 МПа відбувається реакція утворення нітратної кислоти. Для зміщення рівноваги в бік утворення нітратної кислоти, а також збільшення швидкості реакції необхідно, щоб у суміші, яка надходить в автоклав, був надлишок рідкого  $N_2O_4$ . Ступінь поглинання оксидів азоту становить приблизно 100 %.

З автоклава концентрована кислота, що містить приблизно 25 %  $NO_2$ , подається разом з нітроолеумом у вибілювальну колону. Звільнена від оксидів азоту кислота частково виділяється як продукційна 97–98%-ва кислота, а частково знов використовується для одержання нітроолеуму.

### 6.12. Охорона навколишнього середовища у виробництві нітратної кислоти

Неухильне зростання виробництва нітратної кислоти тісно пов'язане зі збільшенням об'єму відхідних газів, а отже, зі збільшенням кількості оксидів азоту, що викидають в атмосферу. Оксиди азоту дуже небезпечні для будь-яких живих організмів. Деякі рослини ушкоджуються вже через годину перебування в атмосфері, що містить 1 мг оксидів у 1 м<sup>3</sup> повітря. Оксиди азоту подразнюють слизову оболонку дихальних шляхів, спричинюють погіршення постачання тканин киснем й інші небажані наслідки.

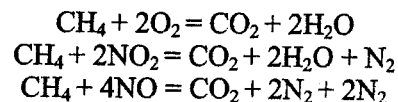
Хвостові гази виробництва нітратної кислоти містять після абсорбційних колон від 0,05 до 0,2 % оксидів азоту, які за санітарними вимогами без додаткового очищення заборонено викидати в атмосферу.

Радикальне вирішення проблеми очищення хвостових газів — каталітичне відновлення оксидів азоту горючими газами — воднем, природним газом, оксидом вуглецю, аміаком. Умови проведення процесу і тип використовуваного каталізатора, визначаються видом застосовуваного газу. Відновлення оксидів азоту знижує їх вміст в очищеному газі до 0,001–0,005%, що забезпечує санітарні норми за вмістом оксидів азоту в приземному шарі повітря за потужностями виробництва кислоти до 1 млн т/рік, зосереджених в одній точці і на висоті викиду 100–150 м.

На ряді існуючих виробництв нітратної кислоти під тиском застосовується метод очищення, у якому відновлювачем є природний

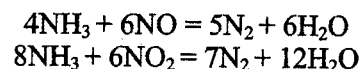
гні, а як каталізатор використовується паладій на носії, як другий шар каталізатора — носій (оксид алюмінію).

На каталізаторі відбуваються такі реакції:

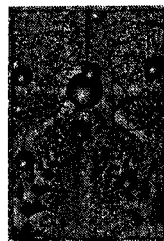


Метод забезпечує зниження вмісту оксидів азоту у вихлопних газах до 0,005 %. Теплота реакції використовується для одержання пари. Цей метод очищення органічно пов'язаний з технологією нітратної кислоти. Він знайшов застосування в агрегаті, що працює під тиском 0,716 МПа, і в агрегаті АК-72.

Як відновлювач замість природного газу застосовують також аміак. Цей метод характеризується тим, що на алюмованадієвому каталізаторі аміак реагує тільки з оксидами азоту, тобто забезпечується селективне відновлення:



Одним із найреальніших способів утилізації оксидів азоту, що забезпечують санітарні норми вмісту оксидів азоту в приземному шарі атмосфери після розсіювання їх з вихлопної труби, є адсорбційно-десорбційний метод, у якому використовується сорбент (сілікагель), який безперервно циркулює.



## 7. ТЕХНОЛОГІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

### 7.1. Класифікація мінеральних добрив

Мінеральні добрива є одним з найважливіших для народного господарства видів продукції хімічної промисловості. Ріст кількості населення висуває перед всіма країнами світу однакову проблему — уміле керування здатністю природи відтворювати життєві ресурси, і насамперед продовольчі. Завдання розширеного відтворення продуктів харчування вже давно розв'язується застосуванням у сільському господарстві мінеральних добрив. Науковими прогнозами і перспективними планами передбачається подальше збільшення світового випуску мінеральних і органо-мінеральних добрив, добрив з регульованим терміном дії й інших видів унесених у ґрунт добавок.

У нашій країні випускають майже всі відомі мінеральні добрива, а також необхідні в сільському господарстві кормові добавки для тваринництва й хімічні засоби захисту рослин.

Мінеральні добрива класифікують за трьома головними ознаками: агрохімічним призначенням, складом і властивостями.

За агрохімічним призначенням добрива ділять на прямі, які є джерелом поживних елементів для рослин, і непрямі, які служать для мобілізації поживних речовин ґрунту через поліпшення його фізичних, хімічних і біологічних властивостей. До непрямих добрив належать, наприклад, вапняні добрива, які застосовують для нейтралізації кислих ґрунтів, структуроутворювальні добрива, що сприяють агрегуванню ґрунтових часток важких і суглинних ґрунтів, та ін.

Прямі мінеральні добрива можуть містити один або декілька різних поживних елементів.

За кількістю поживних елементів добрива підрозділяють на прості (однобічні, одинарні) й комплексні.

До простих добрив входить тільки один із трьох головних поживних елементів: азот, фосфор чи калій. Відповідно прості добрива ділять на азотні, фосфорні й калійні.

Комплексні добрива містять два або три головні поживні елементи. За кількістю головних поживних елементів комплексні добрива називають подвійними (наприклад, NP або PK) і потрійними (NPK); останні називають також повними. Добрива, що містять значні кількості поживних елементів і мало баластових речовин, називають концентрованими.

Комплексні добрива, крім того, розділяють на змішані і складні. Змішаними називають механічні суміші добрив, що складаються з різномірних часток, які одержують простим тукозмішуванням. Якщо ж добриво, що містить кілька поживних елементів, одержують у результаті хімічної реакції у заводських апаратах, його називають складним.

Добрива, призначені для живлення рослин елементами, що стимулюють ріст рослин і потрібні у досить малій кількості, називають мікродобривами, а поживні елементи, які вони містять — мікроелементами. Такі добрива вносять у ґрунт у дуже невеликій кількості. До них належать солі, що містять бор, марганець, мідь, цинк та інші елементи.

За агрегатним станом добрива підрозділяють на тверді й рідкі (наприклад, аміак, водні розчини і суспензії).

Велике значення мають фізичні властивості добрив. Водорозчинні удобрювальні солі мають бути сипкими і легко розсіюватися при внесенні в ґрунт; не бути надто гігроскопічними, не злежуватися при зберіганні; якомога довше зберігатися в ґрунті, не вивірюватися і не вимиватися дощовою водою.

Цим вимогам найбільшою мірою відповідають крупнокристалічні й гранульовані добрива, виробництво й застосування яких безперервно зростають. Гранульовані добрива можна вносити на поля механізованими методами за допомогою тукових машин і сівалок у кількості, що строго відповідає агрохімічним вимогам.

Ефективним засобом для зменшення злежування є оброблення поверхні гранул поверхневоактивними речовинами. В останні роки стали поширеними способи створення навколо гранул різних оболонок, які, з одного боку, охороняють добриво від злежування, а з іншого боку — дають змогу регулювати в часі процес розчинення живильних речовин у ґрунтових водах, тобто створювати добрива тривалої (продлонгової) дії.

За ступенем розчинності в ґрунтових рідинах добрива ділять на водорозчинні та розчинні в ґрунтових кислотах; у воді розчинні всі азотні та калійні добрива. Вони найлегше засвоюються рослинами, але швидше вимиваються з ґрунту ґрунтовими водами, і, отже, частина їх використовується непродуктивно. До розчинних у ґрунтових кислотах належать багато фосфорних добрив. Вони повільніше переводяться у розчинний стан і повільніше засвоюються рослинами, проте триваліше зберігаються у ґрунті.

За фізіологічною дією на ґрунт, що удобрюється, добрива ділять на фізіологічно кислі, фізіологічно лужні та фізіологічно нейтральні. Останні не змінюють рН ґрунту.

За формою (або фізичними властивостями) добрива ділять на звичайні та гранульовані.

Розглянемо деякі процеси одержання азотних і фосфорних добрив.

## 7.2. Виробництво азотних добрив

В азотних добривах азот може перебувати у вигляді катіона  $\text{NH}_4^+$ , тобто в аміачній формі; у вигляді  $\text{NH}_2$  (амідні); у вигляді аніона  $\text{NO}_3^-$ , тобто у нітратній формі. Добриво може одночасно містити й аміачний і нітратний азот. Відповідно до цього азотні добрива ділять на аміачні (аміак, аміачна вода, сульфат амонію), нітратні (нітрати кальцію або натрію), аміачно-нітратні (нітрат амонію) та амідні (карбамід).

Усі азотні добрива водорозчинні й добре засвоюються рослинами, але вони легко виносяться з ґрунту (вимиваються) дощами або зрошенням.

Більшість азотних добрив добувають синтетично: нейтралізацією кислот лугами. Як вихідні матеріали для синтезу азотних добрив використовують продукти та напівпродукти хімічної промисловості: нітратну та сульфатну кислоти, аміак, оксид вуглецю(IV), гідроксид кальцію та ін., а також відходи виробництва (наприклад, вихлопні гази виробництва слабкої нітратної кислоти).

Значного поширення набули рідкі азотні добрива (рідкий аміак, аміачна вода та аміакати), розчини твердих азотних добрив (нітрату амонію, нітрату кальцію, карбаміду) в аміаку або в концентрованій аміачній воді. Крім аміаку та аміакатів, як рідкі добрива застосовують водні розчини добрив, легкорозчинних у воді, — фосфатів амонію, карбаміду, хлориду калію та ін.

Рідкі добрива порівняно дешеві, рівномірно розподіляються у ґрунті. Їх застосування дає змогу повністю механізувати завантаження та внесення в ґрунт. Рідкі добрива мають високу концентрацію поживних елементів (до 20 % азоту в аміачній воді), а їх склад може відповідати будь-яким вимогам споживача. Недоліки рідких добрив пов'язані з труднощами під час перевезення та зберігання.

Найпоширеніше тверде азотне добриво — нітрат амонію (амонійна селітра), яка застосовується також у складі вибухових речовин.

### 7.2.1. Виробництво амонійної селітри

Амонійна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — безбаластне тверде добриво, що містить 35 % азоту в аміачній та нітратній формах, завдяки чому може застосовуватись на будь-яких ґрунтах і для будь-яких культур. Але це добриво має властивості досить несприятливі для його зберігання та застосування. Кристали та гранули  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  добре розчинні у воді й дуже гігроскопічні, тому вони на повітрі швидко розпливаються і злежуються у крупні агрегати. Крім того, зі зміною температури і вологості повітря при зберіганні  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  відбувається перехід кристалів амонійної селітри з однієї кристалічної форми в іншу.

Багаторазові поліморфні перетворення супроводжуються зміною об'єму кристалів, унаслідок чого гранули руйнуються і злежуються у монолітну масу.

Найефективніший прийом боротьби зі злежуваністю  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — уведення домішок, що стримують поліморфні перетворення, під час виготовлення добрива — фосфату та сульфату амонію, нітрату магнію тощо.

Зменшення злежуваності гранул досягається обприскуванням гранул добрива розчинами поверхнево активних речовин (ПАР), що підвищують гідрофобність гранул, а також облудрювання їх порошками малогігроскопічних речовин: каоліну, тальку — магнетиту, фосфоритного борошна тощо.

Амонійна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — сильний окисник, здатний підтримувати горіння та за певних умов вибухати (детонувати).

Амонійну селітру виробляють на азотно-тукових заводах.

Основні стадії виробництва  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : синтез нейтралізацією розведеної нітратної кислоти газоподібним аміаком; випаровування добутого розчину амонійної селітри; гранулювання плаву амонійної селітри.

Синтез  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  відбувається згідно з такою реакцією:



Це типовий хемосорбційний процес, що супроводжується швидкою необоротною реакцією між газом та рідиною. Нейтралізація відбувається у дифузійній ділянці. Її швидкість лімітується зовнішньою дифузиею аміаку з газу до міжфазної поверхні. Реакція нейтралізації сильно екзотермічна і її теплоту корисно застосовувати для випаровування води з розчинів нітрату амонію. Чим вища концентрація нітратної кислоти, тим більше теплоти виділяється під час її нейтралізації аміаком.

Найпоширеніші технологічні схеми з частковим випаровуванням розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  за рахунок теплоти нейтралізації з використанням 50–58 %-ї нітратної кислоти. Основна маса води випаровується в хімічному реакторі — нейтралізаторі ВТН (використовувач теплоти нейтралізації). Один із варіантів подібної схеми подано на рис. 7.1.

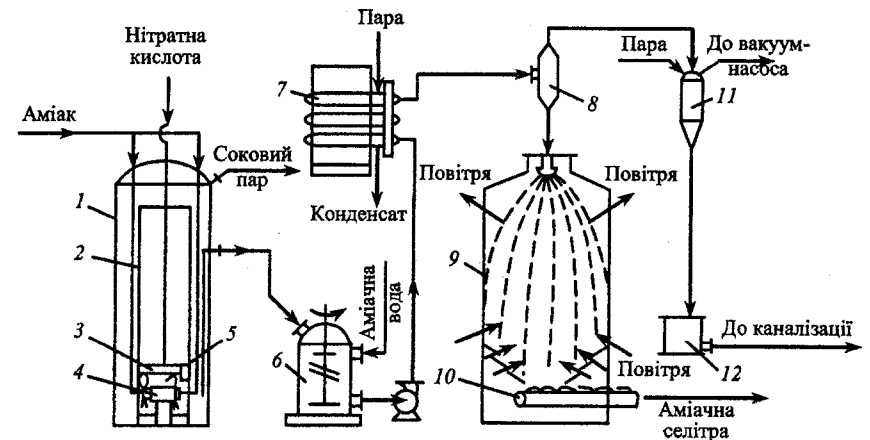


Рис. 7.1. Принципова схема виробництва амонійної селітри зі застосуванням апарату ВТН:

1 — корпус нейтралізатора; 2 — внутрішній циліндр; 3 — розподільник нітратної кислоти; 4 — пристрій для подавання аміаку; 5 — гідралічний затвор; 6 — донейтралізатор; 7 — випарний апарат другого ступеня; 8 — сепаратор; 9 — грануляційна башта; 10 — транспортер амонійної селітри; 11 — барометричний конденсатор; 12 — барометричний збірник

Технологічна схема виробництва амонійної селітри працює так. Амійак і нітратна кислота безперервно вводяться у нейтралізатор 1.



Внутрішній циліндр 2 служить нейтралізаційною частиною реактора, а кільцевий простір між внутрішнім циліндром та корпусом реактора — випарною частиною.

Випаровування води відбувається за рахунок теплообміну між нейтралізаційною та випарною зонами крізь стінку внутрішнього циліндра. У цьому апараті використовується тепло реакції нейтралізації, тому його називають використовувачем теплоти нейтралізації. Розчин амонійної селітри, який на виході з нейтралізатора 1 містить 92–93 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , направляється у донейтралізатор 6, у який надходить надлишок аміаку, що забезпечує безпечність подальшої роботи з плавом  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Донейтралізований розчин концентрують у комбінованому тарілчасто-трубчастому випарному апараті другого ступеня 7.

Для гранулювання амонійної селітри плави подають на верх грануляційної башти 9 висотою 50–55 м. Гранулювання проводиться розбризкуванням плаву за допомогою акустичних віброгрануляторів, що забезпечує однорідний гранулометричний склад продукту. Охолоджені гранули обприскуються ПАР у барабані з форсунками і транспортером 10 надходять на пакування.

Сульфатно-фосфатні домішки дозуються в нітратну кислоту у вигляді концентрованих сульфатної та фосфатної кислот, які нейтралізуються разом з  $\text{HNO}_3$  аміаком у нейтралізаторі ВТН.

Застосовуючи нітратну кислоту високої концентрації та підігриваючи вихідні реагенти, можна безпосередньо добути плави  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (із вмістом приблизно 95–96 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Принципову схему виробництва  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  безупарювальним способом наведено на рис. 7.2.

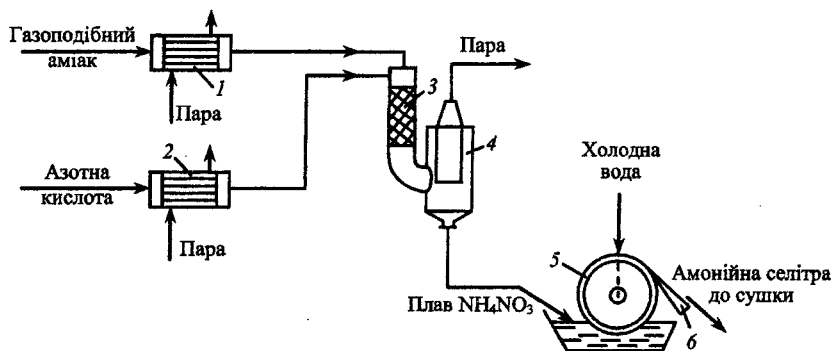


Рис. 7.2. Принципова схема виробництва амонійної селітри безупарювальним способом:

1 — підігривник аміаку; 2 — підігривник нітратної кислоти; 3 — реактор; 4 — сепаратор; 5 — барабанний кристалізатор; 6 — ніж

Технологічна схема виробництва амонійної селітри безупарювальним способом працює так. Аміак після підігривника 1 та нітратна кислота після підігривника 2 вводяться у реактор 3. Після чого у сепараторі 4 плави  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у барабанному кристалізаторі 5 під дією холодної води кристалізуються й у вигляді гранул зрізаються ножом 6 і направляються на сушіння.

### 7.2.2. Виробництво карбаміду

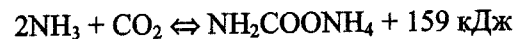
Карбамід (сечовина) — цінне безбаластне азотне добриво, що легко засвоюється рослинами і містить 46,6 % азоту. Його широко застосовують у сільському господарстві як індивідуальне добриво, а також як азотну добавку до корму худоби. Карбамід активно використовують не тільки в сільському господарстві, а й у промисловості: у нафтопереробці — для виготовлення пластичних мас (амінопластів), деревостружкових плит, синтетичних клеїв, сумішей для просочування тканин. Він широко застосовується також у фармацевтичній промисловості і для виготовлення синтетичних волокон (урілон).

Сировиною для синтезу карбаміду є аміак та оксид вуглецю(IV).

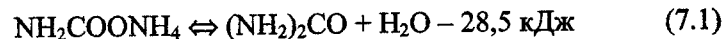
Виробництво карбаміду включає стадії: хімічна взаємодія аміаку та  $\text{CO}_2$  (синтез); дистиляція продуктів синтезу; переробка розчинів карбаміду, добутих під час дистиляції, на готовий продукт.

Синтез карбаміду — приклад гетерогенного некаталітичного процесу в системі «рідина-газ», перебіг якого відбувається в кінетичній сфері.

Синтез карбаміду відбувається у дві стадії: при взаємодії газоподібного  $\text{CO}_2$  з рідким аміаком утворюється карбамат амонію:



дегідратація карбамату амонію з утворенням карбаміду у рідкій фазі — розплаві:



Сумарна швидкість синтезу карбаміду лімітується повільною хімічною реакцією (7.1) — відщеплення води від карбамату амонію в розплаві.

На рівновагу і швидкість синтезу карбаміду впливають тиск, температура і склад системи.

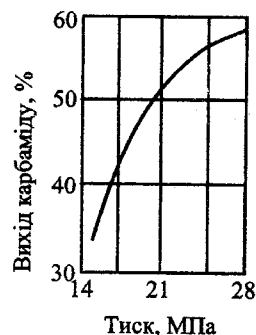


Рис. 7.3. Залежність виходу карбаміду від тиску

зростає з підвищенням температури, внаслідок чого зростає фактичний вихід карбаміду. З рис. 7.4 випливає, що вище 180 °С криві виходу проходять через максимум.

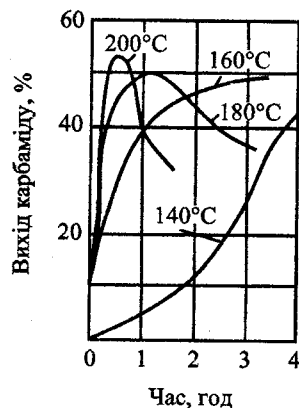


Рис. 7.4. Залежність виходу карбаміду від температури та часу перебування реакційної суміші в реакторі

У промисловості синтез карбаміду ведуть без застосування каталізаторів під тиском 18–20 МПа в інтервалі температур 180–200 °С.

Як сировина використовується експандерний газ аміачного виробництва, що містить до 90 %  $\text{CO}_2$ , та рідкий аміак, узятий у надлишку 100–125 % від стехіометричної кількості.

Оскільки карбамат амонію має високий тиск парів і, крім того, перебіг синтезу в цілому відбувається зі зменшенням об'єму газу, то рівноважний вихід карбаміду зростає зі збільшенням тиску (рис. 7.3).

Швидкість процесу і фактичний вихід карбаміду також різко збільшуються з підвищенням тиску внаслідок зростання рушійної сили процесу, тобто зростання концентрації газоподібних реагентів.

Швидкість процесу, зокрема швидкість лімітувальної стадії (7.1), різко

зростає з подальшого збільшення часу перебування реакційної суміші в зоні нагрівання вихід карбаміду зменшується через посилення побічних реакцій.

Вихід продукту можна також збільшити застосуванням надлишку аміаку у вихідній суміші відносно стехіометричного співвідношення (рис. 7.5).

Надлишок аміаку перешкоджає утворенню побічних продуктів гідролізу карбамату і зміщує рівновагу стадії (7.1) у бік утворення карбаміду, оскільки цей надлишок зв'язує воду, що утворюється внаслідок дегідратації карбамату амонію.

Надлишок аміаку в суміші реагує, що зменшує також корозію обладнання.

За цих умов вихід карбаміду (за  $\text{CO}_2$ ) становить 60–70 % і в плаві, що утворюється за дегідратації карбамату, міститься близько 35 % карбаміду.

Схеми виробництва карбаміду відрізняються різними методами розділення і регенерації відхідних газів та використанням їх у суміжному виробництві амонійної селітри: роздільна абсорбція  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  селективними сорбентами з поверненням реагентів у процес у газоподібному вигляді (газовий рецикл); абсорбція  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  inertною мінеральною оливою з утворенням суспензії карбамату амонію, яку повертають у колону синтезу; абсорбція  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  водою та повернення в цикл водних розчинів амонійних солей (рідинний рецикл) та ін.

Найпростіший та найбільш економічний метод утилізації неперетворених  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  — це рідинний рецикл водного розчину амонійних солей. Такі циклічні системи характеризуються незначними відходами та високим ступенем використання вихідних реагентів.

Схему виробництва карбаміду з рідинним рециклом показано на рис. 7.6.

Технологічна схема виробництва карбаміду з рідинним рециклом функціонує так. За допомогою насоса 1 рідкий аміак під тиском 20 МПа подається у колону синтезу 3. Оксид вуглецю(IV) після стиснення у багатоступінчастому компресорі 2 до 20 МПа надходить у реакційний простір колони синтезу 3. Це основний апарат системи — колона синтезу. У колоні синтезу 3, яка працює в режимі витиснення, відбувається синтез карбаміду. Реакційна маса пересувається знизу вгору.

Плав, що містить карбамід, надлишковий аміак, карбамат, який не прореагував, та вода, відводиться зверху колони та дроселується до 1,6–2 МПа, після чого надходить у дистиляційну колону 5. У цій колоні 5 за рахунок нагрівання до 170 °С відбувається додаткове відділення надлишкового аміаку та розкладання карбамату амонію на  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ . Рідка фаза направляється на вакуум-випарювання у випарний апарат 6, де розчин упарюють під розрідженням (0,7–0,8) 105 Па, щоб уникнути побічних реакцій полімеризації карбаміду. Одержаний плав (що містить 98–99%  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), через

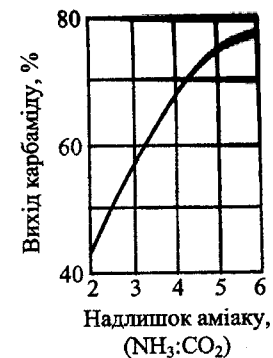


Рис. 7.5. Залежність рівноважного виходу карбаміду від надлишку аміаку

збірник плаву 7 надходить у грануляційну башту 8, де його гранулюють з одержанням гранул.

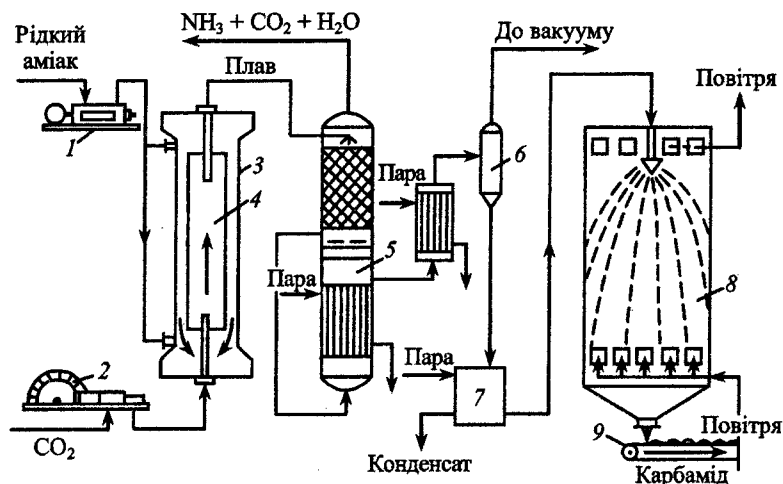


Рис. 7.6. Схема виробництва карбаміду з рідинним рециклом: 1 — насос; 2 — компресор; 3 — колона синтезу; 4 — реакційна камера; 5 — дистильційна колона; 6 — випарний апарат; 7 — збірник плаву; 8 — грануляційна башта; 9 — транспортер

### 7.3. Виробництво фосфатних добрив

#### 7.3.1. Розкладання фосфатної сировини і одержання фосфорних добрив

Природні фосфати (апатити, фосфорити) використовують в основному для одержання мінеральних добрив. Якість одержаних фосфорних сполук оцінюють за вмістом у них  $P_2O_5$  — загального, розчинного у воді, розчинного в аміачному розчині цитрату амонію (цитратнорозчинного).

Існує ряд методів перероблення природних фосфатів: механічні, термічні і методи кислотного розкладання.

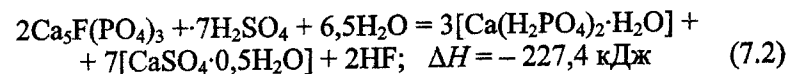
Одним із методів механічного оброблення є здрібнення фосфатів. Одержане фосфоритне борошно з використанням у кислих грунтах дуже повільно розчиняється в ґрунтових водах і в такий спосіб стає добривом тривалої дії.

Фосфорні добрива можуть бути одержані термічним розкладанням фосфатів за температур 1200–1800 °С. Так одержують термофосфати, знефторені фосфати, плавлені магнієві й термолужні фосфати.

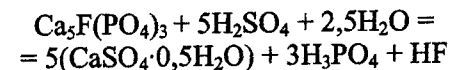
Однак основним методом одержання фосфорних добрив є хімічне розкладання фосфатної сировини мінеральними кислотами, найчастіше сульфатною. У результаті сульфатнокислотної переробки одержують простий суперфосфат і фосфатну кислоту, яку, у свою чергу, переробляють на подвійний суперфосфат, преципітат і складні добрива.

#### 7.3.2. Виробництво простого суперфосфату

Сутність виробництва простого суперфосфату полягає в перетворенні природного фторапатиту, нерозчинного у воді та ґрунтових розчинах, у розчинні сполуки, переважно в дигідрофосфат кальцію  $Ca(H_2PO_4)_2$ . Процес розкладання можна подати таким сумарним рівнянням:



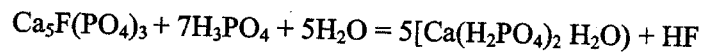
Практично в процесі виробництва простого суперфосфату розкладання відбувається у дві стадії. На першій стадії близько 70 % апатиту реагує із сульфатною кислотою. При цьому утворюється фосфатна кислота і напівгідрат сульфату кальцію:



Ця стадія являє собою хімічне розчинення, ускладнене осадженням на зернах фосфату щільних або порівняно пухких пористих кірок сульфату кальцію. Щільні кірки сильно утруднюють дифузію рідкої фази до поверхні фосфату й тому реакція сповільнюється; пухкі кірки сповільнюють реакцію меншою мірою. Структура кірки, яка утвориться, обумовлена швидкістю кристалізації твердої фази, що залежить переважно від пересичення розчину сульфатом кальцію, який визначається в свою чергу, концентрацією сульфатної кислоти, температурою та іншими чинниками.

Мікрочастинки сульфату кальцію, що кристалізувалися, утворюють структурну сітку, яка утримує велику кількість рідкої фази, і суперфосфатна маса тужавіє (схоплюється). Перша стадія процесу розкладання починається одразу після змішування реагентів і закінчується протягом 20–40 хв у суперфосфатних камерах.

Після повної витрати сульфатної кислоти починається друга стадія розкладання, у якій апатит, що залишився (30 %), розкладається сульфатною кислотою:



Дигідрокальційфосфат, що утворився, на відміну від сульфату кальцію, не одразу випадає в осад. Він поступово насичує розчин фосфатної кислоти, після чого починає викристалізовуватися у вигляді  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реакція (7.2) відбувається значно повільніше, ніж реакція (7.1), що пояснюється низькою активністю фосфатної кислоти та кристалізацією твердих фаз. Вона починається у суперфосфатних камерах і триває ще протягом 5–20 діб зберігання суперфосфату на складі. Після дозрівання на складі розкладання фторапатиту вважають практично закінченим, хоча в суперфосфаті ще залишається невелика кількість фосфату, що не розклався, і вільної фосфатної кислоти.

Функціональна схема одержання простого суперфосфату подана на рис. 7.7.

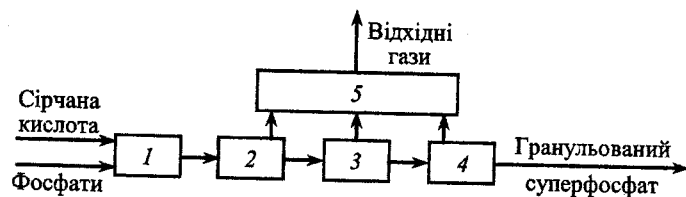


Рис. 7.7. Функціональна схема виробництва простого суперфосфату:

- 1 — змішування фосфату із сульфатною кислотою; 2 — утворення та твердіння суперфосфатної пульпи; 3 — дозрівання суперфосфату; 4 — нейтралізація та грануляція; 5 — очищення відхідних газів

Основні процеси виробництва простого суперфосфату відбуваються на перших трьох стадіях: змішування сировини, утворення і твердіння суперфосфатної пульпи, дозрівання суперфосфату на складі. Для забезпечення високої швидкості гетерогенного процесу

сульфатнокислотного розкладання фосфатів застосовують ряд технологічних прийомів:

- сульфатну кислоту для розкладання фосфатів беруть у невеликому надлишку (в 1,07–1,14 рази більше стехіометричної кількості);
- використовують 68,5–69,5 %-у сульфатну кислоту; така концентрація є оптимальною для кристалізації сульфату кальцію і подальшого розкладання фосфатів;
- температуру в суперфосфатній камері підтримують на рівні 115–120 °С, що забезпечує достатню швидкість розкладання й водночас дає змогу одержати продукт (суперфосфат), що характеризується хорошими фізичними властивостями.

Для одержання товарного продукту вищої якості суперфосфат після дозрівання піддають нейтралізації твердими добавками (вапняком, фосфоритним борошном та ін.) і гранулюють.

На рис. 7.8 зображена технологічна схема одержання простого суперфосфату безперервним способом з використанням кільцевої камери, що обертається.

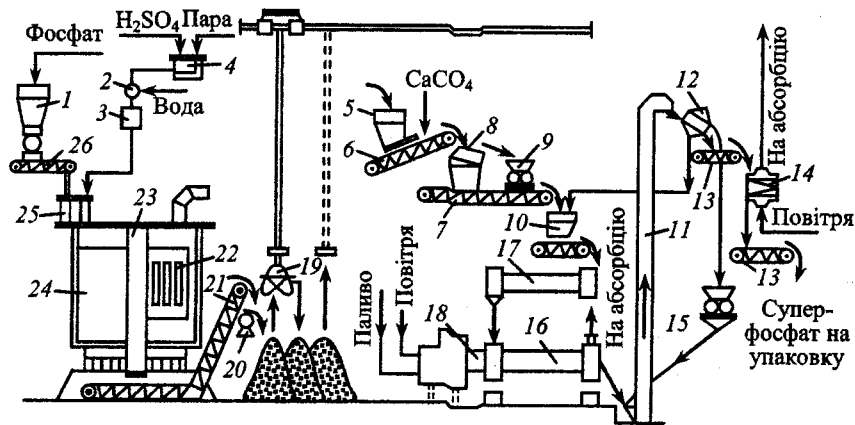


Рис. 7.8. Технологічна схема одержання простого гранульованого суперфосфату:

- 1 — бункер; 2 — кислотний змішувач; 3 — щілинний витратомір; 4 — напірний бак; 5 — бункер для готового суперфосфату; 6, 7, 13, 21 — транспортери; 8, 12 — грохоти; 9, 15 — валкові дробарки; 10 — бункер для нейтралізованого суперфосфату; 11 — елеватор; 14 — холодильник; 16 — барабанна сушарка; 17 — барабанний гранулятор; 18 — топка; 19 — грейферний кран; 20 — розкидувач; 22 — фрезер; 23 — центральна (розвантажувальна) труба; 24 — суперфосфатна камера; 25 — шнековий змішувач; 26 — ваговий дозатор

Сульфатну кислоту, підігріту до 55–65 °С, з напірного бака 4 спрямовують у кислотний змішувач 2, де розводять водою до утворення 68–68,5 %-ї  $H_2SO_4$ . Через щільний витратомір 3 сульфатну кислоту безперервно подають у змішувач 25, де протягом кількох хвилин змішують з апатитовим концентратом, що надходить з бункера 1 через ваговий дозатор 26.

Густа сметаноподібна пульпа, що утвориться при змішуванні, за температури 110–115 °С безперервно надходить у суперфосфатну камеру 24. Тут триває реакція, що почалася у змішувачі, розкладання фосфату сульфатною кислотою. Після затвердіння суперфосфатну масу вирізують ножами фрезера 22. Зрізаний суперфосфат через центральну (розвантажувальну) трубу 23 видаляють з камери і стрічковим транспортером 21 подають на склад. З транспортера суперфосфат надходить на розкидувач 20, що розбиває грудки суперфосфату. При цьому частина вологи випаровується і суперфосфат охолоджується.

Фторовмісні гази, що відходять з камери, надходять на очищення в абсорбційні камери, які зрошуються водою або розведеною гексафторсиліцієвою кислотою. За циркуляції у камерах відходить 8–10 %-й розчин  $H_2SiF_6$ , який відводять на перероблення.

Суперфосфат витримують протягом 5–20 діб на складі, де він зберігається в купах висотою 6–10 м. Протягом цього часу за допомогою грейферного крана 19 суперфосфат 2–3 рази перелопачують для охолодження.

Дозрілий суперфосфат змішують із сухим вапняком для нейтралізації, відсівають від великих часток на грохоті 8 і подрібнюють у валкової дробарці 9. Потім у барабанному грануляторі 17 порошкоподібний суперфосфат змішують з ретуром<sup>1</sup>, зволожують і при обертанні барабана окатують у гранули округлої форми.

Вологі гранули сушать у барабанній сушарці 16 топковими газами. Висушений продукт класифікують на віброгрохоті 12. Фракція гранул розміром 1–4 мм є товарним продуктом. Його охолоджують повітрям в апараті 14 з псевдокиплячим шаром твердої фази й подають на затарування. Дрібну фракцію знову направляють на грануляцію, а велику подрібнюють у дробарці 15 і повертають елеватором 11 на грохот.

<sup>1</sup> Ретуром називають частину готового продукту, який не задовольняє технічні вимоги (наприклад, що складається з гранул меншого розміру, ніж необхідний) і повертається в процес.

Простий гранульований суперфосфат — дешеве фосфатне добриво. Однак він має суттєвий недолік — низький вміст основного компонента (19–21 % засвоюваного  $P_2O_5$ ) і високу частку баласту — сульфату кальцію. Його виробляють, як правило, у районах споживання добрив, оскільки дешевше доставляти концентровану фосфатну сировину до суперфосфатних заводів, ніж перевозити на далекі відстані низькоконцентрований простий суперфосфат.

Одержати концентроване фосфатне добриво можна, замінивши сульфатну кислоту під час розкладання фосфатної сировини на фосфатну. На цьому принципі засноване виробництво подвійного суперфосфату.

### 7.3.3. Виробництво подвійного суперфосфату

Подвійний суперфосфат — концентроване фосфатне добриво, яке одержують розкладанням природних фосфатів фосфатною кислотою. Він містить 42–50 % засвоюваного  $P_2O_5$ , у тому числі у водорозчинному вигляді 27–42%  $P_2O_5$ , тобто удвічі-утричі більше, ніж простий. За зовнішнім виглядом і фазовим складом подвійний суперфосфат схожий на простий суперфосфат. Однак він майже не містить баласту — сульфату кальцію.

Під час розкладання природних фосфатів фосфатною кислотою відбувається реакція (7.2), що збігається з другою стадією виробництва простого суперфосфату. Фосфатну кислоту для проведення цієї реакції попередньо одержують також з фосфатної сировини, наприклад, його розкладанням концентрованою сульфатною кислотою (екстракційна фосфатна кислота), або високотемпературним відновленням елементного фосфору з наступним його окисненням і гідратацією (термічна фосфатна кислота).

Подвійний суперфосфат можна одержувати за технологічною схемою, аналогічною схемі одержання простого суперфосфату. Такий метод одержання подвійного суперфосфату називається камерним. Його недоліками є тривале складське дозрівання продукту, що супроводжується неорганізованими виділеннями шкідливих сполук фтору в атмосферу, і необхідність застосування концентрованої фосфатної кислоти.

Більш прогресивним і екологічним є потоковий метод виробництва подвійного суперфосфату. Його застосовують для розкладання сировини дешевшої неупареної фосфатної кислоти. Метод —

цілком безперервний (немає стадії тривалого складського дозрівання продукту).

Технологічна схема потокового методу виробництва гранульованого подвійного суперфосфату з фосфоритного борошна і неупареної екстракційної фосфатної кислоти наведена на рис. 7.9.

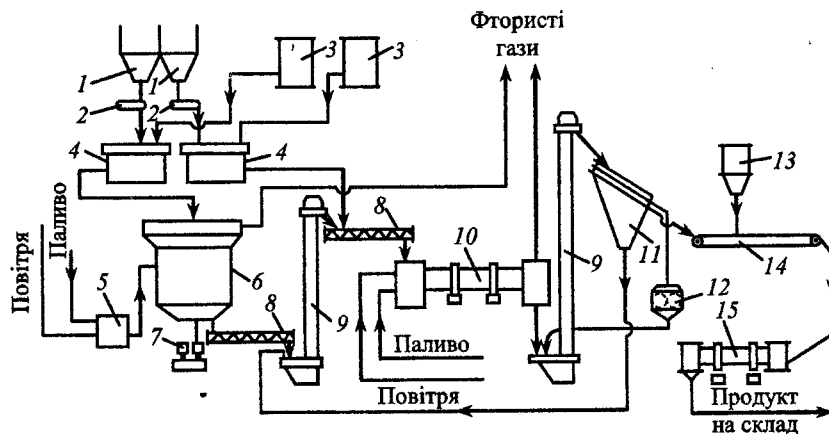


Рис. 7.9. Потокова схема виробництва гранульованого подвійного суперфосфату з фосфоритного борошна й неупареної екстракційної фосфатної кислоти:

1 — бункери для фосфоритного борошна; 2 — вагові дозатори; 3 — напірні баки для фосфатної кислоти; 4 — реактори; 5 — топка; 6 — розпилювальна сушарка; 7 — привод гребка; 8 — шнеки; 9 — елеватори; 10 — барабанна сушарка; 11 — грохот; 12 — дробарка; 13 — бункер молотої крейди; 14 — стрічковий транспортер; 15 — барабанний нейтралізатор

У реактори 4 подають фосфоритне борошно і фосфатну кислоту. Протягом близько 1 год за температури 70–90 °С відбувається розкладання фосфоритів на 55–60 %. Пульпу, що витікає з реакторів, ділять на два потоки. Частина її (біля половини) висушують топковими газами у розпилювальній сушарці. Висушений дрібнозернистий матеріал гранулюють. Для цього його змішують у шнековому змішувачі — грануляторі 8 з другою частиною пульпи. Сюди ж подають невелику кількість ретур. Потім гранули, що містять 20–22 % вологи, висушують у прямооточній барабанній сушарці до вологості 3–4 %. У процесі сушіння розкладання вихідної сировини триває і загальний ступінь розкладання сировини збільшується до 80–90 %.

Продукт, що відходить з барабанної сушарки, направляють на просіювання. Гранули розміром від 1 до 4 мм нейтралізують крейдою в барабанному нейтралізаторі 15. Частки, крупніші за 4 мм, подрібнюють у дробарці, змішують з дріб'язком (< 1 мм) і повертають у змішувач-гранулятор як ретур.

Простий і подвійний суперфосфати містять  $P_2O_5$  у легкозасвоюваній рослинами формі. Однак в останні роки більше уваги стали приділяти випуску добрив з регульованим терміном дії, зокрема тривалим. Для одержання таких добрив можна покрити гранули суперфосфату оболонкою, що регулює вивільнення поживних речовин. Інший шлях — змішання подвійного суперфосфату з фосфоритним борошном. Наприклад, таким фосфатним добривом тривалої дії є суперфос. Це добриво містить 37–38 %  $P_2O_5$ , у тому числі близько половини — у швидкодіючій водорозчинній формі й біля половини — у повільнодіючій формі. Застосування такого добрива продовжує термін його ефективної дії в ґрунті.



## 8. ВИРОБНИЦТВО ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

### 8.1. Фізико-хімічні властивості.

#### Застосування фосфатної кислоти

Фосфатна кислота (ФК) — гігроскопічна без кольору кристали моноклінної сингонії, з густиною  $1,88 \text{ г/см}^3$ . Температура плавлення  $42,50^\circ\text{C}$ . Розплавчаста на повітрі. У розплавленному стані переохолоджується; за  $15^\circ\text{C}$  утворює густу оліїсту рідину, а за  $-121^\circ\text{C}$  — склоподібну масу. Найстабільніша сполука в ряду кисневмісних кислот фосфору. Фосфатна кислота змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. З висококонцентрованих розчинів кристалізується у вигляді гемігідрату (напівгідрату), що являють собою безколірні кристали моноклінної сингонії. Молекула безводної ФК і її кристалогідрат містять тетраедричну групу  $\text{PO}_4$ . Фосфатна кислота — сильна кислота, за н. у. — малоактивна й реагує тільки з карбонатами, гідроксидами та деякими металами. У процесі дії на поверхню металу розчином ФК, що містить цинк або марганець, утворюється захисна плівка.

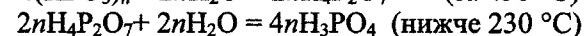
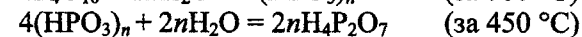
Фосфатна кислота застосовується в основному (близько 85 % виробленої) для одержання фосфорних і складних добрив, кормових фосфатів, синтетичних мийних і водопом'якшувальних засобів. У металообробній промисловості фосфатна кислота застосовується в процесі фосфатування поверхні металів, а в текстильній — для оброблення та фарбування вовни, натуральних і синтетичних волокон. У технології органічних речовин її використовують як катализатор. Фосфатну кислоту і її похідні застосовують у процесі готування бурових суспензій при нафтовидобутку, у виробництві скла, у фотографії (для готування світлочутливих емульсій), у медицині (виготовлення медикаментів, одержання лікарських засобів, зубних цементів), у процесі оброблення деревини (для додання вогнестійкості). Похідні фосфатної кислоти застосовують також у харчовій промисловості (хлібопекарські порошки, виробництві плавлених сирів, у ковбасному виробництві й цукроварінні).

### 8.2. Способи одержання фосфатної кислоти

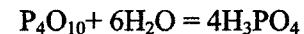
Фосфатну кислоту в промисловості одержують двома способами: термічним й екстракційним.

Термічний спосіб одержання фосфатної кислоти ґрунтується на окисненні елементного фосфору в надлишку повітря з наступною гідратацією й абсорбцією  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , що утворюється, конденсацією фосфатної кислоти й уловлюванням туману з газової фази.

Одержують  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  окисненням елементного фосфору у вигляді крапель або плівки. Ступінь окиснення фосфору в промислових умовах визначається температурою в зоні окиснення, дифузійною компонентів та інших чинників. Другу стадію одержання термічної фосфатної кислоти — гідратацію декаоксиду тетрафосфору — здійснюють абсорбцією кислотою (водою) або взаємодією пари  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  з водяною парою. Гідратація  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  відбувається послідовно до мета-, ди- і ортофосфатної кислоти:



Сумарне рівняння процесу гідратації:



Кількість теплоти, що виділяється в процесі спалювання 1 кг елементного фосфору, становить 23 614 кДж, а в процесі гідратації — 3035 кДж. У процесі розведення фосфатної кислоти водою до концентрації продукційної (товарної) кислоти виділяється додаткова кількість теплоти.

Термічну фосфатну кислоту можна одержувати двома способами: одноступінчастим і двоступінчастим. Перший спосіб заснований на спалюванні фосфоромісного газу, який відходить з печі (без попередньої конденсації пари фосфору), з гідратацією утвореного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Спосіб не застосовують через низьку концентрацію парів фосфору в пічному газі, що потребує громіздкого устаткування для його перероблення, а домішки, які містить газ, забруднюють одержувану фосфатну кислоту.

Термічну фосфатну кислоту виробляють двостадійним способом. При цьому конденсують з газу фосфорної печі фосфор, а потім переробляють його у фосфатну кислоту.

У процесах окиснення фосфору і гідратації  $P_4O_{10}$  виділяється значна кількість теплоти. Залежно від принципу охолодження газів існують три способи виробництва термічної фосфорної кислоти: випарний, циркуляційно-випарний, теплообмінно-випарний. Випарні системи, засновані на відведенні теплоти при випаровуванні води або розведеної фосфатної кислоти, найпростіші в апаратурному оформленні. Однак через відносно великий об'єм відхідних газів вважається, що використання таких систем доцільне лише в установках невеликої одиничної потужності.

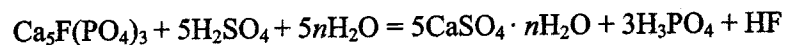
Циркуляційно-випарні системи дають змогу сполучити в одному апараті стадії спалювання елементного фосфору, охолодження газової фази циркулюючою кислотою і гідратації  $P_4O_{10}$ . Розглянуті системи поєднують два способи відведення теплоти: через стінку башт спалювання й охолодження, а також випаровуванням води з газової фази. Істотною перевагою системи є відсутність контурів циркуляції кислоти з насосно-холодильним устаткуванням.

Сьогодні на заводах експлуатують технологічні схеми з циркуляційно-випарним способом охолодження (двобаштова система), що відрізняються наявністю додаткової башти для охолодження газу.

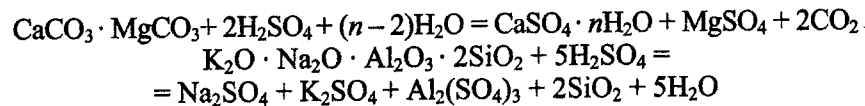
Виробництво термічної фосфатної кислоти дуже енергоємне, тому існує в державах з дешевою електричною енергією.

### 8.3. Фізико-хімічні основи екстракційного способу одержання фосфатної кислоти

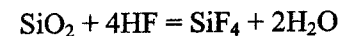
Екстракційний спосіб одержання фосфатної кислоти заснований на розкладанні природних фосфатів сульфатною кислотою за реакцією:



Одночасно відбувається розкладання й інших домішок у вихідній фосфатній сировині. До них належать: кальцит, доломіт, сидерит, глауконіт, силікати заліза й алюмінію. Вони також розкладаються сульфатною кислотою за схемою:



Діоксид силіцію реагує з HF, утворюючи SiF:



Частина тетрафториду силіцію виділяється в газову фазу, а друга частина утворює гексафторсиліцієву кислоту, що залишається в розчині:



Розкладання домішок призводить до збільшення витрати сульфатної кислоти, а також знижує ступінь вилучення  $P_2O_5$  у цільовий продукт, унаслідок утворення нерозчинних фосфатів заліза  $FeH_3(PO_4) \cdot 2,5H_2O$  з концентрацією  $P_2O_5$  вищою за 40 % та  $FePO_4 \cdot 2,5H_2O$  — з нижчими концентраціями. Діоксид вуглецю, що виділяється у процесі розкладання карбонатів, утворює в екстракторах стійку піну. Розчинні фосфати магнію, заліза й алюмінію знижують активність вихідної фосфатної кислоти, а також зменшують вміст засвоюваних форм  $P_2O_5$  у добривах з наступною переробкою фосфатної кислоти.

З урахуванням впливу домішок фосфати з підвищеним вмістом сполук заліза, алюмінію, магнію й карбонатів непридатні для виробництва фосфатної кислоти. Тому в процесах сульфатнокислотного розкладання зазвичай застосовують руди або концентрати, що характеризуються масовим відношенням  $Fe_2O_3 : P_2O_5$  не більше 0,08.

Основою для вибору технологічних параметрів процесів сульфатнокислотного розкладання є виділення сульфату кальцію у вигляді досить великих, легковідокремлюваних кристалів, що відмиваються добре від фосфатної кислоти. У системі  $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$  сульфат кальцію може існувати в трьох формах: однієї безводної (ангідриду  $CaSO_4$ ) і двох кристалогідратів (гемігідрату  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  і дигідрату або гіпсу  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Температурні й концентраційні зони кристалізації наведених форм визначаються співвідношеннями їх розчинностей у фосфатній кислоті або співвідношеннями тисків пари над розчином і тисків дисоціації оборотних реакцій перетворення гіпсу в гемігідрат або ангідрит і гемігідрату в ангідрит. З ізотерм розчинності сульфату кальцію за 80 °C (рис. 8.1) видно, що зі збільшенням вмісту фосфатної кислоти розчинність усіх трьох модифікацій спочатку зростає, досягає максимуму за 16–22 %  $P_2O_5$ , а потім зменшується.

Мінімальну розчинність за 80 °C має ангідрит, що є рівноважною твердою фазою. Метастабільний гіпс у розчинах, що містять



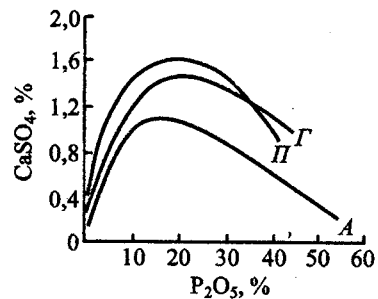


Рис. 8.1. Ізотерми розчинності сульфату кальцію у фосфатній кислоті за 80° С:  
*A* — ангідрит; *II* — гемігідрат;  
*Г* — гіпс

33,3 %  $P_2O_5$  (точка *A* перетину ізотерми метастабільних кристалогідратів), перетворюється безпосередньо в ангідрит. У більш концентрованих розчинах спочатку відбувається конверсія гіпсу в менш розчинний гемігідрат, після чого останній дегідратується до ангідриту.

На рис. 8.2 наведена політермічна діаграма, що характеризує напрямок і послідовність фазових перетворень сульфату кальцію в системі  $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ .

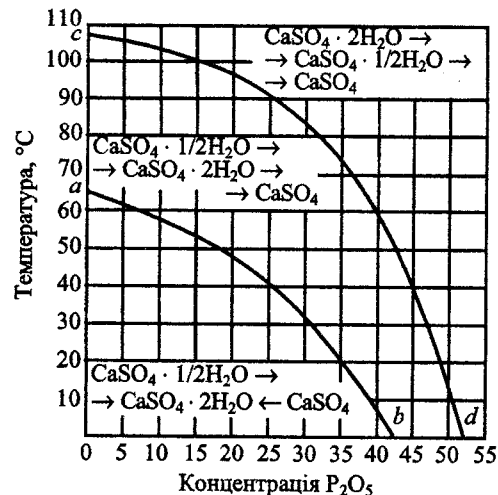


Рис. 8.2. Схема перетворень кристалогідратів сульфату кальцію в розчинах фосфатної кислоти

Стабільними твердими фазами в системі є гіпс (нижче кривої *ab*) й ангідрит (вище кривої *ab*). У зоні, розміщеній над кривою *cd*, гемігідрат, що здебільшого є першою фазою системи, яка кристалізується, переходить в ангідрит.

У зоні між кривими *cd* й *ab* стабільною формою також є ангідрит, але тут гемігідрат переходить в ангідрит не безпосередньо, а

спочатку оводнюється до гіпсу. Крива *cd* є безліччю точок опівіснування цих метастабільних фаз за різних температур. Аналогічно крива *ab* є безліччю точок співіснування стабільних фаз гіпсу і ангідриту. Відповідно до правила Оствальда, нижче лінії *ab* стабільна фаза — гіпс, і послідовність перетворень має бути такою, як показано на рис. 8.2. На практиці утворення ангідриту не спостерігається і гемігідрат переходить у гіпс. Це пояснюється кінетичними причинами, що змінюють маршрути реакцій, наприклад, значно швидшим є перетворення ангідрит → гіпс, ніж гемігідрат → ангідрит, у даній області температур і концентрацій  $P_2O_5$ . В інших умовах швидкість перетворення ангідриту може бути меншою. На швидкість і маршрут взаємних переходів можуть впливати також іони домішок.

Отже, ступінь гідратації сульфату кальцію, відокремлюваного у процесі екстракції, може не відповідати стабільним формам і залежить від конкретних умов здійснення процесу. На рис. 8.3 наведена діаграма, що показує практичний ступінь гідратації сульфату кальцію залежно від технологічного режиму процесу екстракції, і передусім від температури й концентрації фосфатної кислоти.

Як видно з рис 8.3, у зоні нижче кривої 2 сульфат кальцію відокремлюється у вигляді гіпсу, вище кривої 1 — у вигляді ангідриту, а між цими лініями — у вигляді гемігідрату.

У виробничих умовах осад забруднений домішками  $P_4O_{10}$  у вигляді нерозкладених фосфатів, невідмитої  $H_3PO_4$ , суміснокристалізованих фосфатів різних металів та ін. Тому сульфати кальцію, що утворюються, називають відповідно фосфогіпс, фосфогемігідрат і фосфоангідрит. Залежно від типу сульфату, що осаджується, розрізняють три способи одержання екстракційної фосфатної кислоти: дигідратний, півгідратний (напівгідратний) та ангідритний, а також комбіновані: гемігідратно-дигідратний і дигідратно-гемігідратний. Найпоширеніший на практиці дигідратний режим, що здійснюють за температури 65–80 °С, одержуючи при цьому кислоту з вмістом до 30–32 %  $P_2O_5$ .

Гемігідратний метод, що здійснюється за температури 90–105 °С, забезпечує одержання кислоти із вмістом до 50 %  $P_2O_5$  (без

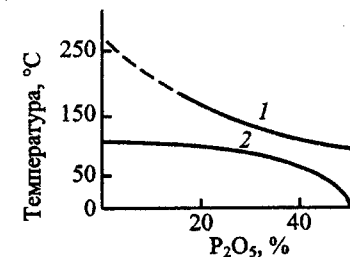


Рис. 8.3. Вплив температури та вмісту  $P_2O_5$  у розчині на практичну гідратованість відокремлюваного осаду сульфату кальцію

додаткового упарювання). Відповідно до способу фосфатну кислоту, що містить 36–38%  $P_2O_5$ , можна одержати з апатитового концентрату практично на тому самому обладнанні, що й у типовому дигідратному процесі з повітряним охолодженням суспензії. Гемігідратні процеси значного поширення поки що не одержали через високу температуру (80–100°C), виділення за цих температур фториду водню в газову фазу, нижчого виходу  $P_2O_5$  у кислоту, ніж за дигідратного методу. В удосконалених промислових схемах передбачене попереднє змочування апатитової сировини у швидкісному змішувачі, поділення зон розкладання і кристалізації та ін. Проведення основної реакції при вмісті сульфатної кислоти у рідкій фазі суспензії 0,2–1,0 % у першому реакторі і 2,0–3,0 % у другому реакторі допомагає знизити кількість розчиненого  $CaSO_4$  у продукційній фосфатній кислоті, значно зменшити заростання устаткування і трубопроводів, суттєво інтенсифікувати роботу основних технологічних вузлів.

Ангідритний спосіб має ряд переваг перед дигідратним і гемігідратним: дає змогу без упарювання одержувати кислоту з вмістом 50 %  $P_2O_5$ ; у процесі екстракції більша частина фтору виділяється у газову фазу; одержувана кислота містить менше сульфату кальцію.

Використання способу в промисловості стримують: корозійні умови (висока температура і концентрація фосфатної кислоти), утворення дрібних кристалів і у зв'язку з цим необхідність більшої кількості ступенів протитечійного промивання.

Комбіновані способи одержання екстракційної фосфатної кислоти — гемігідратно-дигідратний і дигідратно-гемігідратний — технологічно й економічно ефективніші, ніж одноступінчасті. Вони забезпечують підвищення ступеня використання вихідної фосфатної сировини (за рахунок зниження технологічних втрат  $P_2O_5$ ), підвищення концентрації цільового продукту, чистішого сульфату кальцію із більшими можливостями його подальшого перероблення.

Однак комбіновані процеси ускладнені подвійним фільтруванням або нетехнологічні через значну тривалість стадії перекристалізації за гемігідратно-дигідратного способу. З удосконалених комбінованих технологій найбільш цікавим є розроблений у Росії дигідратно-гемігідратний процес із проміжним фільтруванням. Цей спосіб дає можливість одержувати з апатитового концентрату фосфатну кислоту, що містить 33–34 %  $P_2O_5$ , з фосфоритів — фосфатну кислоту, що містить 28–30 %  $P_2O_5$ . Ступінь вилучення  $P_2O_5$  з вихідної сировини становить близько 99 %. Тривалість процесу не

перевищує 6 год. Фосфогемігідрат містить менше 0,5 %  $P_2O_5$  і 0,15 % F і може бути застосований як в'язуча речовина в будівельних матеріалах.

#### 8.4. Технологічна схема виробництва екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом

На рис. 8.4 наведена принципова схема виробництва фосфатної кислоти (28–32 %  $P_2O_5$ ) з апатитового концентрату.

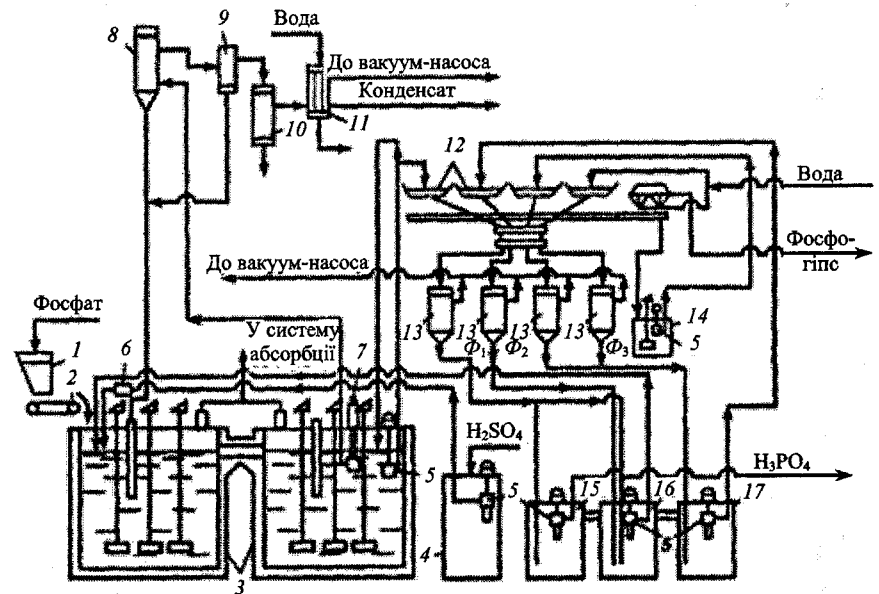


Рис. 8.4. Схема одержання екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом:

1 — бункер фосфатної сировини; 2 — дозатор; 3 — двоступінчастий екстрактор; 4 — збірник сульфатної кислоти; 5 — заглибні насоси; 6 — витрактор сульфатної кислоти; 7 — заглибні насос (циркуляційний); 8 — випарник; 9 — бризковловлювач; 10 — конденсатор; 11 — барботажний нейтралізатор; 12 — лотки карусельного вакуум-фільтра; 13 — ресивери (сепаратори); 14 — проміжний збірник суспензій після регенерації фільтрованої тканини; 15, 16, 17 — барометричні збірники для першого (основного) фільтрату (15), для оборотної фосфатної кислоти (16), для промивного фільтрату (17)

За цієї схемою можливе одержання фосфатної кислоти (20–22%  $P_2O_5$ ) з фосфоритів. Відповідно до схеми в перший реактор екстрактора 3 з бункера 1 дозатором 2 безперервно надходить апатитовий концентрат. У цей же реактор заглибними насосами 5 уводять оборотну фосфатну кислоту з барометричного збірника 16 і циркуляційну суспензію після вакуум-випарної установки 8 [кратність циркуляції (8–12):1] і сульфатну кислоту зі збірника 4. Сульфатну кислоту можливо частково або повністю вводити в другий реактор.

Співвідношення Р:Т у суспензії в екстракторі підтримують рівним (1,7–2,5):1. З першого реактора суспензія перетікає в другий, звідки основна частина її заглибним насосом 7 подається у вакуум-випарник 8, що є резервуаром, у якому вакуум-насосом підтримують знижений тиск.

Унаслідок цього рідина, яка надходить до нього, виявляється перегрітою й закипає з випаровуванням частини води. Це зумовлює зниження температури на 3–5 °С. Гази з вакуум-випарника через бризковловлювач відводять у поверхневий конденсатор 10, у якому конденсується водяна пара й уловлюється частина сполук фтору. Остаточне очищення газу від сполук фтору відбувається у барботажному нейтралізаторі 11.

Розкладання фосфату відбувається в екстракторі 3. Для фосфатної сировини різного типу термін перебування реакційної суміші в екстракторі становить від 4–5 до 7–8 год. Застосовують екстрактори різної конструкції і ємності — 4-циліндрові односекційні баки (з однією мішалкою), з'єднані перетоками в батарею з чотирьох баків; циліндрові дво- й чотирисекційні місткості з однією або кількома мішалками в кожній секції; прямокутні однобакові з кількома секціями. Потужність сучасних вітчизняних установок 110–125 тис. т  $P_2O_5$  забезпечується роботою одного прямокутного екстрактора з вісьмома головними секціями, у центрі кожної секції розміщена мішалка. Робоча ємність такого екстрактора 730 м<sup>3</sup>. Екстрактори футеровані кислототривкими матеріалами. Мішалки виготовляються з легованої сталі ОХ23Н28–МЗДЗТ9 (ЕІ–943) з покриттям гумою верхньої частини вала, на який діють фторидні гази. Запроваджений у промисловості новий тип екстрактора об'ємом 850 м<sup>3</sup>. Два подвоєні екстрактори забезпечують потужність установки в 250–350 тис. т  $P_2O_5$  за рік у разі переробки апатитового концентрату і 136 тис. т  $P_2O_5$  при розкладанні бідної фосфоритної сировини. Продукційна суспензія надходить на карусельний лотковий фільтр,

у якому гіпс відокремлюється від розчинів, а осад промивається на трифільтратною системою.

Карусельний лотковий фільтр складається з 24 окремих лотків, на днища яких покладена фільтрувальна тканина (капрон, лавсан тощо). Лотки встановлені на каретках з колесами, що рухаються по кругових рейках. За допомогою двох шайб, які утворюють головку фільтра, — рухому, яка обертається разом з лотками, і нерухому — фільтрати надходять у відповідні вакуум-збірники (15, 16 і 17). Після проходження зон фільтрації і промивань кожен лоток за допомогою напрямних автоматично перекидається для вивантаження коржа фосфогіпсу. Фільтрувальна тканина промивається водою і підсушується повітрям. Потім лоток знову стає в робоче положення і переміщується в зону основного фільтрування. Воду, яка використовується для регенерації фільтрувальної тканини, подають на останню або передостанню зону промивання осаду, що скорочує втрати  $P_2O_5$  і дає змогу створити на екстракційних установках замкнену систему водообороту. Гігроскопічна вологість фосфогіпсу становить 15–40 %. Кількість фосфогіпсу (в перерахуванні на суху речовину) становить 1,2–1,6 т на 1 т переробленого природного фосфату. У процесі переробки апатиту вихід гемігідрату кальцію дорівнює 1,4; гіпсу — 1,6 т.

Газорідинна суміш розділяється у сепараторах 13, у яких підтримується розрідження 65–85 кПа. Перший фільтрат  $\Phi_1$  направляється у збірник готової продукції, а частина його переливається у барометричний збірник оборотної кислоти 16, куди також надходить і другий фільтрат  $\Phi_2$ , одержаний у процесі промивання осаду третім фільтратом  $\Phi_3$ . Фільтрат  $\Phi_3$  утворюється під час промивання осаду суспензією, одержаною в процесі регенерації фільтрувальної тканини, і свіжою гарячою (60–70 °С) водою. Промитий гіпс передається з лотка у збірник 14, з якого у вигляді суспензії перекачується у відстійник гіпсу. Вміст  $P_2O_5$  у фільтрах такий:  $\Phi_1$  — 28–32 %,  $\Phi_2$  — 22–25 %,  $\Phi_3$  — 5–10 %.

У процесі одержання фосфатної кислоти дигідратним способом виділення фтору в атмосферу (переважно у вигляді тетрафториду силіцію) невелике — 3–5 % від вмісту у вихідній сировині (близько 80 % переходить у цільовий продукт, 15–17 % — у фосфогіпс). Відповідно концентрація фторидів у газах, що відводять із екстрактора, залежно від способу охолодження й роботи вентилятора в перерахуванні на фтор становить 0,2–2,5 г/м<sup>3</sup>.

Згідно з дигідратним способом на 1 т продукційного  $P_2O_5$  витрачається 2,65–2,73 т апатиту і 2,45–2,48 т 100-ї сульфатної кислоти. Екстракційна фосфатна кислота, одержана з апатиту дигідратним способом, містить у відсотках:  $P_2O_5$  — 25–32;  $SO_3$  — 1,8–2,8;  $CaO$  — 0,1–0,4;  $Al_2O_3$  — 0,3–0,4;  $Fe_2O_3$  — 0,3–0,5;  $F$  — 1,7–2,20.

### 8.5. Одержання екстракційної фосфатної кислоти гемігідратним і гемігідратно-дигідратним способами

Напівгідратний спосіб здійснюється ідентично описаному дигідратному з уведенням усіх вихідних реагентів у першу секцію реактора. Процес осадження напівгідрату сульфату кальцію відбувається за вмісту в рідкій фазі 35–38 %  $P_2O_5$  і 1,0–1,5 %  $SO_3$ , температури 95–105 °С. Другий варіант включає процес попереднього розкладання апатиту в три- або чотирикратному надлишку концентрованої (45–48 %  $P_2O_5$ ) фосфатної кислоти (суміші першого фільтрату й циркулювальної суспензії) за температури 95–102 °С. Суспензія, що утворилася при цьому і містить дигідрофосфат кальцію, обробляється 92–93%-ю сульфатною кислотою. Апаратурний розподіл стадій розкладання апатиту і кристалізації гемігідрату забезпечує досягнення високого ступеня розкладання сировини (97–98,5 %) та одержання концентрованого (45–48%  $P_2O_5$ ) цільового продукту, масова частка якого містить у відсотках:  $CaO$  — 0,2–0,4;  $SO_3$  — 0,5–0,8;  $(Fe, Al)_2O_3$  — 1,0–1,2;  $F$  — 1,0–1,1 або 0,2–0,3 (у процесі знефторення рідкої фази суспензії карбонатом натрію).

У гемігідратних процесах потрібно відмивати водою й вивозити з цеху нестабільний осад сульфату кальцію. Однак перехід його в дигідрат, особливо з додаванням у водну суспензію незначної кількості гідроксиду кальцію, відбувається повільно, що дає змогу видаляти його гідротранспортом. У зв'язку з високою температурою процесу і концентрації  $P_2O_5$  у рідкій фазі в гемігідратних процесах ступінь виділення фтору в газову фазу значно більший, ніж у дигідратних, і становить 15–50 %, що сприяє його переробці. Вихід  $P_2O_5$  у гемігідратних процесах на 1–2 % менший, ніж у дигідратних.

Згідно з гемігідратно-дигідратним процесом, вихідна фосфатна руда розкладається сульфатною кислотою з одержанням гемігідрату сульфату кальцію, що потім перекристалізовується в дигідрат, процес дає можливість досягти високого переходу  $P_2O_5$  у кислоту (98–99 %) і одержати гіпс з 0,1%-м вмістом водорозчинного  $P_2O_5$ .

Процес сприяє розкладанню вихідної сировини крупнішого помелу, не знижуючи переходу  $P_2O_5$  у кислоту, оскільки в процесі перекристалізації гемігідрату в дигідрат відбувається дорозкладання часток, заблокованих сульфатними покриттями.

На відміну від напівгідратного способу в комбінованих процесах передбачене регулювання умов гідратації з одержанням крупнокристалічного (200–500, 40–80 мкм) гіпсу з незначним вмістом  $P_2O_5$ . Комбінований процес передбачає осадження гемігідрату, змішання вихідного фосфориту з оборотною фосфатною і сульфатною кислотами за температури 90–95 °С, охолодження суспензії до 50–65 °С і гідратацію гемігідрату з уведенням затравних кристалів гіпсу, сульфатної кислоти й активного оксиду силіцію(IV) для зв'язування фтор-іонів, що сповільнюють у поєднанні з іонами алюмінію обводнення. Тривалість процесу гідратації — 5–16 год. Осад після відмивання містить 1,8–1,9 моль  $H_2O$  на 1 моль  $CaSO_4$ , 0,3 % загального  $P_2O_5$  (у дигідратному процесі 0,5–1,5 %) і 0,02–0,08 % водорозчинного  $P_2O_5$ . У зв'язку з проведенням процесу осадження гемігідрату і його гідратації в ідентичних розчинах описаний спосіб допомагає одержувати фосфатну кислоту, що містить не більше 32 %  $P_2O_5$ . На одержання 1 т  $P_2O_5$  витрачається 2,95 т фосфориту (1,03 т  $P_2O_5$ ), 2,72 т  $H_2SO_4$ , 0,25 т пари і 160 квт·год електроенергії.

Розроблений гемігідратно-дигідратний процес із проміжним виділенням із системи продукційної кислоти. Відповідно до цього способу, осадження напівгідрату проводять за температури 90–100 °С у кислоті, що містить 45–50 %  $P_2O_5$ . Суспензію, що утвориться, фільтрують, центрифугують або відстоюють. Осад репульпують у розчинах, що містять 10–25 %  $P_2O_5$  і 5–10 %  $H_2SO_4$ . Процес гідратації гемігідрату проводять за температури 55–65 °С. Утворений гемігідрат відокремлюють від рідкої фази, що повертається в процес.



## 9. ХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПАЛИВА

### 9.1. Класифікація палива. Сировинні запаси

Найважливіша проблема, що завжди хвилює світову спільноту, і яка нерідко відіграє визначальну роль у міжнародних відносинах, — забезпеченість людства енергетичними ресурсами.

Паливо — речовина, під час спалювання якої виділяється значна кількість тепла, що використовується як джерело одержання енергії. Паливо, що містить органічні речовини, називають вуглеводневим способом хімічної переробки з нього одержують різноманітні продукти.

За походженням паливо ділять на природне та штучне. До природного палива належать копалини і рослинне паливо, а до штучного — продукти перероблення природного палива. За агрегатним станом паливо ділять на тверде, рідке й газоподібне (табл. 9.1).

Таблиця 9.1

Класифікація палив

Агрегатний стан	Паливо	
	природне	штучне
Тверде	Деревина, торф, буре вугілля, кам'яне вугілля, антрацит, сланці	Напівкокс, кокс, деревне вугілля, змішані брикети
Рідке	Нафта	Бензин, гас, лігроїн тощо
Газоподібне	Природний газ, попутні гази, одержані в процесі нафтовидобування	Генераторні гази, коксовий та напівкоксний гази; гази, одержані під час переробки нафти тощо

Розвідані запаси нафти й газу в земній корі незначні і становлять за розрахунками геохіміків близько 1 % всіх запасів горючих копалин.

В останні роки частка нафти і природного газу в паливному балансі України постійно зростає, тоді як частка вугілля — знижується.

Усі види палива складаються з органічної маси, мінеральних речовин і води. Тверде паливо містить горючу органічну масу і негорючі мінеральні речовини.

Органічна частина палива складається з речовин, що містять в основному вуглець і водень, а також азот і сірку (табл. 9.2).

Мінеральна частина палива містить неорганічні речовини: карбонати, силікати, фосфати, сульфати і сульфідні металів. Під час спалювання або газифікації палива мінеральна частина його в основному розкладається й у вигляді оксидів металів переходить у золу.

Паливо містить сірку у вигляді сульфідів, сульфатів і сіркоорганічних сполук. У процесі горіння палива сполуки сірки (окрім сульфатів) окиснюються, утворюючи сірчистий ангідрид, а сульфати залишаються в золі.

Таблиця 9.2

Склад зразків різного палива, мас. ч., %

Паливо	Органічна частина			Волога	Зола	Сірка	Леткі речовини	Теплота згорання, МДж/кг
	С	Н	O + N					
Деревина	50	6	44	30–40	0,4	—	70	19
Торф	59	6	35	25	4,5	0,4	70	24
Буре вугілля	70	5,50	24,0	До 50	4,0	2–3	45–55	26
Кам'яне вугілля	82	50	13,0	3–8	6,0	2–6	8–50	34
Антрацит	95	2,0	3,0	1,3	6,0	1–2	8,0	34
Горючі сланці	55–80	6–10	7–35	10–15	30–60	1,5–11	30–65	25–33
Нафта	86–87	13	0,2–0,3	—	0,1–0,5	0,1–5	—	39–46

Леткими речовинами твердого палива називаються газоподібні й рідкі продукти (останні за високої температури переходять у пароподібний стан), що утворюються за нагрівання палива без доступу повітря. З леткими речовинами з палива виділяється і вода.

Теплота згоряння палива є його енергетичною характеристикою; це кількість тепла, яке одержують при спалюванні одиниці маси або об'єму палива.

Методи перероблення палив залежать від його агрегатного стану й походження, а також від призначення одержуваних продуктів. Відомі фізичні й хімічні методи перероблення. Фізичні методи використовують для перероблення рідкого і газоподібного палива. До них належать перегонка, ректифікація, адсорбція, десорбція, кристалізація та ін.

До хімічних методів належать методи пірогенетичного перероблення палива, за яких фізичні й хімічні процеси відбуваються за високої температури. Пірогенетичне перероблення палива включає піроліз, гідрування, газифікацію і крекінг. На рис. 9.1 наведена схема перероблення палива.

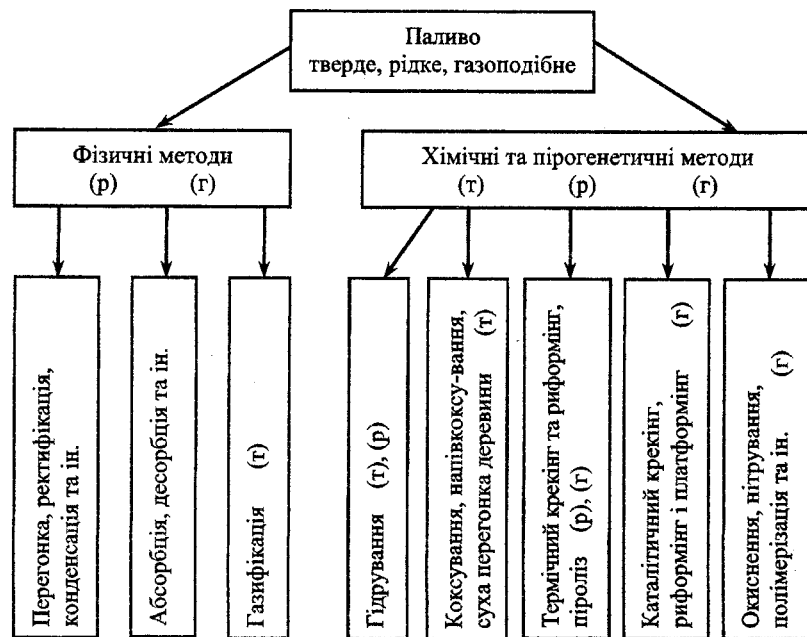


Рис. 9.1. Схема перероблення палив

Суха перегонка палива полягає в нагріванні палива без доступу повітря. Цей вид перероблення можуть застосовувати для твердого (вугілля, торф, деревина, сланці) й рідкого палива (нафта).

У результаті перебігу складних фізико-хімічних процесів органічна частина палива перетворюється зрештою на твердий продукт (кокс, напівкокс, деревне вугілля) й леткі продукти, що складаються із суміші газів і пари рідких продуктів.

Піроліз того самого виду сировини може проводитися за різних температур.

Так, кам'яне вугілля залежно від призначення одержуваних продуктів може перероблятися за середніх (500–600 °С) і високих (1050 °С) температур. Перший із цих процесів називається напівкоксуванням, а другий — коксуванням.

Крекінг — процес високотемпературного перероблення палива, за якого відбуваються глибокі зміни в будові молекул вихідної сировини.

Термін «крекінг» походить від англійського слова *to creak*, що означає розколдовати, розщеплювати, тобто під крекінгом розуміють розщеплення вихідних молекул на дрібніші. Але за крекінгу разом з розпаданням молекул відбуваються вторинні процеси утворення нових молекул і речовин.

Гідрування і гідрогенізація палива здійснюються з метою одержання продуктів, багатіших воднем. Ці процеси проводяться за високих температур і тиску за наявності каталізатора й водню. У цьому разі поєднують розкладання палива під час нагрівання (деструкція) із взаємодією продуктів розкладання палива із воднем під тиском.

Газифікація палива — процес перетворення органічної частини палива на горючі гази способом часткового її окиснення. У процесі газифікації малоцінне (багатозольне) паливо перетворюється на газоподібне, таке, що є беззольним, транспортабельним паливом і сировиною для хімічної промисловості.

Однак останніми роками значення генераторних газів знижується у зв'язку зі збільшенням добування природного й супутного газів, які за п'ять останніх років виросли майже в 1,5 рази. Проте запаси природного газу невеликі, а запаси вугілля величезні, тому є всі підстави чекати, що в недалекому майбутньому роль газифікації твердого палива знову зростатиме.

## 9.2. Перероблення твердого палива. Коксування

Коксування — процес перероблення кам'яного вугілля за його нагрівання до 900–1050 °С без доступу повітря. Продуктами коксування є леткі речовини і твердий залишок — кокс.

За виходом летких речовин кам'яне вугілля ділять на такі маркі: Д — довгополум'яне, Г — газове, Ж — жирне, К — коксівне, П — пісне, НА — напівантрацити, А — антрацит. З вугілля марок Д, Г, Ж, К виділяється від 18 до 44 % летких речовин, тоді як із вугілля решти марок — від 1 до 14 %.

Розвідані світові запаси (1075 млрд т) містяться головним чином у країнах СНД (277), США (215), Німеччині (132), Англії (127). Вугілля становить 87,5 % прогнозованих ресурсів палива Землі, яке викопується. У світовому паливно-енергетичному балансі вугілля займає 30–35 %.

Україна має величезні ресурси вугілля, які становлять до глибини 1500 м 117,3 млрд. т, розвідані категорії А + В + С<sub>1</sub> + С<sub>2</sub> — приблизно 52,6 млрд т. Відповідно до програми «Українське вугілля» і в разі експлуатаційних втрат до 40 % розвіданих запасів вистачить майже на 300 років.

Донецький вугільний басейн — основна паливно-енергетична база центральних і південних районів України, охоплює території Дніпропетровської, Донецької і Луганської областей. Відкритий на початку XVIII ст.; промислове засвоєння розпочалося з кінця XIX ст. Загальні геологічні запаси до глибини 1800 м — 96,2 млрд т. У вугленосній товщині кам'яновугільного віку лежить до 300 пластів; середня потужність робочих пластів 0,7–1,5 м. Переважає кам'яне вугілля марок Д – П (78 %), антрацити (22 %). Теплота згоряння на робоче паливо 21,2–26,1 МДж/кг. Добувають 80,3 млн т, у тому числі близько 60 млн т для коксування.

Розглянемо процеси, що відбуваються за нагрівання вугілля без доступу повітря.

З повільним і поступовим нагріванням компоненти вугілля зазнають фізичних і хімічних перетворень:

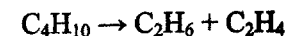
– до 250°C відбувається виділення оксиду і двооксиду вуглецю, випаровування води;

– за 300 – 350 °C у газову фазу виділяється пара смол і утворюється пірогенетична вода, а вугілля переходить у пластичний стан;

– за 500 – 550 °C розкладається пластична маса вугілля з утворенням первинних продуктів газу і смоли, що складається з парафінових, нафтинових, ненасичених і ароматичних вуглеводнів, і твердіє маса з утворенням напівкоксу;

– за 700 °C і вище відбувається подальше виділення летких продуктів і зміцнення коксу.

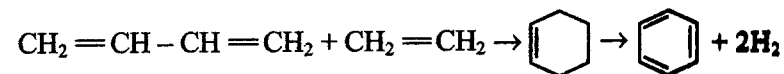
Леткі продукти, що містяться у зоні високих температур, зазнають піролізу. Парафінові вуглеводні розкладаються на насичені й ненасичені вуглеводні:



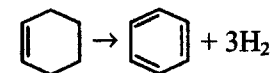
Ненасичені вуглеводні зазнають полімеризації й дегідрування:



Одержані дієнові вуглеводні взаємодіють з олефінами з утворенням ароматичних вуглеводнів:



Нафтеніві вуглеводні дегідрогенізуються з утворенням ароматичних вуглеводнів:



Ароматичні вуглеводні, будучи стійкішими в умовах коксування, накопичуються у смолі. Отже, парогазова суміш, що утворюється в процесі коксування, містить в основному сполуки ароматичного ряду і газу, що у свою чергу містять водень, метан, оксид і двооксид вуглецю та ін. Таким чином, коксування — це двофазний процес, що включає процеси теплопередачі, дифузії й різноманітних хімічних перетворень.

З прямого коксового газу виділяють такі цінні продукти, як кам'яновугільна смола, сирий бензол, надсмолена вода й аміак.

З 1 т вугілля, що переробляється, в середньому виділяються продукти (у кілограмах):

Кокс	700–800
Смола	20–40
Бензол	8–12
Коксовий газ, м <sup>3</sup>	280–340
Аміак	2–4

Значна частина сірки й усі мінеральні речовини вихідного вугілля залишаються у коксі.

### 9.2.1. Продукти коксування і їх використання

Кокс — твердий, матово-чорний, пористий (пористість 45–55 %), органічна частина якого містить масову частку у відсотках: 94–96 — вуглецю, 1,5 — водню, 1,5–2,0 кисню і 1,2–1,7 сірки. Якість коксу визначається механічною міцністю, теплотою згоряння, горючістю (характеризує швидкість горіння коксу), реакційною здатністю (швидкість відновлення до двооксиду вуглецю), вмістом сірки, золи, летких речовин і вологи. За нагрівання до 800 °С леткі речовини з коксу не виділяються.

Наявність сірки різко знижує якість коксу, оскільки за відновлювального плавлення залізняку сірка переходить у чавун, знижуючи його якість. Підвищений вміст води знижує теплоту згоряння коксу, тому кількість води має бути не більшою 5%. До складу коксу входить 10–11% мінеральних речовин, які є баластом і після його згоряння переходять у золу.

Кокс широко застосовується у металургії, ливарному виробництві, як сировина для одержання електродів, для газифікації з метою одержання газоподібних продуктів і як хімічний реагент і паливо у ряді процесів.

Прямий коксовий газ є сумішшю газоподібних і пароподібних речовин. У процесі коксування на 1 т сухої шихти утворюється до 340 м<sup>3</sup> газу, склад якого в основному залежить від температури коксування.

### 9.2.2. Реактор коксування — коксова піч

Сировиною для одержання коксу є вугілля марки К, що коксується і спікається, утворюючи міцний і пористий кокс, проте такого вугілля у надрах землі мало, тому з метою розширення сировинної бази для коксування готують тонкоздрібнену (до 3 мм) суміш — шихту, до складу якої входить, наприклад, по 20 % вугілля марок Г, К, П і 40 % вугілля марки Ж. Така суміш вугілля при коксуванні забезпечує одержання якісного коксу.

Процес коксування здійснюють у печач, що одержали назву коксових. Коксові печі-камери є печами непрямого нагрівання, тобто нагрівання у них шихти відбувається в результаті передавання тепла нагрівальних газів через стінку камери. Вони футеровані вогнетривкою (дінасовою) цеглою. Камери по 60–70 штук з'єднуються між собою в коксові батареї. Між камерами є простори (простінки),

в яких спалюється генераторний, або коксовий, газ. Температура у простінках печі сягає 1400 °С. Оскільки вогнетривка цегла і вугілля є поганими провідниками тепла, а для одержання коксу потрібно нагрівати шихту до 900–1050 °С, то камери роблять у вигляді вузьких каналів: завширшки 0,4 м, завдовжки — 13–14 м і заввишки 4–4,5 м. У таку піч завантажують до 15 т шихти.

На рис. 9.2 наведено схему коксової печі. Вона має дві торцеві сторони — коксову (на рисунку показана праворуч), куди виштовхується з камери кокс (коковий пиріг), і машинну (ліворуч) — для введення в камеру коксовиштовхувача 5, що являє собою пластину, розмір якої трохи менший від перерізу камери. За коксування машинна і коксова сторони камери щільно закриваються дверцятами 3 і 4.

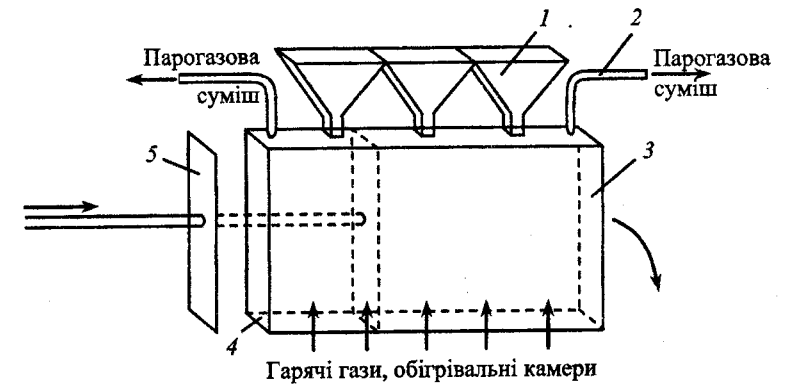


Рис. 9.2. Схема коксової камери:

1 — бункери; 2 — стояк; 3, 4 — дверцята камери; 5 — коксовиштовхувач

Через отвори у зведенні камери завантажуються шихта за допомогою завантажувального вагона з бункерами, який переміщується по рейках, розміщених над коксовими камерами, і обслуговує десятки камер. Після закінчення завантаження шихта у камері вирівнюється, завантажувальні отвори закриваються і починається процес коксування.

Парогазова суміш виводиться з камери через стояк 2, сполучений з газопроводом.

На рис. 9.3 наведено схему нагрівання шихти у камерах коксової батареї (поперечний переріз) з перекидним над зведеннями камер ходом топкових газів.



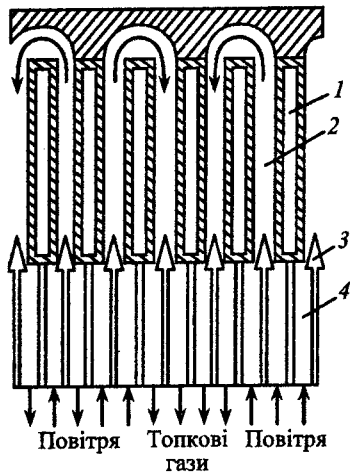


Рис. 9.3. Схема нагрівання камер коксової батареї (поперечний переріз) з перекидними каналами:  
1 — камера; 2 — простінки; 3 — отвори для газу; 4 — регенератори

Повітря, нагріте у регенераторах 4, змішується з газом, який відходить з отворів 3, розміщених між камерами 1, й у простінку 2 відбувається згоряння газоподібного палива. Нагріті топкові газы огинають камеру, підігрівають її з іншого боку і надходять через регенератори тепла, нагріваючи в них насадку, у димар. Потік газу й повітря перемикають через 20–30 хв на нагріті топковими газами регенератори, при цьому потік газів обігриває зворотний бік камери. Такий пристрій дає змогу рівномірно обігривати камеру з обох боків. Шихта перебуває в камері 13–17 год. Газы, що виділяються під час коксування, виводяться з камери і подаються на переробку. Після закінчення процесу коксування камеру відключають від газозоходу коксового газу, відкривають дверцята з обох торцевих боків камери і виштовхують кокс коксовиштовхувачем у гасильний вагон, що міститься з коксового боку камери. Гасильний вагон електровозом подається у гасильну башту, де кокс гаситься водою. Після охолодження кокс подають на сортування і зберігання.

Розвантаження камер проводиться по черзі. Неважко підрахувати, що за часом перебування шихти в камері протягом 13–17 год коксова батарея, що складається з 60–70 камер, видає кокс через 15–30 хв. Після розвантаження камери її торцеві боки закриваються, і цикл роботи повторюється. Один коксовиштовхувач, що пересувається вздовж батареї, обслуговує всі камери.

Усі операції з обслуговування коксових печей (завантаження, знімання та закриття дверей і люків, видавання і гасіння коксу та ін.)

механізовані й автоматизовані. Нині ведуться дослідження з розроблення безперервно діючих коксових камер.

### 9.2.3. Перероблення коксового газу

Парогазова суміш, що відходить з коксової камери, називається прямим коксовим газом. В 1 м<sup>3</sup> цього газу крім водню, метану, оксиду і двооксиду вуглецю та газоподібних вуглеводнів міститься 80–130 г смоли, 30–40 г бензолових вуглеводнів, 8–13 г аміаку, 6–25 г сірководню й інших сірчистих сполук, 0,5–1,5 г щалюних сполук, 250–450 г парів води, 15–35 г твердих часток. Схеми переробки такого газу наведено на рис. 9.4.

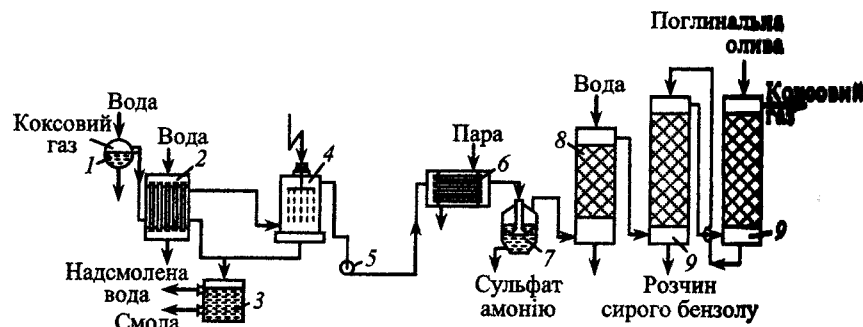


Рис. 9.4. Схема переробки прямого коксового газу:  
1 — газозбірник; 2 — холодильник; 3 — збірник; 4 — електрофільтр; 5 — турбогазовування; 6 — підігрівник; 7 — сатуратор; 8 — холодильник; 9 — насадкові башти

Газ відходить з коксових камер за середньої температури близько 700 °С і надходить у загальний для всіх камер газозбірник 1, у який інтенсивно уприскується охолоджена надсмолена вода. При цьому газ охолоджується до 80 °С і з нього частково конденсується смола. Одночасно у газозбірнику з газу видаляються частинки вугілля. Подальша конденсація смоли відбувається у трубчастому холодильнику 2, де газ охолоджується до 30 °С. Одночасно у холодильнику 2 конденсуються пари води й у воді, що утворюється, частково розчиняються аміак та інші речовини; рідину, що накопичується тут, називають надсмоленою водою. Смола і надсмолена вода стікають з холодильника 2 у збірник 3, де розділяються з огляду на різну густину.

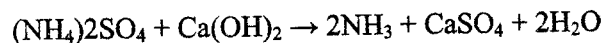
Первинні фракції, одержані в процесі перегонки кам'яновугільної смоли і сирого бензолу

Фракції смоли	Вихід, %	Температура кипіння, °С	Фракції сирого бензолу	Температура кипіння, °С
Легке масло	0,5–1,0	До 180	Сірковуглецева	До 80
Нафталінове масло	6,0–8,0	210–230	Бензольна	До 100
Фенолове масло	1,7–2,0	180–210	Сірковуглецева	До 80
Важке (поглинальне) масло	11–13	230–270	Толуольна Ксилольна	100–125 125–150
Антраценове масло (просочувальне)	18–25	270–360	Важкий бензол (сольвенти)	150–180
Пек	55–60	Вище 360		150–180

При охолодженні коксового газу частина смоли конденсується в об'ємі з утворенням туману, для виділення якого газ надходить в електрофільтр 4; одночасно з туманом в електрофільтрі осідають зважені в газі тверді і рідкі частки. Смола, що накопичується в електрофільтрі, також стікає у збірник 3. Охолоджений і очищений газ екстаустером 5 (нагнітачем) подається у підігрівник 6, а з нього — у сатуратор 7, де аміак поглинається розчином, що містить сульфатну кислоту. У результаті взаємодії аміаку з сульфатною кислотою утворюється сульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , який використовується як азотне добриво. Разом з аміаком у сатураторі вловлюються й інші продукти, що містяться у коксовому газі. Із сатуратора 7 газ спрямовують у башту-холодильник 8, де він охолоджується до 25 °С за безпосереднього зіткнення з водою, що зрощує насадку башти. Коксовий газ, охолоджений і очищений від аміаку, направляють на уловлювання сирого бензолу у скрубери 9. Як поглинач бензолу і його гомологів застосовується солярова олива.

Звільнений від сирого бензолу й очищений від сполук сірки коксовий газ (так званий зворотний коксовий газ) містить (об'ємну частку): водню — 54–60 %, метану — 23–30 %, СО — 5–7 %, вуглеводнів — 2–3, а також домішки азоту, кисню і  $\text{CO}_2$ . Розчин сирого бензолу у солярівій оливі направляють у дистиляційну колону, де з нього відгонять сирий бензол, а оливу після охолодження знову повертають на зрощування бензолових скрубєрів.

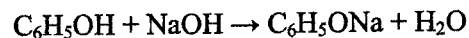
З наведених даних випливає, що за перероблення прямого коксового газу одержують надсмолену воду, кам'яновугільну смолу, сирий бензол і зворотний коксовий газ. Надсмолена вода є водним розчином, що містить бензол, аміак і різні амонійні солі:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  та ін. Для розкладання солей амонію надсмолену воду обробляють гідроксидом кальцію:



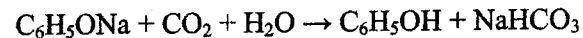
й аміак, який виділяється, відгонюють з гострою парою. Він використовується для одержання аміачної води і сульфату амонію.

Кам'яновугільна смола — в'язка чорно-бура рідина, що має специфічний запах і містить близько 300 різних речовин. Спочатку смолу ділять на фракції, з яких потім одержують окремі речовини (табл. 9.3).

Наприклад, під час охолодження нафталінової фракції випадають кристали нафталіну, а антраценової — антрацен. Фенол вилучають обробленням фенолового масла розведеним розчином  $\text{NaOH}$ :



з подальшим розкладанням феноляту, що утворюється, оксидом вуглецю(IV):



З кам'яновугільної смоли виділяють близько 100 індивідуальних речовин: бензол, толуол, ксилол, фенол, крезол, нафталін, антрацен, фенантрен, піридин та ін., які служать сировиною у виробництві барвників, фармацевтичних препаратів, інсектофунгіцидів та ін.

Сирий бензол є сумішшю сірковуглецю, бензолу, толуолу та інших речовин. Кожний із цих компонентів після виділення з сирого бензолу використовується як сировина в хімічній промисловості.

Зворотний коксовий газ є висококалорійним паливом і застосовується в металургії, скловарінні, при коксуванні, а також використовується як сировина в хімічній промисловості (одержання  $\text{H}_2$ , сажі та ін.).

### 9.2.4. Напівкоксування

Для напівкоксування (суха перегонка палива за 400–600 °С) застосовують кам'яне вугілля, торф, сланці. У процесі напівкоксування вугілля одержують напівкокс, напівкоксовий газ, смолу і надсмолену воду. Напівкокс використовується як паливо, а напівкоксовий газ (містить  $\text{CH}_4$  і  $\text{H}_2$ ) застосовується в побуті, для нагрівання промислових агрегатів і як сировина для хімічної промисловості. Із смоли, що складається з суміші вуглеводнів, вилучають фенол та інші індивідуальні органічні сполуки, а залишок використовують як паливо.

Під час напівкоксування торфу одержують напівкокс, торф'яний дьоготь і надсмолену воду. Торф'яний напівкокс (твердий продукт, що містить невелику кількість сірки і фосфору) застосовують як відновник, для виготовлення активованого вугілля, для газифікації тощо, а торф'яний дьоготь є сировиною для одержання воску, парафіну, пеку та інших продуктів. З надсмоленої води вилучають оцтову кислоту і фенол.

Напівкоксування горючих сланців проводять з метою одержання смоли, яка широко використовується для виробництва моторного палива, розчинників. Напівкокс (містить близько 10 % вуглецю і 90 % мінеральних речовин) застосовується у виробництві в'язучих речовин, а газу — для нагрівання печей і в побуті.

Сушу перегонку дерева проводять без доступу повітря за 400–450 °С, при цьому одержують деревне вугілля, деревну смолу, водний конденсат і газ.

Деревне вугілля не містить сірки і фосфору, тому воно застосовується як високоякісне паливо і відновник у металургії, для одержання сірковуглецю, а також як адсорбент тощо.

Деревна смола використовується для просочення деревини з метою оберігання її від гниття, для виготовлення фармацевтичних препаратів, реагентів, флотаций та ін. З водного конденсату виділяють метиловий спирт, оцтову, мурашину і пропіонову кислоти, ацетон, ацетальдегід, фурфурол тощо. Газу сухої перегонки містять 35 %  $\text{CO}$ , 10 % метану і його гомологів та 55 %  $\text{CO}_2$ . Їх використовують як газоподібне паливо.

### 9.2.5. Газифікація твердих палив

Газифікація твердого палива — процес перетворення органічної частини палива у горючий газ способом дії на нього окиснювачів. Залежно від складу палива, природи окиснювача, температури і тиску газу газифікації різні за складом.

Для перетворення твердого палива у газоподібне застосовують повітря, водяну пару, суміш повітря і водяної пари або суміш водяної пари і кисню. Залежно від дуття, що використовується, режиму і окиснювачів одержують повітряний, водяний, пароповітряний, парокисневий та інші газу, котрі відрізняються один від одного вмістом горючих компонентів ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та ін.).

Швидкість газифікації залежить від властивостей твердого палива, розміру його частинок, температури і газифікувального реагенту та ін. Найбільшу реакційну здатність мають деревне вугілля, торф'яний кокс. Чим менші розміри часток палива, тим вища швидкість газифікації, оскільки при цьому збільшується поверхня контакту палива з окиснювачем.

Залежно від розміру часток газифікацію проводять у газогенераторах шахтного типу (кусочки від 25 до 100 мм), а також у псевдозрідженому (киплячому) шарі (тонкоздрібнене паливо) за температури газифікації від 900 до 1200 °С, але не вище за температуру плавлення золи, оскільки шлакування золи утруднює її видалення й порушує режим газифікації. Газифікацію твердих палив проводять в апаратах — газогенераторах шахтного типу (рис. 9.5), що являє собою вертикальну шахту трициліндрової форми діаметром 3,5 м і заввишки 4,5 м, футеровану вогнетривкою цеглою.

Нижня частина шахти газогенератора опущена в чашу 5, що обертається, заповнену водою для створення гідравлічного затвора, причому стінки шахти не доходять до дна чаші і перебувають у підвішеному стані.

У чаші 5 кріпляться колосникові решітки, через які подається газифікувальний окиснювальний агент.

Газогенератор зверху періодично завантажується кусковим паливом через завантажувальну коробку 1 з опущеним конусом затвора 2 і закритою кришкою коробки. Під

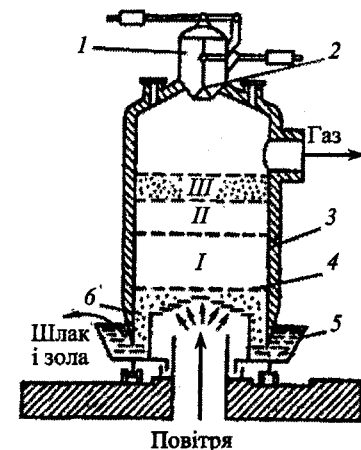
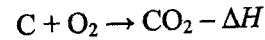


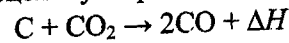
Рис. 9.5. Схема газогенератора: 1 — завантажувальна коробка; 2 — конус затвора; 3 — шахта; 4 — колосникова решітка; 5 — чаша; 6 — шлак; I — зона газифікації; II — зона сухої перегонки; III — зона сушіння

час пропускання окиснювального агента через газогенератор відбувається вигорання вуглецю з палива і воно поступово опускається вниз. Зола, що утворюється, проходить через отвори колосникових решіток, гаситься водою в чаші 5, звідки видаляється.

Як приклад розглянемо процес газифікації з метою одержання повітряного газу. Повітря, що подається в газогенератор, проходить крізь колосникові решітки 4 і потрапляє в зону шлаку й золи, де нагрівається, охолоджуючи при цьому шлак і золу. Кисень повітря, стикаючись із вуглецем палива в зоні газифікації I, окиснює його:



Оксид вуглецю(IV), підіймаючись у верхню частину газогенератора, взаємодіє з вуглецем з утворенням оксиду вуглецю(II):

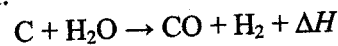


Сумарний тепловий ефект цих реакцій позитивний, тому газифікацію можна проводити безперервно.

Нагріті гази з зони I надходять у зону сухої перегонки II, де вони нагрівають паливо, при цьому з нього віддаляються леткі продукти. У зоні підсушення III за рахунок тепла газів відбувається підсушення палива. Повітряний газ виводиться з верхньої частини газогенератора через отвори, зверху стінки шахти. Для підтримки оптимальної температури газифікації (1000–1100 °C) до повітря додають невелику кількість водяної пари.

Теоретично повітряний газ повинен містити об'ємну частку CO — 34,7 % і N<sub>2</sub> — 65,3 %, але практично він містить 30–32 % CO. Теплота згорання повітряного газу близько 5000 кДж/м<sup>3</sup>.

Водяний газ одержують під час пропускання через нагріте тверде паливо пари води:



Оскільки процес одержання водяної пари ендотермічний, то спочатку через газогенератор пропускають повітря для нагрівання палива до 1500 °C, а потім — пару для одержання водяного газу. Пару пропускають до зниження температури в зоні газифікації до 1000 °C, після чого знову в газогенератор подають повітря. Теоретично водяний газ повинен складатися з 50 % H<sub>2</sub> і 50 % CO, але у результаті перебігу побічних реакцій у газі містяться 51 % H<sub>2</sub>, 33 % CO, 9 % CO<sub>2</sub>, 7 % N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> та ін. Теплота згорання такого газу близько 10 000 кДж/м<sup>3</sup>.

Пароповітряний газ одержують унаслідок пропускання через тверде паливо суміші повітря і пари. Склад газу залежить від співвідношення пари і повітря в суміші, що подається в газогенератор.

Парокисневий газ утворюється під час пропускання суміші повітря і пари через тверде паливо. Він не містить азоту, тому має високу теплоту згорання (12 142 кДж/м<sup>3</sup>).

Одержання парокисневого і пароповітряного газів проводиться безперервно, оскільки в процесі газифікації відбуваються екзотермічні (переважають) і ендотермічні реакції, тому температура процесу може регулюватися співвідношенням окиснювальних агентів (пара — повітря, пара — кисень).

Газифікацію дрібнозернистого і пилоподібного палива здійснюють у газогенераторах з киплячим шаром. Робота цих газогенераторів принципово не відрізняється від випалення колчедану в печах із киплячим шаром. Газогенератор — шахта заввишки до 20 м і діаметром 5 м. Цей спосіб газифікації дуже інтенсивний. Так, у газогенераторі з киплячим шаром можна одержати до 25 000 м<sup>3</sup>/год парокисневого газу.

Нечасто застосовується в СНД спосіб підземної газифікації вугілля. Для проведення процесу газифікації до пласту вугілля свердло дві свердловини на відстані одна від одної приблизно 10 м. В одній із свердловин підпалюють вугілля і подають у шахту. Нагріваючись, вугілля у пласті стає проникним для газів. Безперервним подаванням повітря через першу свердловину з шахти смокчуть повітряний газ, що утворюється. Теплота згорання такого газу 3500–3800 кДж/м<sup>3</sup>.

Газифікацію твердого палива з метою одержання водноповітряних газів проводять під тиском, але обладнання газогенераторів при цьому ускладнюється.

### 9.2.6. Гідрогенізація вугілля

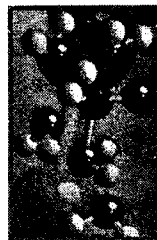
Гідрогенізація — це метод прямого одержання водноповітряного рідкого палива — замітника нафтопродуктів — з бурого кам'яного вугілля, сланців та інших видів твердого палива. Процес полягає в руйнуванні неміцних внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних зв'язків в органічній масі вугілля гідруванням під високим тиском водню, за високої температури, й наявності каталізаторів. Високомолекулярні сполуки органічної маси вугілля в цих умовах перетворюються на низькомолекулярні вуглеводні. Під дією високої температури і тиску відбувається утворення рідкої фази, яка потім гідрується: при цьому відбувається деструкція молекул і приєднання водню. Крім первинних реакцій гідрування у процесі

деструктивної гідрогенізації відбувається гідрування сполук, що містять сірку, кисень і азот. У результаті всіх цих процесів утворюється суміш легких вуглеводнів з мінімальним вмістом S, O і N, що видаляються у вигляді  $H_2S$ ,  $H_2O$  і  $NH_3$ .

Діапазон температур і тиску становить 380–550 °C і 20–70 МПа. Як каталізатори застосовують композиції на основі сульфиду молібдену ( $MoS_2$ ), заліза, хрому та інших металів з різними активаторами. Зміною технологічних параметрів ( $T$ ,  $p$ ,  $\tau$ ) і підбором каталізаторів процес гідрогенізації можна спрямувати в бік одержання заданих кінцевих продуктів. Для одержання рідкого моторного палива гідрогенізацію раніше здійснювали в кілька стадій: спочатку проводили рідкофазну гідрогенізацію в реакторі високого тиску за температур 380–400 °C, пропускаючи через реактор пульпу вихідного палива з каталізатором, розділеним у рідкому продукті гідрогенізації, і водень. Унаслідок рідкофазної гідрогенізації утворюється широка фракція середньої оливи, яку після видалення фенолової фракції знову гідрують у паровій фазі за 400–500 °C і 30–60 МПа в реакторі з потоком суспензії каталізатора. Кінцеві продукти гідрогенізації — це бензин і енергетичний газ, що містить легкі вуглеводні.

Виробництво рідкого палива з двостадійною гідрогенізацією, із застосуванням високого тиску, з великою витратою водню і без використання побічних продуктів та відходів має низькі економічні показники. З розробленням нових процесів виробництва рідкого палива гідрогенізацією вугілля за циклічною технологічною схемою ставляться завдання зниження витрати водню, максимального використання всіх компонентів вихідної сировини, застосування високоактивних каталізаторів, що дають змогу знизити тиск і температуру гідрогенізації, тощо.

Гідрогенізацію можна здійснювати також з метою одержання газу з високою теплоотою згоряння — аналога природного газу. Це так званий процес гідрогазифікації вугілля, що реалізується в умовах, відповідних максимальному перетворенню органічної частини твердого палива у легкі газоподібні вуглеводні — за високої температури 500–750 °C, тиску водню 5–15 МПа, за наявності каталізаторів, що сприяють утворенню метану. Частина одержаного метану способом конверсії з водяною парою переробляють у синтез-газ і водень; водень використовується у самому процесі гідрогазифікації. Решта газу служить високоякісним паливом або хімічною сировиною. У процесі конверсії метану передбачено використання теплоти, яка викидається з атомного реактора з температурою теплоносія 950 °C.



## 10. ПЕРЕРОБЛЕННЯ РІДКОГО ПАЛИВА

### 10.1. Галузі використання. Сировинні запаси

Використання нафти відоме з глибокої старовини. У руських літописах XVI ст. є згадка про те, що під час царювання Бориса Годунова з Ухти до Москви була привезена «гаряча вода густа». До другої половини XIX ст. нафту використовували як паливо — її спалювали у топках. З другої половини XIX сторіччя починається будівництво установок, на яких з нафти виділяють гас, що застосовувався для освітлення. Легший, ніж гас, продукт — бензин викидали або спалювали. Розвиток машинобудування потребував значних кількостей змащувальних масел, які разом із гасом починають одержувати з нафти. Але й у цей час бензин не використовувався.

З початку XX ст. бурхливо розвивається автомобільний, а потім і авіаційний транспорт, для якого стає необхідним бензин. Відбувається «поглиблення» процесів переробки нафти — бензин стає одним з основних продуктів нафтопереробки й одночасно з ним одержують інші продукти — лігроїн, гас, змащувальні речовини та ін. При цьому гас втрачає своє значення як освітлювальний засіб, оскільки його витісняє електрика. Сьогодні гас застосовується у реактивній авіації, для двигунів тракторів і тепловозів. У зв'язку з появою нової техніки назріла необхідність у різних змащувальних речовинах та інших нафтопродуктах.

Приблизно з 30-х років XX сторіччя з нафти разом з різними видами палива і змащувальних речовин починають добувати продукти, необхідні для хімічної промисловості: етилен, пропилен, бутани, бутілен, фенол, бензол та ін. Нафтопереробка перетворюється на складну галузь індустрії — промисловість нафтохімічного синтезу. Заводи нафтохімічного синтезу — це підприємства, оснащені сучасним устаткуванням з високим ступенем автоматизації, на яких із нафти одержують різні види палива, а також сировину

для виробництва пластичних мас, синтетичних каучуків, хімічних волокон, мийних засобів тощо.

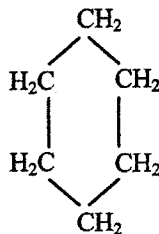
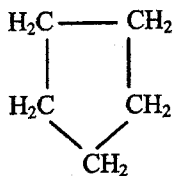
Україна має недостатні запаси нафти: поблизу м. Дрогобич Львівської області (із запасами природного газу) і в Полтавській області. Переважна кількість нафти на нафтопереробні заводи (НПЗ) України надходить з Росії.

## 10.2. Склад і властивості нафти

Нафта — масляниста рідина, легша, ніж вода, що має забарвлення від жовтогарячого до темно-коричневого і майже чорного. Нафта складається в основному з вуглецю (85–86 %) і водню (12–14 %), які зв'язані між собою у різноманітні хімічні сполуки — вуглеводні. Крім вуглеводнів нафта в невеликих кількостях містить речовини, що у свою чергу, містять кисень, азот, сірку і механічні домішки.

Вуглеводнева частина нафти складається з парафінових (насичених)  $C_nH_{2n+2}$ , нафтових (циклічні вуглеводні із загальною формулою  $C_nH_{2n}$ ) й ароматичних вуглеводнів. Ненасичених вуглеводнів  $C_nH_{2n}$ , як правило, у нафті немає, але вони є у продуктах їх переробки.

Парафінові вуглеводні від  $CH_4$  до  $C_{40}H_{82}$  — газоподібні. Вони наявні в нафті у розчиненому стані. Під час добування нафти, коли тиск її знижується, вони виділяються з неї у вигляді попутних газів. Рідкі парафінові вуглеводні від  $C_{10}H_{22}$  до  $C_{34}H_{70}$  становлять основну масу рідкої частини нафти і рідких фракцій, що одержують за її перероблення. Тверді парафінові вуглеводні від  $C_{34}H_{70}$  і вище розчинені у нафті і можуть бути виділені з неї. Нафтові вуглеводні представлені у нафтах здебільшого похідними циклопентану і циклогексану:



Ароматичні вуглеводні містяться у нафті у відносно невеликих кількостях у вигляді бензолу і його гомологів — толуолу, ксилолів.

Класифікують нафти за вмістом вуглеводнів певних типів, які в них переважають. За таким принципом класифікації нафти поділяють на парафінові (найбагатші за бензиновими фракціями і містять твердий парафін); нафто-парафінові; нафто-ароматичні; парафіно-нафто-ароматичні (асфальтові) — найважчі із нафт; ароматичні.

Невуглеводнева частина нафт складається з сірчистих, кисневих і азотистих сполук.

За вмістом сполук сірки нафти поділяють на малосірчисті із вмістом сірки до 0,5 %, сірчисті (0,5–2 %) і високосірчисті, в яких сірки більше 2 %.

Кисневі сполуки — це нафтові кислоти, феноли, смолисті речовини. Останні додають нафті темного забарвлення, розкладаються і коксуються під час нагрівання.

Мінеральні домішки — це механічні домішки, вода, мінеральні солі, зола.

Механічні домішки — це тверді часточки піску, глини, що вносяться з надр землі потоком нафти, яка добувається. Вода в нафті перебуває у двох видах: відокремлювана від нафти при відстоюванні й у вигляді стійких емульсій, які можуть бути зруйновані тільки спеціальними методами. Мінеральні солі, наприклад хлорид кальцію і магнезій, розчинені у воді, що міститься у нафті. Зола становить у нафті соті і навіть тисячні частки відсотка.

Склад нафти визначає її фізичні властивості, зокрема колір, густину, температури, за яких вона загоряється і застигає, та ін.

Густина більшості нафт за 20 °С — 0,83–0,97 г/см<sup>3</sup>. В'язкість нафт неоднакова і значно зменшується з підвищенням температури. Температура застигання коливається в широких межах — від 10 до – 20 °С. Вона характеризує умови, за яких нафта втрачає плинність. Теплота згоряння нафти змінюється в межах 39800–44000 кДж/кг.

## 10.3. Продукти перероблення нафти

Продукти нафтоперероблення можна поділити на такі: палива рідкі і газоподібні, розчинники, змащувальні оливи, консистентні мастила, тверді і напівтверді суміші вуглеводнів (парафіни, церезин, вазелін та ін.), нафтові бітуми й пек, нафтові кислоти і їх по-

хідні (милонафти, сульфокислоти, жирні кислоти та ін.), індивідуальні вуглеводні (газоподібні і рідкі — етилен, пропилен, метан, бензол, толуол, ксилол), які є сировиною для нафтохімічної промисловості.

Нафтове рідке паливо ділять на моторні бензини, тракторне паливо, дизельне паливо, котельне паливо, паливо для реактивних і турбореактивних двигунів.

Рідке паливо споживається у величезній кількості, особливо моторні бензини, які застосовуються у поршневих карбюраторних двигунах із запаленням від іскри. Моторне паливо не може містити сірчистих сполук, органічних кислот та інших речовин, які спричинюють корозію металів, що використовуються для виготовлення двигунів і тари. Вони повинні бути стабільні при зберіганні.

Бензин може мати певний фракційний склад, який характеризує початок і закінчення кипіння фракцій, що одержуються з розгоненням бензину в інтервалі температур 25–200 °С. Тиск насиченої пари бензину, тобто тиск пари, який може бути над рідким бензином за певних умов, не повинен бути вищим установленої межі.

Важлива властивість бензину — його антидетонаційні якості, або детонаційна стійкість.

Бензин сьогодні використовується для автомобільних двигунів і для двигунів гвинтомоторних літаків (карбюраторних двигунів). Під час роботи такого двигуна горюча суміш парів бензину з повітрям надходить у циліндр двигуна, стискається у ньому поршнем і підпалюється від запалювальної свічки (іскри). В середині циліндра продукти, що утворилися під час горіння парів бензину, розширюються і рухають поршень; рух поршня передається в ходову частину машини. Чим сильніше стискається суміш у циліндрі двигуна або, скажімо, чим вищий ступінь її стиснення, тим економічніший двигун. Зі збільшенням ступеня стиснення настає такий момент, коли замість спокійного горіння суміші починає різко збільшуватись швидкість поширення полум'я у циліндрі двигуна. Цей процес, подібний до вибуху, називається детонацією; він супроводжується різким стукотом у циліндрі, появою чорного диму на вихлопі машини. Усе це приводить до підвищення витрати палива, зниження потужності двигуна й передчасного його зношення.

Схильність бензинів до детонації характеризується октановим числом. Чим вище октанове число бензину, тим менша схильність його до детонації, тобто краща якість. Октанове число — величина умовна. Ізооктан (2, 2, 4-триметилпентан) проявляє малу схильність до горіння з детонацією, і для нього прийняте октанове число, що

дорівнює 100; октанове число н-гептану, **надзвичайно схильного до детонації**, беруть за 0. Октанове число суміші ізооктану з н-гептаном залежно від вмісту в ній масової частки ізооктану **змінюється** від 0 до 100 %. Октанове число суміші беруть **рівним вмісту в ній ізооктану**. Наприклад, якщо суміш складається з 70 % ізооктану і 30 % н-гептану, то її октанове число становить 70. Для визначення октанового числа бензину порівнюють у певних умовах детонаційні властивості його і сумішей ізооктану з н-гептаном. Бензин матиме октанове число, відповідне вмісту ізооктану в суміші, в якій однакові з ним детонаційні властивості. Наприклад, октанове число автомобільного бензину 78 означає, що він має так само детонаційні властивості, що й суміш, яка складається з 78 % ізооктану і 22 % н-гептану.

Виробляють авіаційний бензин з октановим числом 100 і вище. Чим вище октанове число авіаційного бензину, тим менше його буде потрібно для польоту, і, отже, можна збільшити корисне навантаження літака. Октанове число моторного палива підвищується зі збільшенням вмісту в ньому ізопарафінів та ароматичних сполук.

Для підвищення октанового числа моторного палива застосовують суміш бензину з високооктановими компонентами — ізооктаном, ізопентаном, етилбензолом та ін. — або додають до бензину антидетонатори. Як антидетонатор раніше застосовували тетраетил-свинець  $Pb(C_2H_5)_4$  у суміші з бромистим етилом і монохлорнафталіном (етилова рідина), який нині заборонений.

Тракторне паливо — звичайно гас; якість його характеризується тими самими показниками, що й якість бензину.

Дизельне паливо — гас, газойль, солярвий дистиллят; використовується для поршневих двигунів внутрішнього згорання.

Котельне паливо — мазут та інші нафтові залишки.

Паливо для реактивних двигунів є фракцію гасу, яку використовують для повітряно-реактивних двигунів.

До газоподібного нафтового палива відносять попутні гази і гази, що одержуються під час перероблення нафти і нафтопродуктів.

Змащувальні оливи розділяють на такі групи залежно від сфери їх застосування: індустриальні — веретенне, машинне тощо; для двигунів внутрішнього згорання — автотракторне (автоли), авіаційні оливи та ін.; трансмісійні; турбінні; компресорні; для парових машин — циліндрові; оливи спеціального призначення. Якість олив характеризується змащувальною здатністю, в'язкістю, температурами застигання і спалаху, густиною, вмістом води, кислотністю, коксівністю, зольністю, стабільністю.

#### 10.4. Методи перероблення нафти

Перероблення нафти — вельми складний процес, якому передую спеціальна його підготовка.

**Підготовка нафти.** Необхідність підготовки нафти до перероблення пояснюється такими причинами. Фонтани нафти, що виходять із свердловини, захоплюють за собою пісок, глину, воду та інші речовини, що трапляються на їх шляху. У нафті є розчинені гази, вода, солі. Все це має бути видалено з нафти, оскільки їх наявність призводить до порушення технологічних процесів переробки нафти.

Підготовка нафти до перероблення починається на нафтових промислах. Нафта із свердловин по трубах надходить в уловлювачі (трапи), в яких відбувається відділення розчинених газів (попутних газів), а потім потрапляє у відстійники. На дні відстійників осідають пісок та інші тверді домішки, а також накопичується вода, оскільки вона важча за нафту. З відстійників нафта надходить у резервуари, з яких по трубопроводах або в цистернах її доставляють на нафтопереробні заводи.

На заводах проводиться остаточне зневоднення нафти, видалення з неї розчинених солей, механічних домішок, і лише після цього нафта надходить на перероблення.

**Методи перероблення нафти й основні апарати.** Методи перероблення нафти можна поділити на дві групи: фізичні й хімічні.

Фізичні методи перероблення нафти засновані на використанні відмінностей у фізичних властивостях речовин, що входять до складу нафти. Наприклад, одні з них тверднуть або кристалізуються за вищих, інші за нижчих температур, одні розчиняються в яких-небудь розчинниках краще, ніж інші, та ін. Якщо нагрівати нафту, то в міру підвищення температури з неї випаровуватимуться різні продукти. Спочатку з нафти випаровуватимуться ті продукти, які закипають і випаровуються за нижчих температур, ніж ті, які киплять за вищих температур. Такий процес називається перегонкою нафти, і серед фізичних методів він набув найбільшого поширення. Хімічні реакції під час застосування фізичних методів перероблення нафти не відбуваються.

Хімічні методи перероблення засновані на тому, що під впливом температури, тиску, каталізаторів вуглеводні, що містяться у нафті і нафтопродуктах, зазнають якнайглибших хімічних перетворень. У цих процесах відбувається безліч хімічних реакцій, у результаті яких утворюються нові сполуки, нові продукти.

Отже, природа фізичних і хімічних процесів принципово різна, проте у практичному їх здійсненні є схожість: ці процеси складаються з двох основних операцій — нагрівання перероблюваної сировини до високої температури і розділення продуктів виходу.

В окремих випадках під час хімічних процесів крім нагрівання сировини необхідне зіткнення її з каталізаторами. Нагрівання нафти і нафтопродуктів проводиться у трубчастих печах.

Трубчаста піч (рис. 10.1) складається з металевого каркаса, укріпленого на фундаменті. Стінки печі викладені з вогнетривкої цегли. Усередині печі у двох камерах укріплені труби, сполучені послідовно.

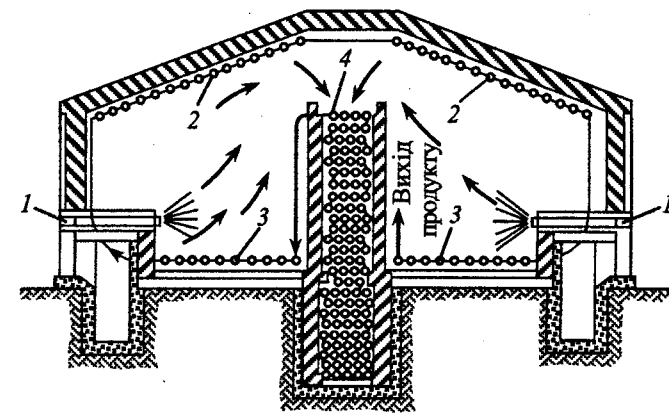


Рис. 10.1. Трубчаста піч:

1 — форсунка; 2, 3 — радіантні труби; 4 — конвективна камера

По цих трубах швидко рухається нафта, що нагрівається, або нафтопродукт. У трубчастих печах для обігрівання використовується рідке або газоподібне паливо. Для спалювання рідкого палива в печі встановлена форсунка 1. Димові гази, що утворюються під час спалювання палива, шлях проходження яких на рис. 10.1 зображений стрілками, заповнюють труби, віддають їм тепло і надходять у димар. Продукти перероблення надходять у трубки, розміщені в конвективній камері 4, потім проходять по подових радіантних трубах 3 лівої камери печі, стельових радіантних трубах 2 і після подових радіантних труб 3 правої камери, маючи високу температуру, виводяться з печі.



Довжина трубок досягає в цілому близько 1 км, і під час руху по них нафта нагрівається у процесі перегонки приблизно до 320–350 °С, а із застосуванням хімічних методів перероблення — і до вищої температури. За високої температури велика частина нафти перетворюється на пару. Пара і частина нафти, що не випарувалася, для виділення з них окремих продуктів надходять у колони ректифікації.

Колона ректифікації для розділення нафтопродуктів є сталевим циліндром заввишки до 40 м і діаметром до 3,5–4 м. У середині колони встановлено кілька десятків горизонтальних полиць, або тарілок. Одна з конструкцій тарілок колони ректифікації зображена на рис. 10.2. На цій тарілці у центрі колони є направлена вгору трубка (патрубок) 1, закрита зверху ковпаком 3 з щербинами. Через патрубки і ковпаки проходять пари нафти, що піднімаються в колоні знизу вгору. Зверху колони зрошується холодною рідиною, наприклад бензином, і через ті переливні труби 2 (зливні стакани), що є на тарілці, рідина перетікає з тарілки на тарілку. Завдяки тому, що зливні стакани підносяться над рівнем тарілки, на ній завжди є шар рідини, через який барботують пари, які піднімаються вгору. Є й інші конструкції колон ректифікацій, проте принцип їх дії не відрізняється від зображеного на рис. 10.2.

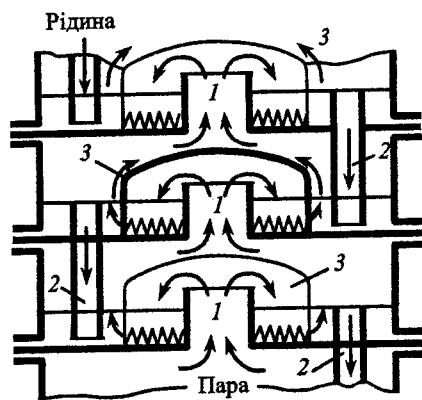


Рис. 10.2. Тарілки колони ректифікації:

1 — патрубки; 2 — переливні труби; 3 — барботажи ковпаки

Суміш парів і рідина, що відходить із трубчастої печі, надходять у нижню частину колони. Парі піднімаються вгору і, оскільки температура по висоті колони знижується, рухаючись із тарілки на та-

рільку, поступово конденсуються, віддаючи своє тепло стікаючій рідині. За рахунок цього тепла з рідини випаровуються найбільш легкокиплячі продукти. Таким чином, рідина, що стікає з тарілки на тарілку, збагачується більш високикипащими продуктами, а пари, навпаки, — легкокиплячими.

**Перегонка нафти.** Як уже наголошувалося, перегонка — один із поширених методів перероблення нафти. Процес перегонки нафти схематично зображений на рис. 10.3.

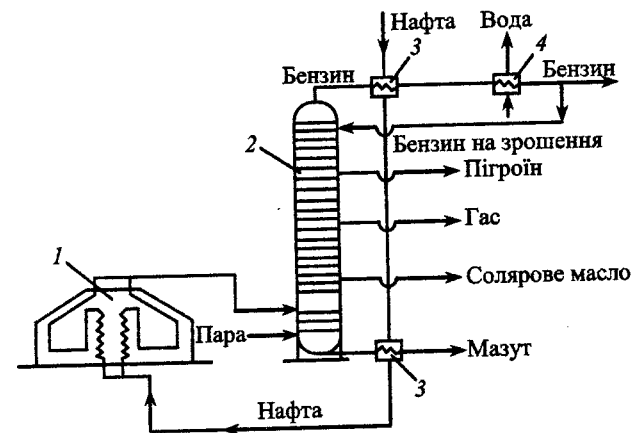


Рис. 10.3. Схема перегонки нафти:

1 — трубчаста піч; 2 — колона ректифікації; 3 — теплообмінники; 4 — холодильник

Нафта, що подається у трубчасту піч 1, спочатку проходить через теплообмінники 3, в яких вона підігрівается до 180 °С бензином і мазутом, що відходять з колони ректифікації 2. У трубчастій печі відбувається подальше нагрівання нафти до 320–350 °С, і при цьому утворюється суміш парів і рідини, яка надходить у колону ректифікації 2. Знизу в колону підводиться пара, й у ній відбувається розділення нафти на фракції, або дистилати, які відбираються по висоті колони.

Зверху з колони виводяться пари бензину, які спочатку охолоджуються нафтою у теплообміннику 4, а потім — водою у холодильнику 4. При охолодженні пари бензину конденсуються, перетворюються у рідкий бензин, який частково надходить у сховище, а частково подається на зрошення колони. Вихід бензину при перегонці нафти становить від 3 до 15 % маси переробленої нафти.

Решта продуктів перегонки нафти — лігроїн, гас, солярове масло — виводяться з колони, охолоджуються в холодильниках (на рис. 10.3 не показані) і перекачуються у сховища. Знизу колони відбирається найважчий продукт — мазут, тепло якого використовується у теплообміннику 3 для нагрівання нафти. Мазут — це не кінцевий продукт перегонки нафти. На установці, абсолютно аналогічній зображеній на рис. 10.3, але що працює під розрідженням, можна проводити розгін мазуту на фракції, одержуючи змащувальні оливи, необхідні для змащування частин машин і механізмів, що труться. Залишок після розгону мазуту називається гудроном; його використовують, наприклад, у дорожньому будівництві.

Мазут часто називають котельним паливом, тому що його спалюють у топках парових котлів і різних печей. Проте це не єдине його застосування. Як уже вказувалося, мазут використовується для одержання змащувальних оливи; крім того, за хімічного перероблення з мазуту одержують бензин, а також газоподібні вуглеводні, що є сировиною хімічного синтезу.

**Крекінг нафти і нафтопродуктів.** Слово «крекінг» походить від англійського дієслова *to crack*, що означає розколювати, розщеплювати. Крекінг нафти і нафтопродуктів належить до хімічних методів перероблення.

У 1876 р. Д. І. Менделєєв виявив, що в процесі перегонки нафти окрім звичайних фракцій — бензинової, лігроїнової та ін., одержують інші рідкі, а також газоподібні продукти, що могли бути результатом хімічних реакцій, перебіг яких відбувається за високих температур. Цей факт зацікавив ученого, і він написав, що «треба розробити відомості про дію жару на важкі масла нафти». Таким чином, Д. І. Менделєєв уперше поставив завдання дослідження хімічних процесів, що відбуваються за дії високої температури на нафту і продукти її перероблення.

Майже одночасно з Д. І. Менделєєвим талановитий російський хімік-технолог О. О. Летній встановив, що за температури вищої від 300°C залишки після перегонки нафти частково розкладаються з утворенням бензину, гасу і газоподібних вуглеводнів, а за температур вищих за 500°C йому вдалося одержати з нафти бензол, толуол, ксилол. Ці процеси були результатом хімічних реакцій розщеплювання, або крекінгування, вуглеводнів, що містяться у продуктах, досліджених О. О. Летнім.

У 1891 р. російський інженер В. Г. Шухов запропонував схему і конструктивне оформлення промислової установки крекінг-про-

цесу. Видатний винахід В. Г. Шухова, як і багато інших російських винаходів, не було реалізовано в царській Росії. Промислове оформлення крекінгу почалося лише у США у 1920 р., а потім і в СРСР. У 1931 р. в Баку споруджена крекінг-установка системи Шухова-Шапошнікова, услід за нею розгортається будівництво і створюються численні установки з хімічного перероблення нафти.

Крекінг порівняно з перегонкою має ряд переваг. Так, вихід бензину під час крекінгу становить 40–50 і навіть 70 % від маси сировини, тоді як при перегонці нафти — лише 3–15 %. З іншого боку, під час крекінгу разом з бензином утворюються газоподібні вуглеводні, що є сировиною хімічної промисловості. Деякі процеси крекінгу дають можливість одержувати для хімічної промисловості не тільки газоподібну сировину, а й рідкі ароматичні вуглеводні — бензол, ксилол та ін. «Гнучкість» процесів крекінгу, тобто можливість одержання великих кількостей бензину й інших хімічних продуктів, зробили протягом короткого часу крекінг одним з основних методів перероблення нафти і нафтопродуктів.

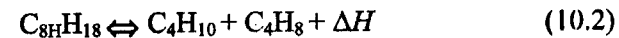
Сировиною для крекінгу служать, звичайно, не тільки нафта, й фракції, що одержуються під час перегонки нафти.

Бензин та інші продукти утворюються в результаті перетворень, яких зазнають вуглеводні, що містяться у вихідній сировині. Ці перетворення полягають у тому, що за високих температур відбувається розщеплення (крекінг) вуглеводнів з високою молярною масою, внаслідок чого утворюються вуглеводні з меншою молярною масою, які і входять до складу одержуваних бензину та газів. Хоча крекінг — процес вельми складний, все ж таки можна виявити певні закономірності в поведінці окремих груп вуглеводнів за високих температур.

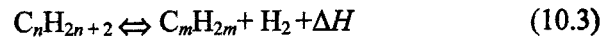
Унаслідок реакцій у парафінових (насичених) вуглеводнів ( $C_nH_{2n+2}$ ) може відбуватися розрив ланцюгів. У загальному вигляді це можна зобразити реакцією:



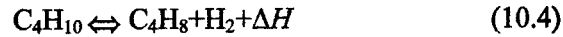
Наприклад:



Окрім розриву ланцюгів може відбуватися дегідрування (відщеплення водню) парафінових вуглеводнів, що у загальному вигляді подається реакцією:

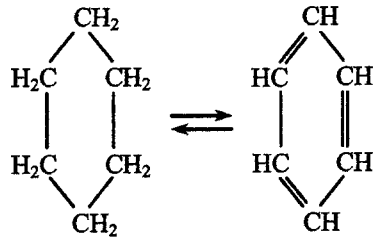


Наприклад:

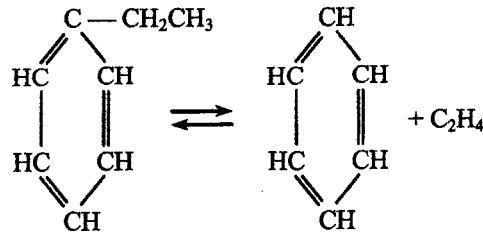


Як видно з рівнянь (10.1) і (10.2), у процесі розщеплення насичених вуглеводнів утворюється один насичений вуглеводень, легший, ніж вихідний, і один — ненасичений. За рівняннями (10.3) і (10.4) утворюються водень і ненасичений вуглеводень.

Нафтові вуглеводні ( $C_nH_{2n}$ ) дегідруються з утворенням ароматичних вуглеводнів, наприклад за дегідрування циклогексану одержують бензол:



Ароматичні вуглеводні можуть розщеплюватися з відривом бічного ланцюга. При цьому утворюються прості ароматичні й ненасичені вуглеводні, наприклад з етилбензолу утворюються бензол і етилен:



Ненасичені вуглеводні ( $C_nH_{2n}$ ), що утворюються за крекінгу, вступають у реакції один з одним і вихідними продуктами. При цьому утворюються ароматичні та інші складні вуглеводні.

Реакції (10.1), (10.2), (10.3) і (10.4) — оборотні ендотермічні, тому виходячи з принципу Ле Шательє для зрушення рівноваги в бік утворення продуктів легших, ніж вихідні, необхідні високі температури. Отже, підвищення температури знижує міцність вугле-

воднів. Під час нагрівання насамперед розщеплюються вуглеводні з довгими ланцюгами. Підвищення температури призводить до зміщення місця розриву ланцюга від середини до краю, тобто відбувається збільшення виходу газоподібних продуктів.

Швидкість перетворення окремих груп вуглеводнів різна: розкладання парафінових вуглеводнів відбувається з найбільшою швидкістю, далі йдуть нафтові і найменша швидкість розщеплення у ароматичних вуглеводнів. Тому з нагріванням передусім крекінгуються парафінові вуглеводні, потім — нафтові і в останню чергу ароматичні, що призводить до накопичення їх у продуктах крекінгу.

Перебіг реакцій (10.1)–(10.4) відбувається зі збільшенням об'єму. Отже, підвищення тиску зрушує рівновагу цих реакцій справа наліво і в результаті утворюються важкі вуглеводні.

Крекінг, що відбувається тільки під впливом високої температури, називається термічним крекінгом; якщо ж разом з високою температурою використовуються каталізатори, крекінг називають каталітичним. Сировиною крекінгу зазвичай є фракції перегонки нафти — від лігроїну до мазуту включно.

**Термічний крекінг.** Термічний крекінг здійснюється на установках хоч і складніших, ніж трубчасті установки для перегонки нафти, але все ж схожих до них: нагрівання сировини, що переробляється, проводиться у трубчастих печах, а розділення одержаних продуктів — у колонах ректифікації. Проте умови крекінгу відрізняються від умов перегонки нафти. Термічний крекінг переважно проводиться за температури 470–540 °C і тиску до 4,0–6,0 МПа. За цих умов реакції розщеплення відбуваються у рідкій і паровій фазах. Такий крекінг називається рідкофазним. Якщо крекінг здійснюється за температури 550 °C і тиску близько 0,2–0,5 МПа, перебіг реакції відбувається у паровій фазі. Такий процес називається парофазним. Вихід бензину становить 30–35 %, газів — 10–15 %, залишок крекінгу, який використовується як котельне паливо, — 50–55 % від маси сировини. Бензини термічного крекінгу мають октанові числа вищі, ніж деякі бензини перегонки нафти, — 60–70 одиниць, але вони менш стабільні, ніж бензини перегонки нафти, тобто якість їх у процесі зберігання погіршується.

Один із процесів термічного крекінгу — так званий **піроліз** — проводиться за температури 670–720 °C і атмосферного тиску. У результаті піролізу бензини не утворюються, а виробляється во-

лика кількість газів і смоли, що містить бензол, толуол, ксилол та інша сировина для хімічного синтезу.

**Каталітичний крекінг.** Цей вид крекінгу набув великого поширення. Зазвичай він проводиться за температури 450–500 °С й атмосферного тиску за наявності каталізаторів. Найефективнішими виявилися алюмосилікатні каталізатори — тверді, пористі тіла, що складаються в основному з оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ . На цих каталізаторах вихід бензину сягає 70 % від маси сировини, що крекінгується. Бензини каталітичного крекінгу мають високі октанові числа — 78–82 одиниці і не змінюють своїх властивостей під час зберігання. Разом з бензином у процесі каталітичного крекінгу утворюються гази, що містять вуглеводні, вихід їх становить 12–15 % від маси сировини.

Таким чином, каталітичний крекінг дає можливість одержання великої кількості бензинів хорошої якості і разом з ними значної кількості газів. Проте каталітичний крекінг має суттєвий недолік — каталізатор дуже швидко виходить з ладу, або, як кажуть, втрачає активність. Втрата каталізатором активності пояснюється тим, що в процесі крекінгу на його поверхні відкладається кокс. Щоб повернути каталізатору активність, потрібно видалити з його поверхні кокс. Цей процес (регенерація каталізатора) полягає в тому, що кокс випалюють пропусканням повітря через каталізатор за температури 550–600 °С. Отже, процес каталітичного крекінгу включає чергування робочого процесу, коли через каталізатор проходить сировина, що крекінгується, і процесу регенерації каталізатора — продування повітрям.

Каталітичний крекінг, як правило, реалізується у контактних апаратах безперервної дії, що складаються з двох частин — реактора і регенератора. У реакторі відбувається розщеплення вуглеводнів на каталізаторі, що призводить до падіння його активності. У регенераторі з продуванням повітрям активність каталізатора відновлюється. Каталізатор безперервно циркулює між реактором і регенератором.

Крекінг у «киплячому» шарі каталізатора, що набув найбільшого поширення, наведений на схемі, на якій реактор і регенератор конструктивно об'єднані в одному апараті (рис. 10.4).

У верхній частині розміщений реактор 6, а у нижній — регенератор 9, сполучені між собою каталізаторопроводами 3 і 4. Сировина, що відходить з трубчастої печі, засмоктує регенерований ка-

талізатор з циліндрового колодязя 2 і по трубі надходить на решітки 7 реактора.

Продукти крекінгу звільнюються від частинок каталізатора в циклоні 5 і надходять на розділення. Відпрацьований каталізатор по трубі 4 опускається в регенератор, в якому під решіткою 1 для випалювання коксу вдувається повітря. Димові гази, що утворилися у результаті горіння, після очищення у циклонах 8 виводяться з апарата в паровий котел, а регенований каталізатор знову повертається в реактор.

Крекінг з рухомих каталізатором також передбачає циркуляцію каталізатора між реактором і регенератором. Сировина, нагріта в трубчастій печі 1 (рис. 10.5), подається в реактор 3, куди зверху з бункера 4 надходить регенований каталізатор.

Продукти, одержані в процесі крекінгу, виводяться з реактора зверху і надходять на розділення. Відпрацьований каталізатор виводиться з контактного апарата знизу і потрапляє у регенератор 2, де з поверхні каталізатора випадає кокс; продукти горіння відходять з регенератора.

Регенований каталізатор подається з нижньої частини регенератора через пневмопідйомник 5 за допомогою стиснутого повітря, що нагнітається повітродувкою, у бункер 4.

**Риформінг.** Риформінгом називається один з видів крекінгу, що відрізняється від звичайного крекінгу використовуваною сировиною. За риформінгу як сировину використовують низькооктанові бензини, або лігроїни, з яких одержують або високооктанові бензини, або сировину для хімічної промисловості. Цей процес дає можливість, з одного боку, збільшити октанову кількість бензинів

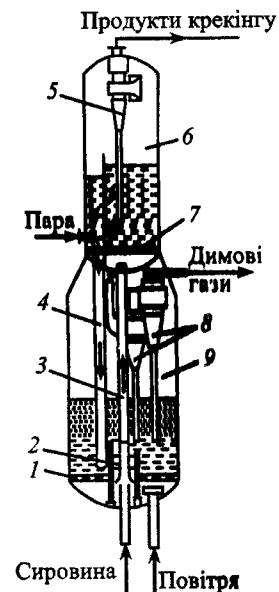


Рис. 10.4. Контактний апарат з «киплячим» шаром каталізатора: 1, 7 — решітки; 2 — циліндричний колодязь; 3, 4 — каталізаторопроводи; 5, 8 — циклони; 6 — реактор; 9 — регенератор

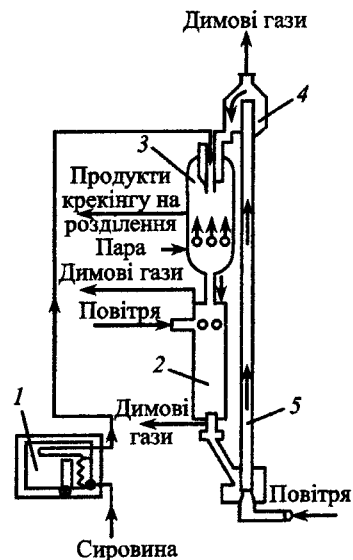


Рис. 10.5. Контактний апарат з рухомим каталізатором:  
1 — трубчаста піч; 2 — регенератор; 3 — реактор; 4 — бункер; 5 — пневмопідіймник

У процесі каталітичного риформінгу разом з рідкими продуктами одержують гази, які використовують для синтезу аміаку, метилового спирту та інших сполук. Вихід газів під час каталітичного риформінгу — до 15 % від маси сировини.

### 10.5. Очищення нафтопродуктів

Очищення — завершальна стадія виробництва моторних палив і змащувальних олів. Вона необхідна тому, що одержані під час перегонки і крекінгу продукти містять ненасичені, реакційноздатні вуглеводні, сірчисті й азотисті сполуки, які викликають нестабільність їх властивостей, появу темного кольору, неприємного запаху, нагару в циліндрах двигунів та ін. Існують хімічні і фізико-хімічні методи очищення нафтопродуктів.

До хімічних методів належить очищення сульфатною кислотою та оброблення воднем — гідроочищення, до фізико-хімічних методів — адсорбційні і абсорбційні способи очищення.

перегонки нафти, термічного й каталітичного крекінгу, з другого — одержати сировину для нафтохімічної промисловості.

Найбільшого поширення набули процеси каталітичного риформінгу, наприклад платформінг. У цьому процесі каталізатором є платина, нанесена на поверхню оксиду алюмінію. Якщо платформінг проводиться за температури 480–510 °С й тиску від 1,5 до 3,0 МПа, то в результаті одержують сировину — бензол, толуол, ксилол. Якщо ж подібний процес ведеться за тиску близько 5,0 МПа, то виробляються високооктанові бензини, що мають октанове число без антидетонаторів близько 98, а з доданням антидетонаторів — вище 100 одиниць.

У процесі каталітичного риформінгу разом з рідкими продуктами одержують гази, які використовують для синтезу аміаку, метилового спирту та інших сполук.

Сульфатнокислотне очищення полягає у змішуванні продукту з невеликою кількістю 90–93%-ю сульфатною кислотою за звичайної температури. У результаті хімічних реакцій одержують очищений продукт і так званий кислий гудрон, в який і переходять небажані домішки. Кислий гудрон — відхід виробництва — може бути використаний для одержання сульфатної кислоти. Сульфатнокислотне очищення — громіздкий процес, пов'язаний з утворенням відходів, що потребує великої кількості реагентів, та ін.

Останнім часом набув поширення метод гідрування, або гідроочищення. За наявності алюмокобальтомolibденового каталізатора за температури 380–420 °С, тиску від 3,5 до 4,0 МПа водень взаємодіє із сірчистими, азотистими і кисневмісними сполуками, утворюючи сірководень, аміак і воду. Одночасно відбувається гідрування ненасичених сполук, що підвищує стабільність продукту. Гідроочищення дає змогу використовувати високосірчисту нафту для одержання нафтопродуктів.

Адсорбційний метод очищення заснований на адсорбції (поглинанні твердою речовиною) шкідливих домішок, які містять нафтопродукти. Як адсорбент (твердий поглинач) використовують здебільшого природну глину. Глину додають до нафтопродукту, збовтують, а потім відокремлюють від нафтопродукту або фільтрують нафтопродукти через глину.

Абсорбційні методи очищення полягають у вибірковій (селективній) здатності деяких рідин розчиняти шкідливі речовини, які містять нафтопродукти. Для цього застосовують нітробензол, фурфурол, рідкий сірчистий ангідрид, дихлоретиловий етер та ін. Одержують очищений продукт високої якості.

### 10.6. Перероблення газів

СНД має у своєму розпорядженні незліченні запаси горючих природних газів. Це, скажімо, — гази, що містяться в товщі осадних порід, — природні гази та розчинені в нафті гази, що разом з нею виходять на поверхню, — попутні гази.

Крім природних і попутних газів у великій кількості виробляються гази на нафтопереробних і коксохімічних заводах, газогенераторних станціях та ін. Гази — не тільки найдешевше і найзручніше паливо, а й водночас цінна сировина для хімічної промисловості. Природні і попутні гази містять вуглеводні — метан  $\text{CH}_4$ ,

етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$ , а газу нафтоперероблення й коксовий, крім того, — етилен  $C_2H_4$ , пропилен  $C_3H_6$ , бутилен  $C_4H_8$ . Генераторні газу містять оксид вуглецю(II) і водень. Речовини, які містять ці газу, є сировиною для одержання добрив, пластичних мас, хімічних волокон, синтетичних каучуків, розчинників, мийних засобів та ін. Щоб одержати ці продукти, газу необхідно переробити. Методи перероблення газів можна розбити на три групи:

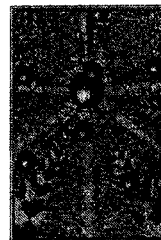
— пряме використання речовин, що входять до складу газів, приєднанням до них кисню (окиснення), хлору (хлорування), води (гідратація), водню (гідрування), відняттям водню (дегідрування), приєднанням до молекул груп  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  та ін. (алкілювання), зміною структури молекул (ізомеризація), сполученням багатьох простих молекул у складні (полімеризація) та ін.;

— крекінг вуглеводнів, що входять до складу газів, для одержання ненасичених вуглеводнів (олефінів);

— конверсія — взаємодія з водяною парою для одержання оксиду вуглецю(II) і водню.

У результаті цих процесів з газів можна одержати різноманітні продукти. Варто сказати про великий економічний ефект використання газів. Наприклад, для одержання 1 т етилового спирту з 9,6 т картоплі знадобиться витратити 200 люд · год, а з 0,8 т етилену — лише всього 10 люд · год.

Газова сировина має велике значення для хімічної промисловості. Використання газу привело до створення нових технологічних процесів, обладнання, схем, дало можливість здешевити вартість ряду хімічних продуктів.



## 11. ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ

### 11.1. Синтез на основі оксиду вуглецю(II)

Сьогодні відомо більше 2,5 млн органічних речовин, причому їх кількість швидко зростає, оскільки безперервно синтезуються все нові і нові органічні сполуки. Уже одна ця цифра вказує на труднощі, з якими пов'язана класифікація хіміко-технологічних процесів одержання органічних речовин, а також їх вивчення й виробництво. Крім того, більшість хімічних реакцій, що відбуваються з органічними сполуками, супроводжується побічними паралельними і послідовними реакціями, тому не завжди вдається одержати надійні дані про статистику і кінетику цих реакцій.

Найбільше застосовуються в народному господарстві такі продукти органічного синтезу, як метиловий та етиловий спирти, формальдегід, оксид етилену, ацетальдегід, ацетон, оцтова кислота, фенол, анілін, фталевий ангідрид, бутадиєн, стирол, хлоровані вуглеводні та ін.

Сировиною для їх одержання є водень, оксид вуглецю(II), метан і його гомологи, етилен, пропилен, *n*-бутилен, ізобутилен, ацетилен, бензол, толуол, нафталин та ін., що одержують з перероблення рідкого, твердого й газоподібного палива. У виробництві синтетичних органічних продуктів використовуються процеси окиснення й відновлення, гідрування і дегідрування, гідратації й дегідратації, сульфування, нітрації, галоїдування тощо. На їх основі здійснюють синтез різних сполук, що є сировиною для одержання полімерів, синтетичних барвників, отрутохімікатів, змащувальних, мийних, продуктів парфумерії та лікарських речовин тощо. Більшість органічних процесів відбуваються за наявності каталізаторів.

Органічний синтез на основі оксиду вуглецю(II) широко застосовується в промисловості. З оксиду вуглецю(II) одержують аліфа-

тичні вуглеводні, спирти, альдегіди, карбонові кислоти та їх похідні тощо.

**Метиловий спирт (метанол)  $\text{CH}_3\text{OH}$**  — токсична рідина з густиною  $796 \text{ кг/м}^3$ , яка змішується з водою у будь-яких пропорціях, температура кипіння —  $64,7^\circ\text{C}$ , температура плавлення —  $95^\circ\text{C}$ .

До 1934 р. в СРСР метанол одержували сухою перегонкою деревини (деревний спирт). Сьогодні основним методом одержання метанолу є синтез його з оксиду вуглецю(II) й водню, що відбувається за наявності каталізатора за температури  $230\text{--}420^\circ\text{C}$  й тиску  $20\text{--}32 \text{ МПа}$ :



На практиці застосовують цинкхромовий каталізатор, який одержують сумісним осадженням оксидів цинку і хрому на носії за співвідношення  $\text{ZnO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 - 2 : 1$  і виробляють у вигляді пігулок.

Утворення метанолу відбувається з виділенням тепла і зменшенням об'єму, тому для збільшення виходу метанолу процес слід вести за високого тиску й низької температури. Крім того, на рівноважний вихід метанолу сильно впливає склад газу, тобто співвідношення  $\text{H}_2 : \text{CO}$  (рис. 11.1 і 11.2).

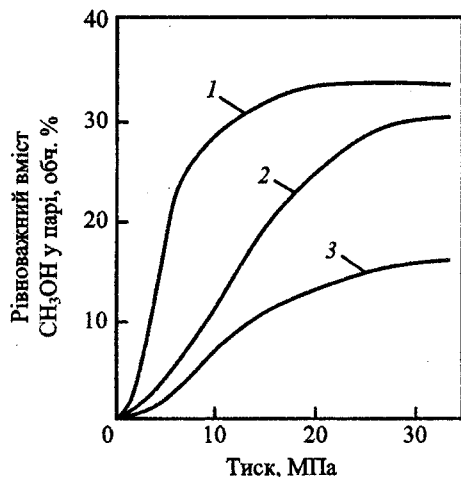


Рис. 11.1. Залежність рівноважного вмісту  $\text{CH}_3\text{OH}$  у газівій суміші від тиску і температури ( $\text{H}_2 : \text{CO} = 4 : 1$ ):  
1 — за  $240^\circ\text{C}$ ; 2 — за  $340^\circ\text{C}$ ; 3 — за  $400^\circ\text{C}$

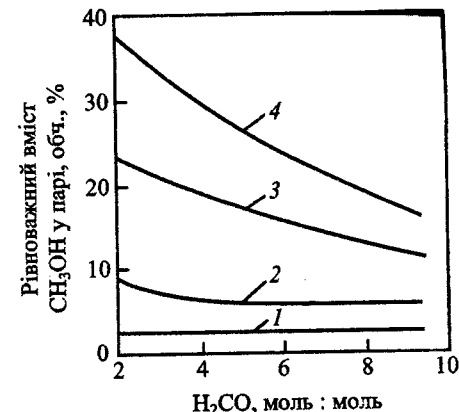


Рис. 11.2. Залежність рівноважного вмісту метанолу в газівій суміші від молярного відношення  $\text{H}_2 : \text{CO}$  за різного тиску:  
1 — за  $29,4 \text{ МПа}$ ; 2 — за  $19,6 \text{ МПа}$ ; 3 — за  $9,8 \text{ МПа}$ ; 4 — за  $4,9 \text{ МПа}$

З рис. 11.1, 11.2 випливає, що за підвищення температури рівноважна концентрація метанолу знижується і для її збільшення необхідно підвищити тиск. Проте зі зростанням відношення  $\text{H}_2 : \text{CO}$  і з підвищенням тиску різко знижується рівноважна концентрація  $\text{CH}_3\text{OH}$ , тому для досягнення максимально можливого виходу метанолу підтримують оптимальні умови процесу.

Найчастіше процес одержання метанолу ведуть під тиском від  $20$  до  $35 \text{ МПа}$ , за температури  $370\text{--}420^\circ\text{C}$  та об'ємної швидкості  $10\ 000\text{--}35\ 000 \text{ год}^{-1}$ . Вихід метанолу за цих умов становить  $10\text{--}20\%$  за час контакту газу з каталізатором  $10\text{--}40 \text{ с}$ .

На рис. 11.3 наведена схема синтезу метилового спирту.

Суміш  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}$  у співвідношенні  $4 : 1$  (застосовують і інші співвідношення) стискається у компресорі 9 до  $25 \text{ МПа}$ , змішується у змішувачі 2 з циркуляційним газом, що непрореагував, і надходить у фільтр 3, де очищується від оливи; потім у теплообміннику 4 суміш нагрівається до температури  $200^\circ\text{C}$  і надходить у колону синтезу метанолу 5. Після виходу з неї суміш надходить у міжтрубний простір теплообмінника 4, де охолоджується, нагріваючи газову суміш, що надходить на синтез. Така організація процесу зумовлює автотермічність процесу.

З теплообмінника 4 газова суміш, що містить пари метанолу, надходить у водяний холодильник 6, а потім у сепаратор 7, де рід-

кий метанол відділяється від газу, що непрореагував; останній повертається циркуляційним компресором 9 у змішувач 2.

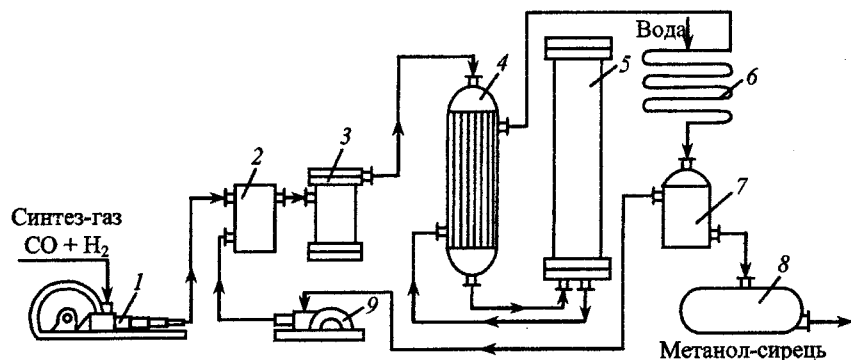


Рис. 11.3. Схема синтезу метилового спирту:

1 — компресор; 2 — змішувач; 3 — фільтр; 4 — теплообмінник; 5 — колона синтезу; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — сепаратор; 8 — збірник; 9 — циркуляційний компресор

Метиловий спирт-сирець із сепаратора зливається у збірник 8 і надходить на ректифікацію для очищення від різних органічних речовин. Метанол-сирець має у відсотках приблизно такий склад:

Метанол ....	93–95	Диметиловий етер .....	1
Вода .....	3–5	Вищі спирти .....	0,4–1

Після ректифікації спирту-сирцю вихід чистого метанолу становить 84–87 %. На 1 т метанолу витрачається близько 700 м<sup>3</sup> оксиду вуглецю і 1400–2000 м<sup>3</sup> водню.

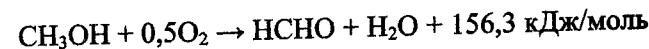
Чистий метанол використовується для одержання формальдегіду (близько 50 %), метилгалогенідів, метилових естерів, диметилтерефталату, метилметакрилату й інших продуктів, а також як рідке паливо, розчинник і екстрагент (близько 10 %).

**Формальдегід** — альдегід мурашиної кислоти — безбарвний газ з різким подразнювальним запахом, має температуру конденсації 19 °С за атмосферного тиску. Він добре розчиняється у воді, 33–40 %-й водний розчин формальдегіду називається формаліном. Водний розчин формальдегіду в процесі зберігання може полімеризуватися, щоб уникнути цього до його складу вводять як стабілізатор 7–12 % масової частки метилового спирту.

Формальдегід широко використовується для одержання феноло-, карбамідо- і смол меламіно-формальдегідів, поліформальдегіду,

уротропіну, ізопрену; він утворюється як проміжний продукт промисловості органічного синтезу для одержання бутадієну, пірролідонів, алілового, n-пропилового спиртів.

Найпоширенішим способом одержання формальдегіду є каталітичне дегідрування метанолу протягом 0,01–0,03 с за наявності каталізатора за температур 500–600 °С:



Разом з основною реакцією відбуваються побічні процеси окиснення, дегідрування й гідратування до утворення оксиду та двооксиду вуглецю й інших продуктів.

Як каталізатор застосовують мідь і срібло у вигляді сіток або осаджені на пористому носії, наприклад на пемзі.

Схема одержання формальдегіду зображена на рис. 11.4. Метанол, що містить 10–12 % води, зі збірника 1 безперервно надходить у випарник-підігрівник 2. Сюди ж повітродувкою 10 подають очищене у фільтрі 9 повітря, яке барботує через шар метанолу й насичується його паром.

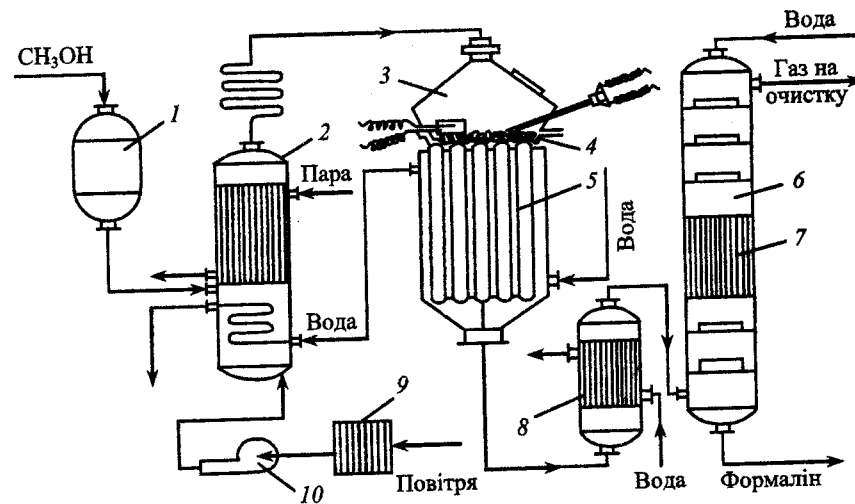


Рис. 11.4. Схема виробництва формальдегіду:

1 — збірник; 2 — випарник-підігрівник; 3 — контактний апарат; 4 — шар каталізатора; 5 — холодильник; 6 — поглинальна башта; 7, 8 — трьохчасті холодильники; 9 — фільтр; 10 — повітродувка

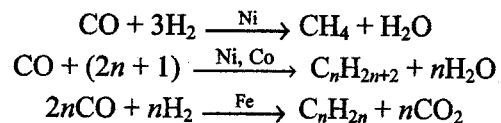


Для нормальної роботи у випарній системі підтримують постійні рівень рідини й температура (48–50 °С). Утворена пароповітряна суміш нагрівається до температури 110 °С у верхній частині апарата 2 і надходить у контактний апарат 3 з каталізатором 4. Проходячи через каталізатор, метиловий спирт окиснюється з утворенням формальдегіду, вихід формальдегіду 80–85 % за ступенем конверсії метанолу 85 %.

Гази, що відходять з контактного апарату, містять об'ємну частку НСНО — 20–22 %, N<sub>2</sub> — 36–38 %, СН<sub>3</sub>ОН, Н<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> та ін. У холодильниках 5 і 8 вони охолоджуються і надходять у поглинальну башту 6, що зрошується водою і забезпечена трубчастим холодильником 7. З поглинальної башти 6 виводиться водний 33–40 %-й розчин формальдегіду, що містить 10–12 % СН<sub>3</sub>ОН; гази, що складаються в основному з азоту й водню, викидаються в атмосферу.

Формальдегід одержують також частковим окисненням метану. Цей процес проводять за наявності каталізатора (суміш фосфату алюмінію й оксиду міді) за температури 460 °С. Під час окиснення метану утворюються крім формальдегіду й інші продукти реакції, наприклад, НСООН, СО<sub>2</sub>, СО, Н<sub>2</sub>, тому з реакційної суміші формальдегід виділяють конденсацією або поглинанням водою з подальшим його виділенням.

З оксиду вуглецю й водню під тиском 2–15 МПа і за температури 160–450 °С одержують також вуглеводні парафінового ряду. Залежно від умов процесу (температури, тиску), складу суміші, каталізатора, утворюються тверді, рідкі і газоподібні вуглеводні:

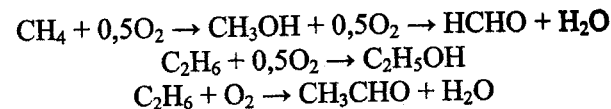


## 11.2. Синтез на основі насичених вуглеводнів

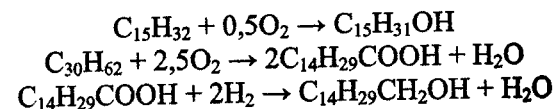
Сировиною для синтезу багатьох органічних продуктів є насичені вуглеводні. З методів перероблення насичених вуглеводнів широко застосовується окиснення, хлорування, сульфонування, сульфохлорування тощо.

Залежно від умов процесу за окиснення вуглеводнів одержують спирти, альдегіди, кислоти, СО, Н<sub>2</sub> та ін. Окисненням нижчих па-

рафінів у газовій фазі одержують формальдегід, метиловий спирт, ацетальдегід:



Під час окиснення парафінових вуглеводнів С<sub>15</sub>–С<sub>30</sub> киснем повітря одержують жирні кислоти, вищі спирти, мийні і поверхнево-активні речовини:

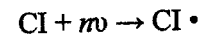


Окисненням нафтоених вуглеводнів, наприклад циклогексану, одержують циклогексанол С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О, циклогексанон С<sub>6</sub>Н<sub>10</sub>, адипінову кислоту НООС–(СН<sub>2</sub>)<sub>4</sub>–СООН. Хлоруванням ненасичених вуглеводнів одержують різні хлорзамішувальні продукти, які використовують далі для виробництва високомолекулярних сполук (хлорид вінілу, хлоро-прен, тетрафторетилен та ін.), напівпродуктів органічного синтезу (хлориди метилу, етилу, алілу й бензилу, хлорбензол та ін.), а також як розчинники (хлорид метилену, ССl<sub>4</sub> та ін.), холодоагенти (хлороформ, хлорид етилу тощо), для боротьби зі шкідниками сільського господарства, як змашувальні оливи та ін.

Хлорують рідкі (парафінові, нафтоєні й ароматичні) й газоподібні (метан, етан, пропан та ін.) вуглеводні. Для одержання хлорованих вуглеводнів застосовують термічне, фотохімічне, каталітичне хлорування і хлорування, що ініціюється радикалами.

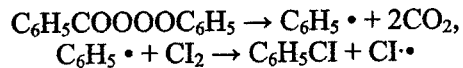
Термічне хлорування проводять за нагрівання суміші вуглеводнів і хлору до температури дисоціації хлору на атоми (250 °С). Чим стійкіший вуглеводень, тим вищою має бути температура хлорування, так, наприклад, для хлорування бутану потрібне нагрівання до температури 250 °С, а метану — до 400 °С.

За фотохімічного хлорування молекули хлора дисоціюють під впливом фотонів або кванта енергії, наприклад:

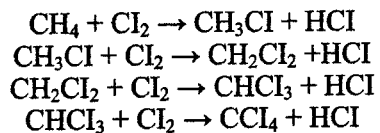


Каталітичне хлорування ведуть за наявності хлоридів металів змінної валентності (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>).

За рідиннофазного хлорування атоми хлору утворюються під дією на молекулу  $\text{Cl}_2$  продуктів розкладання пероксиду або азосполуку, що вводяться в рідкі вуглеводні, наприклад:



При хлоруванні метану утворюються хлорвмісні вуглеводні; при цьому відбуваються такі реакції:

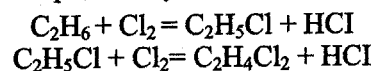


Процес здійснюють за температур 400–480 °С у циліндричних реакторах, футерованих діабазовими плитками. За хлорування утворюється суміш, що містить хлорид метилу  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , хлорид метилену  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$  і тетрахлорид вуглецю  $\text{CCl}_4$ . Молярна частка виходу цих продуктів у відсотках залежить від молярного співвідношення  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4$ :

$\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 2$	$\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 3,02 : 1$	
$\text{CHCl}_3$	62	3
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	30	15
$\text{CHCl}_3$	7	53
$\text{CCl}_4$	1	29

Вихід товарних продуктів становить 85–99 % від витраченого метану. За ретельного розділення можна одержати продукти 99–99,5 %-ї чистоти.

Хлорування етану й пропану проводять за температур 300–400 °С і за надлишком вуглеводню. За хлорування етану в основному утворюються хлорид етилу і невелика кількість дихлоретану:

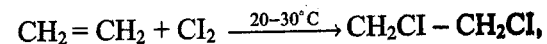


За хлорування пропану утворюються монохлориди (2-хлорпропан і 1-хлорпропан) і поліхлориди.

### 11.3. Синтез на основі ненасичених вуглеводнів

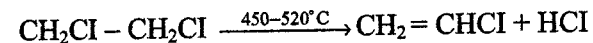
Алкени (олефіни) — ненасичені вуглеводні  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , що легко взаємодіють з хлором, киснем і воднем, схильні до гідратації і полімеризації.

При хлоруванні етилену одержують дихлоретан



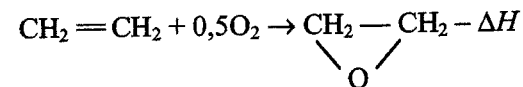
який широко використовується як розчинник жирів, каучуків, для одержання хлориду вінілу та ін.

Хлорид вінілу утворюється за реакцією:



За хлорування пропилену одержують хлорид алілу й хлориди.

Окисненням ненасичених вуглеводнів одержують оксиди вуглеводнів. В органічному синтезі найширше застосовується оксид етилену, який одержують окисненням етилену за наявності срібних каталізаторів:



Оксид етилену є сировиною для одержання етиленгліколю, етиленаміну, епіхлоргідрину, діоксану, ацетальдегіду та ін.

Олефіни здатні піддаватися гідратації. На цій властивості засновані процеси одержання спиртів (наприклад, етилового спирту  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  з етилену).

**Етиловий спирт** — (етанол) кипить за температури 78,3 °С; суміш  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , об'ємна частка якої 30 % з повітрям вибухонебезпечна; з водою спирт утворює азеотропну суміш, що містить 95,6 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; яка кипить за температури 78,1 °С. Етиловий спирт широко застосовується у харчовій і медичній промисловості, є компонентом рідинного ракетного палива, антифризом тощо. Особливо широко етанол використовується як напівпродукт органічного синтезу, і, зокрема, для одержання складних естерів, хлороформу, хлороацетальдегіду, оцтової кислоти, бутадієну та інших продуктів. За об'ємом виробництва синтетичний етиловий спирт займає перше місце серед інших органічних сполук.

Раніше етиловий спирт одержували з харчової сировини — картопляного крохмалю й деяких зернових культур, проте цей спосіб пов'язаний з великими витратами харчової сировини. Крім того, його одержують гідролізом деревини (гідролізний спирт). Нині етанол одержують сульфатнокислотною і прямою гідратацією етилену.

За сульфатнокислотним способом одержання етанолу (рис. 11.5) етилен під тиском 1,5–2,5 МПа надходить в абсорбер 1 барботажного типу, який зрошується 97 %-ю сульфатною кислотою.

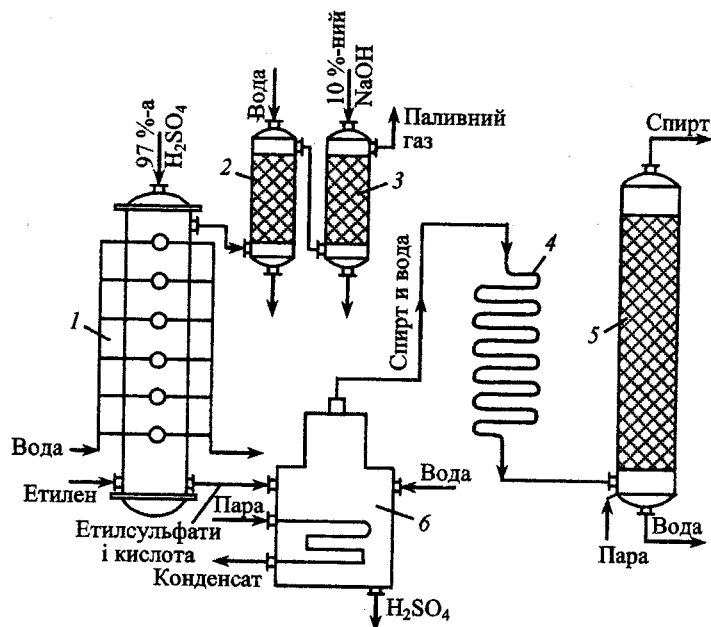
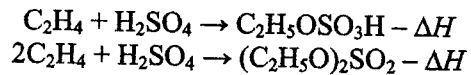


Рис. 11.5. Схема виробництва етилового спирту сульфатнокислотною гідратацією етилену:

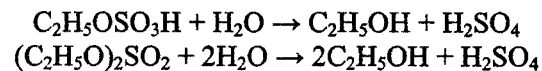
1 — тарілчастий абсорбер; 2, 3 — скрубери; 4 — холодильник; 5 — колона; 6 — гідролізер

Температура в абсорбері 65–75 °С. Сульфатна кислота в цьому процесі є катализатором і реагентом. Етилен взаємодіє із сульфатною кислотою з утворенням моноетилсульфату  $C_2H_5OSO_3H$  і диетилсульфату  $(C_2H_5O)_2SO_2$ :



Гази, не поглинені в абсорбері 1, проходять водяний 2 і лужний 3 скрубери й далі можуть бути використані як паливо.

Етилсульфати і сульфатна кислота з абсорбера 1 надходять у гідролізер 6, в який подається вода. У гідролізері під тиском 1 МПа і за температури 70–90 °С відбувається гідроліз етилсульфатів:



Пара спирту й води далі надходить у холодильник 4, де вони конденсуються; конденсат надходить у колону ректифікації 5 для розгонки й очищення від домішок. Розведена кислота (50 %) виводиться з гідролізера, спрямовується на концентрування і знову повертається у процес.

За ректифікації концентрація етилового спирту сягає 95–96 %. За цим способом з 1 т етилену одержують 1,2 т етанолу і близько 100 кг етилового етеру.

Синтез етанолу прямою гідратацією етилену, як правило, проводять у паровій фазі за наявності катализатора — фосфатної кислоти (35–40 %  $H_3PO_4$ ), якою просочують алюмосилікати, силікагель.

Реакція взаємодії етилену з водою зворотна й відбувається з виділенням тепла:



отже, процес бажано проводити за невисоких температур.

Проте ступінь перетворення етилену в етанол лімітується швидкістю реакції й активністю катализатора. Вплив температури на ступінь конверсії етилену наведений на рис. 11.6.

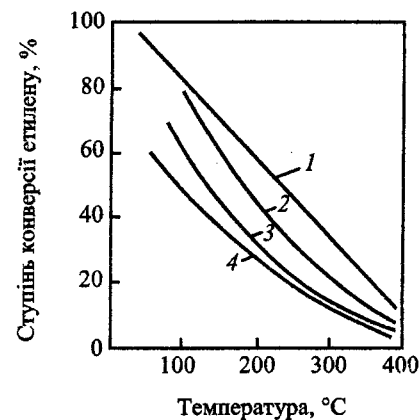


Рис. 11.6. Залежність рівноважного ступеня конверсії етилену у спирт від температури та тиску:  
1 — за 20 МПа; 2 — за 50 МПа; 3 — за 80 МПа; 4 — за 150 МПа

На практиці процес ведуть за температури 280–290 °С. Підвищення тиску зрушує рівновагу у бік утворення етанолу (рис. 11.7), тому у системі підтримують тиск близько 7–8 МПа.

Вихід етанолу залежить також від молярного співвідношення  $H_2O : C_2H_4$  (рис. 11.8), часу контакту (рис. 11.9) і об'ємної швидкості (рис. 11.10).

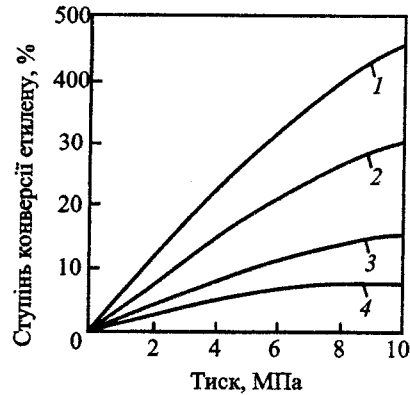


Рис. 11.7. Залежність рівноважного ступеня конверсії етилену в  $C_2H_5OH$  від тиску і температури за співвідношення  $H_2O : C_2H_4 = 1:1$ : 1 — за 200 °С; 2 — за 250 °С; 3 — за 300 °С; 4 — за 350 °С



Рис. 11.9. Вплив часу контакту на ступінь конверсії  $C_2H_4$

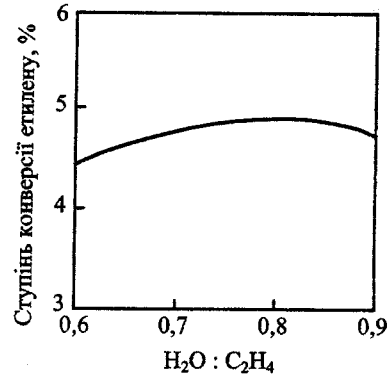


Рис. 11.8. Вплив молярного співвідношення  $H_2O : C_2H_4$  на ступінь конверсії етилену у спирт

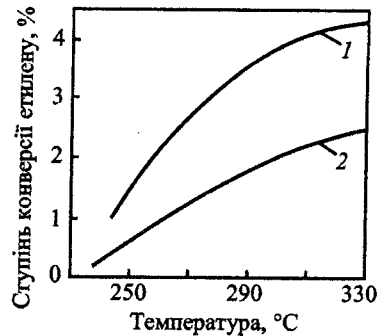


Рис. 11.10. Вплив температури на ступінь конверсії етилену у спирт: за різної об'ємної швидкості: 1 — за 2000 год<sup>-1</sup>; 2 — за 5100 год<sup>-1</sup>

Пряму гідратацію етилену проводять за циклічною схемою (рис. 11.11).

Етилен, стиснений компресором до 7–8 МПа, змішується з циркуляційним газом і паром високого тиску, після чого проходить теплообмінник 1 і трубчасту піч 2, де суміш нагрівається до температури 280 °С і надходить у контактний апарат 3. Під час проходження суміші через каталізатор утворюється пара спирту. Парогазова суміш, що виходить з контактного апарата 3, охолоджується у теплообміннику 1. Пара води і спирту, що сконденсувалися, відділяються від газу у збірнику 4, звідки спирт-сирець (15–16 %  $C_2H_5OH$ ) надходить на очищення.

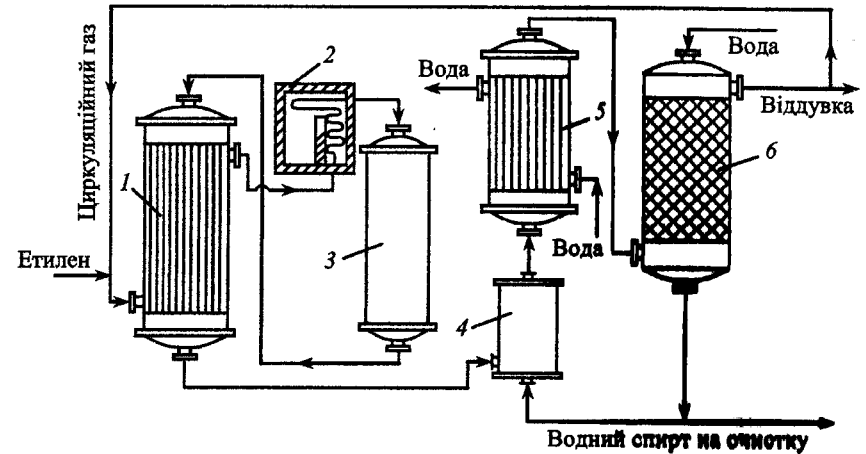


Рис. 11.11. Схема виробництва етилового спирту гідратацією етилену в паровій фазі:

1 — теплообмінник; 2 — трубчаста піч; 3 — контактний апарат; 4 — збірник; 5 — холодильник; 6 — промивна колона

Етилен, що непрореагував, проходить водяний холодильник 5 і колону з насадкою 6, яка зрошується водою, для повного вилучення спирту, і надходить на змішування з новою порцією етилену.

Метод прямої гідратації етилену за витратами і простотою обслуговування вигідніший, ніж сульфатнокислотний, що видно в даних, наведених нижче (табл. 11.1):

Таблиця 11.1

## Витратні коефіцієнти у виробництві етанолу

Витрата $C_2H_5OH$ , т/т	За сульфатноокислотної гідратації	За прямої гідратації
Етилену (100 % $C_2H_4$ )	0,75	0,69
Сульфатної кислоти (100 % $H_2SO_4$ )	1,15	—
Їдкого натру (42 % $NaOH$ )	0,04	0,02
Фосфатної кислоти	—	0,006

Одержання синтетичного спирту з етилену дає змогу суттєво скоротити витрати харчової сировини. Так, 1 т етилену, перероблена на етанол, заощаджує 4 т зерна.

## 11.4. Синтез на основі ацетилену

Ацетилен  $CH \equiv CH$  — газоподібна речовина, температура зрідження —  $-83,5$  °С. З киснем і повітрям утворює вибухонебезпечні суміші з дуже широкою межею вибуховості, так наприклад, суміш ацетилену з киснем вибухонебезпечна в межах від 2,8 до 78 % об'ємної частки  $C_2H_2$ . Для зниження вибухонебезпечності суміші до неї вводять інертні гази ( $N_2$ ).

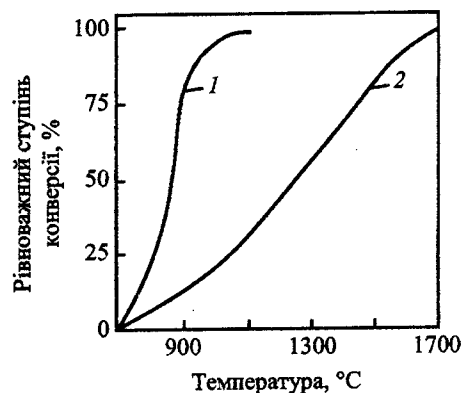


Рис. 11.12. Температурна залежність рівноважного ступеня конверсії етану (1) і метану (2) в ацетилену

Ацетилен розчиняється у воді (в одному об'ємі  $H_2O$  розчиняється 1 об'єм  $C_2H_2$ ), у розчинах солей і особливо добре в органічних речовинах, наприклад, в одному об'ємі ацетону розчиняється 23 об'єми ацетилену. На рис. 11.12 наведена температурна залежність рівноважного ступеня конверсії вуглеводнів за 0,1 МПа.

Хімічна активність ацетилену обумовлена наявністю в молекулі  $C_2H_2$  реакційноздатного потрійного

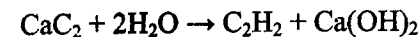
зв'язку. У зв'язку з цим ацетилен широко використовується в синтезі різноманітних хімічних сполук — вихідних продуктів для одержання хімічних волокон, синтетичних каучуків, пластмас та ін.

Так, з ацетилену одержують ацетальдегід, етиловий спирт, бутендієн, етилацетат, хлорид вінілу, хлоропрен та ін. Крім того, ацетилен застосовується для одержання високих температур для зварювання й різання металів.

Ацетилен одержують з карбіду кальцію і термічним розщепленням вуглеводнів. За першим способом сплавленням оксиду кальцію і вуглецю в електродугових печах, одержують карбід кальцію



який потім розкладають водою з утворенням ацетилену:



З 1 кг чистого карбіду кальцію теоретично утворюється  $380$   $dm^3$   $C_2H_2$ , проте, оскільки технічний карбід кальцію містить домішки, вихід ацетилену знижується до  $230$ – $250$   $dm^3$ .

За другим способом ацетилен одержують розщеплюванням вуглеводнів за високих температур:



За високотемпературного розщеплювання вуглеводнів гази, що виділяються, містять 7–14 % об'ємної частки  $C_2H_2$ , останній вилучають з газів селективними розчинниками (вода під тиском, рідкий аміак, метиловий спирт тощо).

Як приклад використали ацетилену в органічному синтезі розглянемо синтез ацетальдегіду  $CH_3CHO$ .

Ацетальдегід — (альдегід оцтової кислоти) безбарвна рідина, що легко випаровується, температура кипіння якого  $21$  °С. Ацетальдегід відрізняється різким запахом, добре змішується з водою і спиртом; з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші [4–57% (обч.)  $CH_3CHO$ ].

За масштабами виробництва ацетальдегід займає одне з перших місць серед альдегідів, він є промисловим продуктом органічного синтезу. З нього одержують оцтову і молочну кислоти, сфери акрилової кислоти, оцтовий ангідрид, кротоновий альдегід, n-бутиловий спирт та ін.

За однією зі схем (рис. 11.13) очищений від домішок ацетилен змішують із циркуляційним газом і безперервно подають у гідратор I, де він нагрівається до температури 80–100 °С.

Барботуючи через каталізатор-рідину, яка містить сульфати заліза і ртуті (у 1 дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O – 200 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,4 г Hg, 40 г оксидів заліза), ацетилен на 50–60 % перетворюється в ацетальдегід:

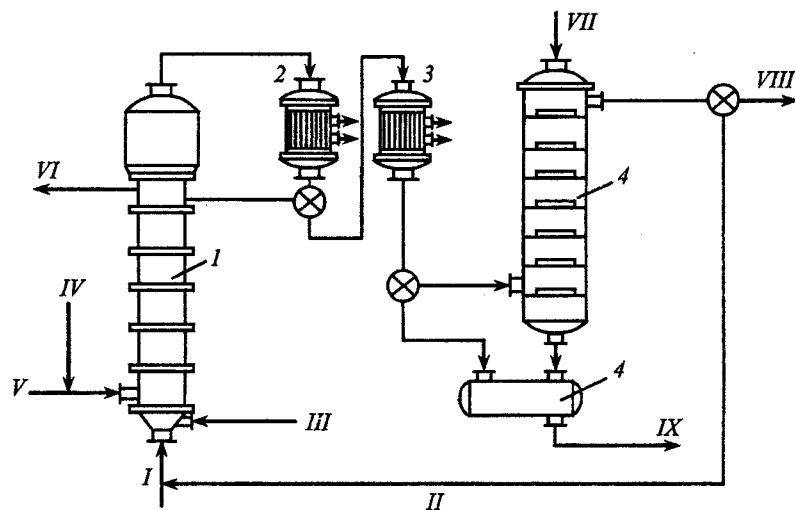


Рис. 11.13. Схема одержання ацетальдегіду гідратацією ацетилену в рідкій фазі:

I — барботажний гідратор; 2, 3 — трубчасті холодильники; 4 — барботажна колона; 5 — збірник ацетальдегіду; I — свіжий ацетилен; II — оборотний ацетилен; III — пара; IV — меркурій; V — каталізатор з регенерації; VI — каталізатор на регенерацію; VII — вода; VIII — гази, що відходять на очищення; IX — ацетальдегід на ректифікацію

Гази, що містять ацетальдегід, ацетилен і домішки, охолоджуються спочатку в холодильнику 2 (тут частково конденсуються пари води і конденсат повертається у гідратор I), а потім у холодильнику 3, де пари ацетальдегіду і води конденсуються, збираються у збірнику 5 і далі прямують на ректифікацію (на схемі не показано).

Несконденсовані гази, що містять ацетилен, надходять у колону 4, що зрошується водою. Тут вилучаються залишки ацетальдегіду,

а непрореагований ацетилен знову повертається у процес. Для очищення оборотного газу від оксидів вуглецю й азоту частинка його (10 %) безперервно відбирається з циклу і надходить на очищення. Вихід ацетальдегіду становить близько 96 %.

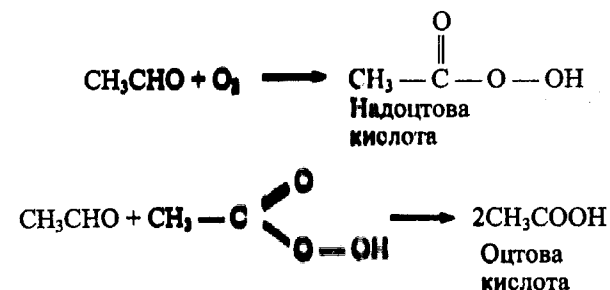
Ртуть і її сполуки, що входять до складу каталізатора, отруйні, тому сьогодні розробляються нертутні каталізатори у вигляді оксидів Zn, Mg, Ni, CO, C.

Ацетальдегід широко застосовується для одержання оцтової кислоти CH<sub>3</sub>COOH.

Оцтова кислота (безводна) плавиться за температури 16,5 °С і кипить за 118 °С. Вона розчинна в багатьох органічних речовинах і змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Оцтова кислота широко застосовується в текстильній і харчовій промисловості, а також є проміжним продуктом для одержання монохлороцтової кислоти, естерів, вінілацетату та ін.

Оцтову кислоту спочатку одержували тільки сухою перегонкою деревини або в процесі біологічного окиснення етилового спирту. Тепер її одержують окисненням ацетальдегіду, рідкофазним окисненням вуглеводнів C<sub>3</sub> – C<sub>7</sub> і синтезом з метанолу й оксиду вуглецю.

Окиснення ацетальдегіду киснем повітря з метою одержання оцтової кислоти відбувається за наявності солей марганцю (ацетат марганцю) за температури 60–80 °С. Надоцтова кислота, що утворюється як проміжний продукт, вибухонебезпечна, тому парогазову суміш розбавляють азотом. Утворення CH<sub>3</sub>COOH відбувається за такою схемою:



Синтетичну кислоту очищують від домішок перегонкою. Технічна кислота після перегонки містить 97–99 % CH<sub>3</sub>COOH, 0,1–0,5 % HCOOH, 0,5–2 % H<sub>2</sub>O.



## 12. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

### 12.1. Загальні відомості про високомолекулярні сполуки

Навколишня жива й нежива природа побудована з молекул, які, в свою чергу, складаються з атомів. Атоми, з'єднуючись між собою у різних співвідношеннях, утворюють молекули, які відрізняються одна від одної розмірами, будовою, хімічним складом і властивостями.

Речовини, побудовані з невеликої кількості атомів, називають низькомолекулярними. Їх молярна маса не перевищує кількох сотень і навіть тисяч одиниць. Низькомолекулярними речовинами є солі, кислоти, луги, спирти й інші сполуки.

Водночас багато речовин складаються з гігантських молекул, до складу яких входять тисячі, десятки й сотні тисяч атомів. Такі молекули називають макромолекулами; їх молекулярна маса сягає сотень і навіть тисяч одиниць. Наприклад, молекулярна маса молекул, що входять до складу натурального каучуку, становить 136 000–340 000 г/моль.

Сполуки, побудовані з макромолекул, називають високомолекулярними або полімерами.

Полімери за походженням підрозділяють на природні і синтетичні.

До природних полімерів належить целюлоза, яка входить до складу деревини, виляска й інші рослини; білки, що входять до складу живих організмів; натуральний каучук та ін.

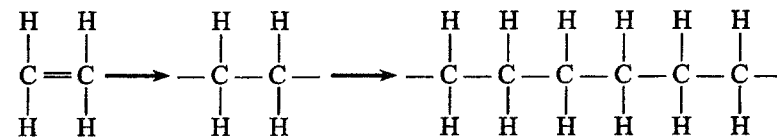
Синтетичні полімери одержують штучно, способом хімічного синтезу; вони входять до складу пластичних мас, синтетичних каучуків, хімічних волокон, лаків.

**Склад і властивості полімерів.** Молекули полімерів — довгі ланцюги, в яких чергуються однакові ланки. Якщо позначити ці ланки буквою А, то молекулу полімеру можна подати так:



(12.1)

У синтетичних полімерах ці ланки є залишками молекул вихідних сполук, що складаються лише з кількох атомів. Ці вихідні сполуки називаються мономерами. Наприклад, етилен  $CH_2=CH_2$  — мономер для одержання високомолекулярної сполуки, що називається поліетиленом. За утворенням полімеру в молекул етилену подвійний зв'язок між атомами вуглецю розкривається, і за рахунок вільних валентностей вуглецю, утворюють велику кількість ланок, що вийшли з мономеру, сполучаються одна з одною. Схематично це можна подати так:



На схемі наведено тільки три ланки у складі полімеру, фактично кількість їх у поліетилені від 1000 до 10 000, а молекулярна маса такого полімеру коливається від 28 000 до 280 000 г/моль.

З наведеної схеми видно, що як у мономері, так і в полімері на один атом вуглецю припадає два атоми водню, тобто елементний склад одержаного полімеру однаковий з мономером.

Зі зміною кількості зв'язаних між собою молекул мономеру відбувається зміна властивостей одержуваних полімерів. Так, поліетилен у міру збільшення молекулярної маси стає в'язкішим, потім пастоподібним і нарешті твердим. Властивості полімерів залежать також від хімічного складу мономерів, форми ланцюгів молекул і їх будови (структури полімеру).

У макромолекулі лінійної структури елементарні ланки утворюють ниткоподібну молекулу, тобто кожна ланка пов'язана тільки з двома сусідніми ланками (рис. 12.1, а).

Ниткоподібні (лінійні) макромолекули можуть бути розміщені в полімері паралельно одна одній (рис. 12.1, б) або переплітатися без хімічного зв'язку окремих макромолекул (рис. 12.1, в). Вони можуть бути зігнутими, згорнутими в клубок (рис. 12.1, г, д). Макромолекули лінійної структури характерні для поліетилену, поліпропілену, целюлози, поліефіру, поліамідів і багатьох інших високомолекулярних сполук, що широко використовуються для одержання волокон, плівок, пластмас, гуми.

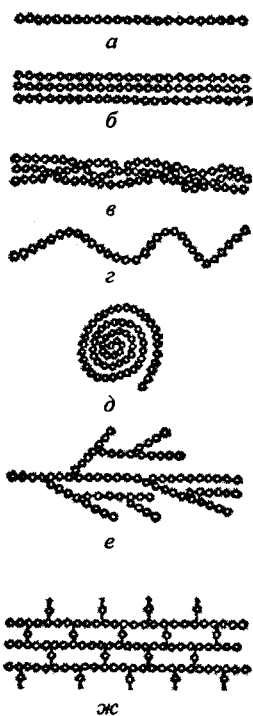


Рис. 12.1. Структури макромолекул

Ці полімерні матеріали, як правило, міцні, еластичні, здатні розчинятися й плавитися при нагріванні.

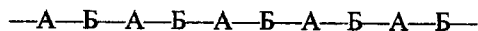
Макромолекули розгалуженої структури мають бічні відгалуження від основного ланцюга (рис. 12.1, е). Полімери з розгалуженою структурою молекул розчиняються і плавляться важче ніж лінійні.

Макромолекули з сітчастою структурою побудовані таким чином: довгі ланцюги молекул пов'язані один з одним короткими ланцюгами у трьох вимірюваннях, що на рисунку зобразити важко.

Зазвичай таку структуру полімерних молекул зображають у вигляді сполучених між собою лінійно побудованих великих молекул (рис. 12.1, ж). При цьому завжди мають на увазі, що лінійні молекули хімічно пов'язані з молекулами, розміщеними над площиною і за площиною паперу. Таку структуру молекул називають також просторовою або тривимірною. Чим більша кількість «містків» у такій макромолекулі, тим менше еластичний полімер і в нього значною мірою проявляються властивості твердого тіла.

Структура ланцюгів полімерних молекул може бути різною. В одних випадках утворюються полімерні молекули, в яких елементарні ланки мають різне просторове розміщення бічних груп, в інших — строго регулярне просторове розміщення. Полімери зі строго регулярною структурою молекул називаються ізотактичними. Такого типу полімери мають високу твердість і теплостійкість.

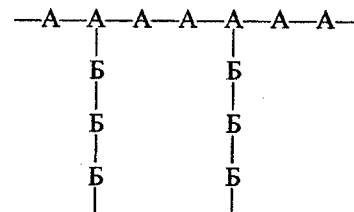
Молекули полімерів можуть складатися не з однакових ланок, як це показано в рівнянні (12.1). Вони можуть бути одержані з різних мономерів, наприклад А і Б. Тоді макромолекулу зображають так:



Такі високомолекулярні сполуки називаються сополімерами. Вони поєднують у собі характерні властивості полімерів, одержані

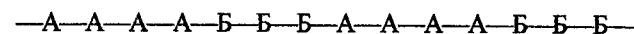
них з кожного компонента окремо. Таким способом вдається додавати полімерам певні специфічні властивості, наприклад, одержувати каучуки з підвищеною бензо- і маслостійкістю, хімічною стійкістю та ін.

Цікавими є так звані щеплені сополімери. Ланцюги їх молекул побудовані за такою схемою:



Такий полімер можна порівняти з плодовим деревом, до якого щеплений інший сорт плодового дерева. У результаті подібного «щеплення» одержують плоди, що поєднують найбільш цінні якості обох сортів. У щепленому сополімері один полімер щеплений до «стовбура» іншого полімера. Одержаний «гібрид» має властивості вихідних речовин. У такий спосіб вдається одержувати полімери, поєднуючи, наприклад, високі електроізоляційні властивості з вогнестійкістю і стійкістю до бензину й олів.

Макромолекули можуть бути побудовані з «блоків» порівняно невеликої молярної маси, одержаних з різних мономерів. Схема такого блок-сополімера має вигляд:



Блок-сополімери також поєднують властивості вихідних полімерів.

Дотепер елементарні ланки в макромолекулі позначали умовно А і Б. В основі органічних полімерів лежить вуглець, атоми якого з'єдналися між собою, утворюючи «скелет» молекули, обрамлений атомами водню. Замість атомів водню можуть бути групи атомів, у яких разом з атомами вуглецю наявні атоми інших елементів.

Якщо скелет молекул полімерів побудований з атомів вуглецю, їх називають карболанцюговими. Існують молекули, у скелеті яких атоми вуглецю періодично чергуються з атомами інших елементів, наприклад:





Такі полімери називають гетероланцюговими.

Стан полімерів під час нагрівання залежить від структури молекул. Лінійні і розгалужені полімери за нагрівання розм'якшуються, при подальшому охолодженні переходять у твердий стан. Такі полімери називаються термопластичними. Полімери, молекули яких мають просторову структуру, не плавляться за нагрівання, називаються термореактивними.

Температура переходу полімеру з твердого стану в еластичний (або навпаки) називається температурою оскляніння, температура переходу в плинний стан — температурою плинності.

Полімери можуть бути або повністю аморфними речовинами — аморфні полімери, або речовинами, що містять кристалічні й аморфні області, — кристалічні полімери. За видами деформацій, які виникають у полімерах під впливом зовнішніх умов за кімнатної температури, їх ділять на тверді полімери, еластичні, або еластоміри, і плинні полімери.

Так, змінюючи величину одержуваної макромолекули, її молекулярну масу й форму, складаючи макромолекулу з різних вихідних мономерів, щепивши з однією макромолекулою ланцюжок полімеру з ланок, утворених іншим мономером, можна у широкому інтервалі змінювати фізичні й хімічні властивості полімерів, одержувати їх із наперед обумовленими властивостями, змінювати їх фізичний стан, робити рідкими, твердими, пластичними й еластичними.

Полімери мають малу густину (найлегші пластичні маси у 800 разів легші від сталі), високу механічну міцність (перевищує міцність дерева, скла, кераміки), високі термо-, звуко- й електроізоляційні властивості, високу хімічну стійкість, прекрасні оптичні властивості, вони здатні поглинати і гасити вібрації, утворювати надзвичайно тонкі плівки і волокна, вони легко піддаються обробленню і переробленню у вироби.

Цінні властивості полімерів зумовили їх широке застосування у різних галузях народного господарства: в машинобудуванні, будівництві, автомобільній, авіаційній, атомній, космічній та інших галузях техніки, для виготовлення тканин, штучної шкіри, предметів домашнього вжитку, у медицині.

Виробництво полімерних матеріалів (ПМ) в Україні розвивається дуже швидкими темпами. Перші виробництва ПМ і синтетичних смол (СС) в Україні освоєно в Дніпропетровську (1928), Одесі (1929) і Харкові (1931), Прилуках (1935). Як самостійні підгалузі

хімічної промисловості сформувалися у 60–70 роки. Як сировину для одержання ПМ і СС в Україні використовують в основному продукти перероблення природного газу, нафти, кам'яного вугілля, деревини та кухонної солі.

## 12.2. Способи синтезу полімерів

Полімери можуть бути одержані методами полімеризації і поліконденсації.

**Полімеризація.** Метод полімеризації полягає в тому, що молекули мономерів під впливом нагрівання, каталізаторів,  $\gamma$ -променів, світла, ініціаторів з'єднуються між собою в молекули великих розмірів. При цьому утворюються макромолекули лінійної, розгалуженої, сітчастої структури, молекули сополімерів, щеплених сополімерів.

Швидкість полімеризації і молекулярна маса полімеру залежать від температури, тиску, активності каталізатора та ін.

Існують такі способи полімеризації: у масі (блоковий спосіб), в емульсіях, у розчині і так звана суспензійна полімеризація.

Полімеризація в масі відбувається в апараті (автоклаві), куди подається вихідний мономер з каталізатором або ініціатором-речовиною, яка вступає в реакцію з мономером і прискорює полімеризацію. На початку полімеризації реагуючу масу підігривають, потім підігривання припиняють, оскільки полімеризація супроводжується виділенням тепла. Для підтримання певної температури в апараті у процесі полімеризації іноді вдаються до охолодження реагуючої маси. Після закінчення полімеризації з апарата видаляють суцільну масу полімеру у вигляді блоку. Процес полімеризації може бути як періодичним, так і безперервним. За полімеризації в масі важко утримувати однакову температуру в усій реагуючій масі, тому одержаний полімер складається з макромолекул, що мають різний ступінь полімеризації. Цим методом одержують полістирол, полімери метакрилової кислоти, бутадієновий каучук та ін.

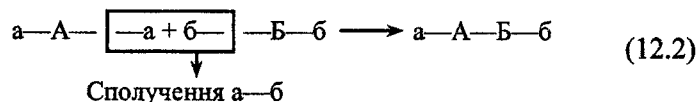
Емульсійний спосіб полімеризації полягає в тому, що мономер змішується з ініціатором та емульгатором і перетворюється за допомогою мішалок у найдрібніші крапельки, зважені в іншій рідині, найчастіше у воді (емульгатори-речовини, що перешкоджають злиттю крапель рідини). Одержані емульсії нагрівають до температури, за якої відбувається полімеризація мономеру. При цьому тепло, що виділяється в процесі полімеризації, відводиться легко і по-

лімер, що утворюється, однорідніший, ніж одержаний блоковим методом. Недолік способу полягає в труднощах відділення емульгатора від полімеру. Цим способом одержують сополімери бутадієну, вінілацетату, акрілонітрилу та ін.

Полімеризація в розчині здійснюється в розчиннику, який змішується з мономером і полімером, що утворюється. З одержаного розчину полімер виділяють випаровуванням розчинника або осадженням. Полімеризацію проводять також у розчиннику, який розчинює мономер, але не розчинює полімер. У цьому разі полімер випадає в осад, який відфільтровують. За цим способом одержують полівінілацетат, полібутилакрилат та ін.

Суспензійний спосіб передбачає подрібнення (диспергування) мономеру у вигляді крапель у поганорозчинному середовищі, зазвичай у воді. Полімеризація відбувається у краплі мономеру. Полімер, який утворюється, у вигляді твердих частинок, що не розчиняються у воді, осідає і відділяється від рідини фільтруванням.

**Поліконденсація.** Метод полягає в тому, що з'єднання між собою молекул мономерів відбувається під час реакції між ними, що відбувається з утворенням продуктів. Наприклад, позначимо молекулу однієї з реагуючих речовин через  $a-A-a$ , а другу  $b-B-b$ . Схема реакції між ними може бути подана так:



За рівнянням (12.2) з реагуючих молекул утворилася молекула речовини  $a-A-B-b$  і при цьому виділилася речовина  $a-b$ . Молекула речовини  $a-A-B-b$  може далі вступати у реакцію з мономерами. Завдяки приєднанню нових молекул мономеру росте полімерний ланцюг. За цього приєднання кожної нової молекули супроводжується виділення речовини  $a-b$ . У результаті за хімічним складом полімерні молекули дещо відрізняються від вихідних мономерів. У процесі поліконденсації утворюються полімери, що мають лінійну, а також сітчасту структуру.

Процес поліконденсації екзотермічний, і тому, виходячи з принципу Ле Шательє, для зрушення рівноваги зліва праворуч необхідно проводити процес за низької температури. Проте для збільшення швидкості процесу потрібно підвищити температуру. Тому для збільшення швидкості поліконденсації спочатку процес проводять за

підвищеної температури, а потім її поступово знижують для зрушення рівноваги реакції і тим самим одержують продукти з високою молекулярною масою.

Поліконденсацію здійснюють як за наявності каталізатора, так і без нього. Її проводять у розплаві, розчині й на межі розподілу двох фаз.

Поліконденсація у розплаві здійснюється за високої температури (220–280°C) в реакторі в атмосфері інертного газу. Таким чином забезпечують високу швидкість процесу і видалення низькомолекулярних продуктів.

За поліконденсації в розчині мономері розчинені у розчиннику — перебіг реакції відбувається з невеликою швидкістю, не забезпечується видалення низькомолекулярних продуктів. Цей спосіб не використовується в промисловості.

Поліконденсація на межі розподілу фаз полягає в тому, що є дві рідини, які не змішуються, у кожній з яких розчинені вихідні мономері. Реакція поліконденсації миттєво відбувається на межі розподілу фаз з утворенням плівки полімерів. Так, продукти реакції виводяться зі сфери реакції, що сприяє перебігу реакції з високою швидкістю. У разі видалення плівки поверхня розподілу фаз звільняється і реакція продовжується.

### 12.3. Технологія пластичних мас

Пластичні маси, або пластмаси, — це група матеріалів, що складаються повністю або частково з полімерів і пластичні на певній стадії їх перероблення.

Пластичність — здатність тіла до пластичної деформації, яка полягає у зміні форми тіла під впливом зовнішніх механічних зусиль без порушення зв'язку між частинками. При цьому нова форма зберігається після припинення зовнішніх дій.

Пластмаси мають найрізноманітніші властивості. Механічна міцність окремих видів пластмас перевищує міцність дерева, металу й кераміки, водночас вони значно легші за ці матеріали. Пластичні маси можуть бути не тільки твердими, а й еластичними, як каучук, вони відрізняються високими діелектричними властивостями й легко переробляються в готові вироби найрізноманітніших і найскладніших форм: легко пресуються, відливаються, шліфуються, поліруються, витягуються в нитки й плівки.

Такі чудові якості пластичних мас забезпечили їм найбільше поширення в техніці під час виготовлення деталей машин, приладів, у виробництві літальних апаратів, автомобілів, вагонів, суден та ін., у медицині, побуті й сільському господарстві. Важко назвати галузь народного господарства, де б не застосовувалися пластичні маси.

Проте пластмаси мають низьку теплостійкість, схильні до «старіння». Більшість з них може працювати за температур до 150 °С і лише деякі — до 300 °С. Старіння пластичних мас — процес, за якого під впливом різних чинників (окиснення, опромінювання тощо) змінюються склад і структура макромолекул.

Деякі пластичні маси складаються тільки з полімеру (прості пластмаси), інші є композицією, в якій окрім полімеру є наповнювачі, пластифікатори, барвники, отверджувачі, стабілізатори (наповнені пластмаси). Основою будь-якої пластмаси є високомолекулярні полімерні речовини, що зв'язують воедино всі компоненти композиції. Ці полімери називаються зв'язуючими.

Наповнювачі — речовини непластичні. Це можуть бути тонко подрібнені тверді матеріали — деревна мука, гіпс, каолін, сажа, графіт, тальк та ін., волокнисті — виласк, текстильні очоси, азбестове волокно, папір, бавовняні тканини, скляні волокна тощо. Наповнювачі покращують механічні й хімічні властивості пластмас, наприклад, підвищують теплостійкість, міцність, негорючість, водостійкість, електроізоляційні властивості, поліпшують зовнішній вигляд та ін. Оскільки як наповнювачі використовують дешеві речовини, введення їх у композицію знижує вартість готових виробів.

Пластифікатори — речовини, головним чином, рідини, додавання яких у композицію полегшує перехід суміші у пластичний стан, а отже, поліпшує процес формування виробів з пластичних мас. Як пластифікатори використовують камфору, касторову олію, дибутил-фталат та інші речовини.

Барвники вводять у суміші для надання виробам забарвлення. Отверджувачі додають у суміш для зміни структури полімерів — перетворення лінійних молекул у просторові й тим самим одержання нерозчинної і твердої маси. Стабілізатори — речовини, що сприяють збереженню первинних властивостей полімерів і запобігають зміні їх властивостей з часом.

Пластичні маси залежно від хімічної природи та способу синтезу полімерів ділять на чотири групи:

1. Пластмаси на основі високомолекулярних сполук, одержаних ланцюговою полімеризацією. До них належать пластмаси на основі полімерів етилену, вінілового спирту і їх похідних.

2. Пластмаси на основі високомолекулярних сполук, які одержують поліконденсацією. До цієї групи належать пластмаси на основі фенолоальдегідних (фенопласти), аміноформальдегідних смол (амінопласти) та ін.

3. Пластмаси, що містять природні полімери. До них належать прості і складні етери целюлози (целулоїд, етроли), білкові речовини (галаліт) та ін.

4. Пластмаси на основі природних і нафтових асфальтів, а також на основі смол.

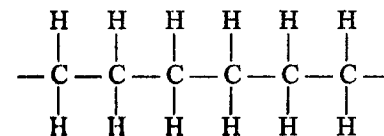
Крім того, у промисловості одержують пластмаси змішаного типу, які містять смоли різних класів; при цьому одержують матеріали, що мають різноманітні властивості.

Залежно від типу полімерів, що входять до складу пластичних мас, розрізняють термопластичні пластмаси (термопласти) і термоактивні пластмаси.

#### 12.4. Пластичні маси на основі смол полімеризацій

Смоли полімеризацій — поліетилен, полістирол, полівінілхлорид, поліметилметакрилат та інші, що належать до термопластів.

Одержання поліетилену. Одержання одного з найпоширеніших видів пластмас полімеризацій, засноване на реакції полімеризації газоподібного продукту етилену  $H_2-C=CH_2$ , у результаті якої утворюються сполуки:



Ланцюжок поліетилену складається з великої кількості ланок —  $CH_2-CH_2-$ , тому формулу поліетилену можна записати у вигляді  $(-CH_2-CH_2-)_n$ .

Полімер — це термопластичний полімер з густиною 910...970 кг/м<sup>3</sup> і температурою розм'якшення 110...130 °С.

Поліетилен одержують радикальною полімеризацією за температури 200...300 °С й високого тиску (150...350 МПа) та іонною полімеризацією температури 150 °С й середнього тиску (3...4 МПа) або температури 80 °С та низького тиску (0,2...0,5 МПа).

Розглянемо виробництво поліетилену високого тиску. Його одержують полімеризацією етилену в масі за наявності радикальних ініціаторів (кисню, пероксидів). Необхідною умовою промислового виробництва поліетилену є високий ступінь чистоти мономерного етилену (не менше як 99,9 %), оскільки домішки призводять до зниження швидкості полімеризації та погіршення якості продукту.

Технологічну схему одержання поліетилену високого тиску (ПЕВТ) безперервним методом показано на рис. 12.2.

Потік етилену (суміш свіжого та зворотного) очищується від механічних домішок у тканинному фільтрі 1 і надходить у чотириступеневий компресор 2, де стискається до 35 МПа.

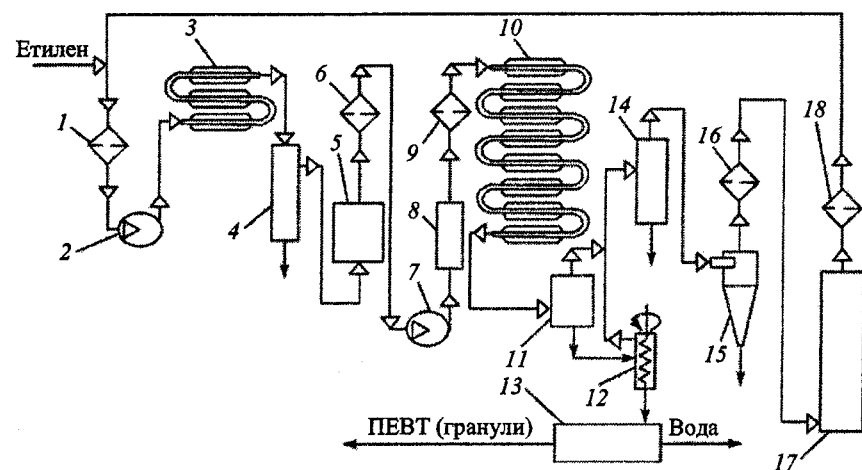


Рис. 12.2. Технологічна схема одержання ПЕВТ безперервним методом:

1, 6, 9, 16, 18 — фільтри; 2 — компресор; 3 — водяний холодильник; 4, 8 — сепаратори масел; 5 — буферна ємність; 7 — компресор; 10 — реактор; 11 — газовий сепаратор; 12 — шнековий приймач; 13 — ванна для поліетилену; 14 — фільтр-пастка; 15 — циклон; 17 — скруббер

Потім стиснений етилен охолоджується у водяному холодильнику 3 й далі проходить через систему очищувачів — сепаратор 4,

буферну ємність 5 і фільтр 6. Подальше стиснення етилену (до 150...170 МПа) відбувається в одноступеневому компресорі 7, після якого газ знову очищується від масел у сепараторі 8 і фільтрі 9. Очищений стиснений етилен надходить у багатосекційний трубчастий реактор 10, кожна секція якого оснащена охолоджувальною (водяною) оболонкою.

Така конструкція реактора дає змогу підтримувати оптимальний температурний режим здійснення процесу. У газовому сепараторі 11 відбувається розділення полімеру та непрореагованого етилену. Далі полімер надходить у шнековий приймач 12, де тиск зменшують до 0,5 МПа, і витискується через калібрувальні отвори у вигляді прутків, які охолоджуються і гранулюються у ванні 13. Після сушіння гранули поліетилену пакуються в герметичну тару. Непрореагований етилен очищають в апаратах 14...18 і повертають у процес.

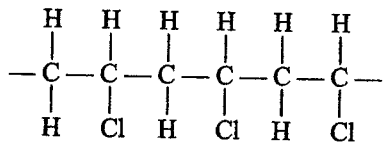
Поліетилен високого тиску відрізняється низькою густиною.

Полімеризація етилену за середнього тиску 3,0–7,0 МПа проводиться за наявності каталізатора ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  та ін.). Етилен розчиняють у бензині, і в момент зіткнення з каталізатором за температури 110–140 °С відбувається полімеризація етилену. Після закінчення реакції полімер відокремлюють від бензину, промивають, сушать і гранулюють.

Полімеризацію етилену за низького тиску — 0,2 МПа, так само як і полімеризацію за середнього тиску, проводять у розчині, наприклад, бензину, за температури у реакторі 60–80 °С й за наявності каталізатора. Як каталізатор використовують суміш триетилалюмінію  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  із чотирихлоридом титану  $\text{TiCl}_4$ . Поліетилен після відділення від бензину промивають спиртом, сушать і гранулюють.

Поліетилен відрізняється високою хімічною стійкістю і хорошими діелектричними властивостями. Він широко застосовується для виготовлення труб, кранів, шестерень, акумуляторних баків, кабельних виробів, деталей радіо-, телевізійних і телеграфних установок, побутового посуду, плівок, синтетичного волокна та ін. Слід зазначити, що поліетилен, одержаний за низького тиску, більш теплостійкий, більш стійкий до дії органічних кислот і розчинників, але менш еластичний і важче переробляється у вироби, ніж поліетилен високого тиску.

**Одержання полівінілхлориду.** Полівінілхлорид — полімер, що складається з елементарних ланок  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ :



звідси формула полівінілхлориду:  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ .

Сировиною для виробництва полівінілхлориду є хлорид вінілу  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , що за звичайних умов є газом.

Полімеризацію хлориду вінілу зазвичай проводять у водній емульсії, що одержується внаслідок змішування з водою за температури  $35-70^\circ\text{C}$  і тиску  $0,5-0,8$  МПа, за наявності емульгатора — желатину й ініціатора — пероксиду бензоїлу. Після завершення полімеризації реакційну масу переводять в апарат для відгонки хлориду вінілу, що непрореагував, який потім очищають і повертають на полімеризацію. Полівінілхлорид, що утворився, відокремлюють від води на центрифугі й сушать.

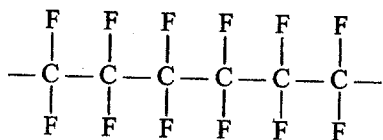
Полівінілхлорид може бути одержаний у вигляді твердої крихкої речовини — вініпласту й у вигляді еластичного матеріалу — пластикату.

Вініпласт одержують з чистої смоли зі стабілізатором (аміни, оксиди металів). Він має високу міцність, добре піддається механічній обробці, добре зварюється, хімічно стійкий. Проте вініпласт розчиняється у нітратній кислоті, в ароматичних і хлорованих вуглеводнях.

Пластикат одержують змішуванням полівінілхлориду з пластифікатором (естери фосфатної і фталевої кислот). Його використовують для футеровки і ущільнення хімічної апаратури, виготовлення заміників шкіри, шлангів, лінолеуму, клейонки, транспортних стрічок, предметів побутового вжитку тощо.

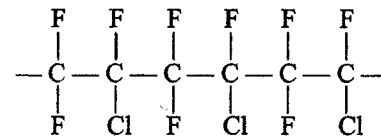
**Одержання фторопластів.** Фторопласти перевершують за хімічною стійкістю всі відомі матеріали, зокрема золото і платину. Фторопласти одержують полімеризацією тетрафториду етилену  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  або трифторхлоретилену  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ .

У першому випадку одержують сполуку:



що називається фторопласт-4, яка має формулу  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ .

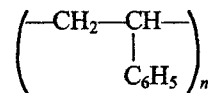
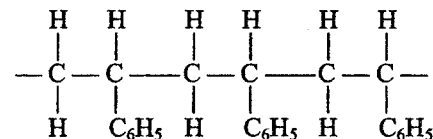
При полімеризації трифторхлоретилену утворюється сполука:



що має формулу  $(-\text{CF}_2\text{CFC1}-)$  і називається фторопластом-3.

Крім високої хімічної стійкості фторопласти мають хороші електроізоляційні властивості, витримують температуру від  $-190$  до  $+200^\circ\text{C}$ . Їх можна короткочасно витримувати за температури  $300-400^\circ\text{C}$ . Вони є цінним матеріалом для виготовлення деталей апаратури, прокладок, листів, плівок, труб, стрижнів та інших виробів, що працюють за підвищеної температури в сильно агресивному середовищі. Проте слід зазначити трудність перероблення фторопластів у вироби.

**Одержання полістиролу.** Полістирол одержують зі стиrolу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  (фенілетилену). У результаті полімеризації одержують сполуку, формула якої:



Полімеризацію проводять лаковим, емульсійним і блоковим методами.

На рис. 12.3 наведена схема безперервної блокової полімеризації.

При цьому одержують так званий блоковий полістирол. Очищений стиrol подається у реактори 2 з мішалками. У цих реакторах розміщені змійовики (на рис. 12.3 не показані), по яких проходить гаряча вода. У реакторах за температури приблизно  $80^\circ\text{C}$  починається полімеризація стиrolу. З реакторів рідка суміш полістиролу і непрореагованого стиrolу надходить у верхню частину полімеризаційної колони 3 для остаточної полімеризації, яка проводиться в атмосфері азоту.

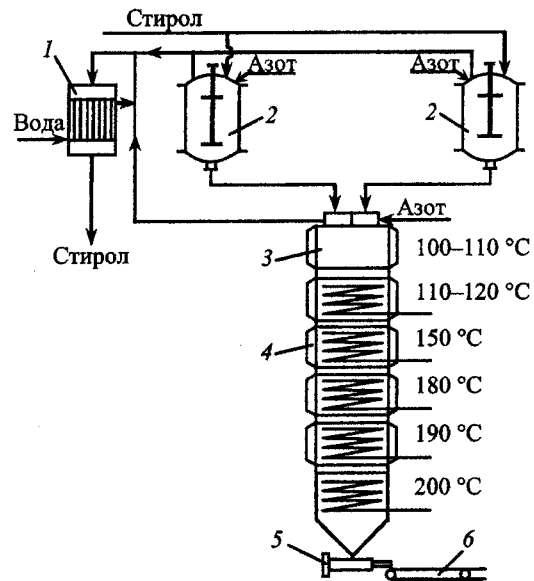


Рис. 12.3. Технологічна схема виробництва блокового полістиролу:

1 — холодильник; 2 — реактори; 3 — полімеризаційна колона; 4 — парова сорочка; 5 — шнек-прес; 6 — рольганг

Полімеризаційна колона складається з шести секцій, причому в кожній секції підтримується строго певна температура від 100 до 200 °С, що досягається обігріванням за допомогою пари, яка подається в парову сорочку 5, й електричним обігріванням частини колони 4. У міру руху стиrolу зверху вниз колони закінчується його полімеризація. При цьому стиrol частково випаровується, його пари надходять у холодильник 1, де він конденсується, і повертається знову в процес.

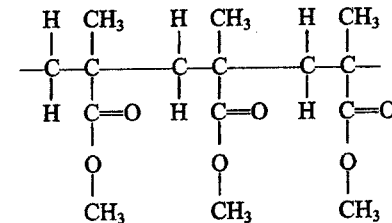
Плавлений полістирол, який відходить з колони, надходить у шнек-прес 6, що обігрівается, звідки у вигляді в'язкого безперервного струменя виходить на охолоджуваній водою або повітрям рольганг 7, тут він твердне і після охолодження передається на перероблення. Реактори і колона полімеризації, виготовляються з алюмінію або емальованої сталі.

За полімеризації полістиролу в емульсії одержують емульсивний полістирол.

Блоковий полістирол широко застосовується в радіотехніці, електроніці й інших галузях як електроізоляційний матеріал. З нього виготовляють деталі машин, облицзовальні плити, плівку, предмети побуту споживання.

Емульсивний полістирол — білий порошок, що використовується не тільки для виготовлення різних виробів, але також для одержання пінопластів.

**Одержання поліакрилатів.** Поліакрилати — продукти полімеризації похідних акрилової кислоти  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ . Найбільшого поширення набув поліметилметакрилат — продукт полімеризації метилового естеру метакрилової кислоти  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ :



Емульсійним, блоковим і лаковим способами одержують полімер  $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-)_n$ .

Поліметилметакрилат набув поширення як матеріал для скління літаків. Він має високу прозорість і тому названий органічним склом. Органічне скло — дуже твердий, добре формований матеріал. Він не піддається дії оливо, бензину, добре піддається механічному обробленню, легко забарвлюється. Органічне скло застосовують для скління літаків, автомобілів, для виготовлення хімічної апаратури, використовують у радіотехніці, для виготовлення побутових виробів. Здатність органічного скла пропускати ультрафіолетові промені зумовила його застосування для скління теплиць.

На основі смол полімеризацій одержують поліпропілен, поліізобутилен, поліформальдегід.

Поліпропілен  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$  має високу механічну міцність,

більш високу температуру розм'якшення, ніж поліетилен.

Він стійкий до дії розчинів кислот, лугів, солей, органічних розчинників. З нього виготовляють труби, ємності, різні деталі, волокна.



ється з води, непрореагованих фенолу і формальдегіду та смоли, що утворилася. Для одержання сухої феноло-формальдегідної смоли в реакторі створюють розрідження й у сорочку реактора подають для обігрівання пару. Одержуваний в апараті 2 конденсат збирають у вакуум-збірник 3. Вироблена смола надходить з реактора у збірник 4, де її охолоджують і потім направляють на склад.

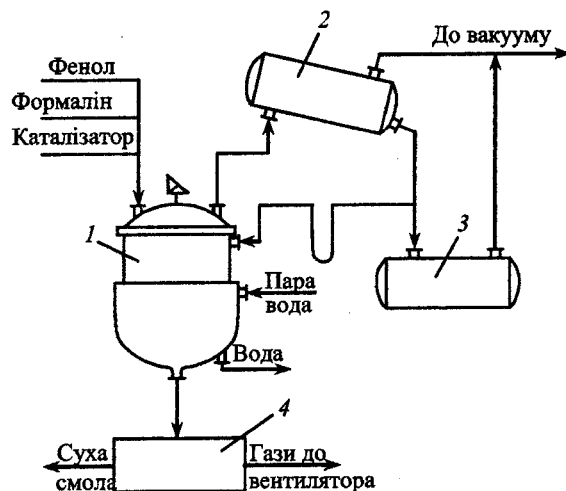


Рис. 12.4. Схема одержання поліконденсаційної смоли:  
1 — реактор; 2 — холодильник-конденсатор;  
3 — вакуум-збірник; 4 — збірник

На рис. 12.4 наведено періодичний процес виробництва феноло-формальдегідної смоли. Сьогодні реалізована безперервна поліконденсація фенолу з формальдегідом, яка здійснена аналогічно безперервному одержанню стиролу.

Феноло-формальдегідні смоли використовують без наповнювачів — литі пластмаси, з наповнювачами порошкоподібних і волокнистих речовин, як зв'язуючих у шаруватих пластиках, у вигляді клеїв і лаків, для виготовлення порошків. Як наповнювачі використовують деревну муку, азбест, тальк, каолін, магnezію та ін. При застосуванні як наповнювача азбесту одержують фаоліт — хімічно стійкий матеріал, що використовується для виготовлення хімічної апаратури. Пластичні маси на основі феноло-формальдегідних смол; мають високу міцність, хімічну стійкість, електроізоля-

ційні властивості. Їх застосовують для виготовлення деталей радіотехнічної апаратури, деталей, що працюють за підвищеної температури і в агресивних середовищах.

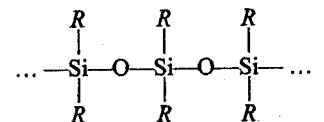
Амінопласти одержують конденсацією карбаміду (сечовини)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  з формальдегідом. Амінопласти терморезистивні, їх використовують з різними наповнювачами для виготовлення предметів широкого споживання, електроізоляційних виробів, будівельно-облицювальних матеріалів.

Естерні смоли одержують поліконденсацією багатоосновних кислот з багатоатомними спиртами. Їх використовують для виготовлення електроізоляційних композицій, лаків і емалей.

Полікарбонати — це поліестери вугільної кислоти. Їх одержують, наприклад, з фосгену  $\text{COCl}_2$  і дифенілолпропану  $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OH}$  у лужному середовищі. Утворений полікарбонат — тверда прозора речовина — застосовується для виготовлення електроізоляційних деталей, радіодеталей, нагрівальних приладів та ін.

Поліепоксидні смоли одержують на основі сполук, що містять епоксидну (оксидну) групу. Їх використовують для одержання деталей і вузлів електричних пристроїв, покриттів, клеїв.

Силіційорганічні сполуки (поліорганосілоксани) є високомолекулярними сполуками, структура ланцюгів яких утворена силіцієм і киснем, при цьому силіцій зв'язаний з органічними радикалами:



де  $\text{R}$  —  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  та ін. Силіційорганічні сполуки одержують рідкими з різною в'язкістю і твердими з макромолекулами лінійної і тривимірної структури. Вони відрізняються різноманітністю властивостей, що пояснюється зміною і різним поєднанням радикалів, що входять до їх складу, а також розмірами одержаних макромолекул.

Силіційорганічні сполуки витримують значне нагрівання — вони можуть тривало використовуватися за температури  $200^\circ\text{C}$  і короткочасно за температури  $500^\circ\text{C}$  і вище. Вони стійкі у воді, мало змінюють в'язкість за зміни температури. Багато з цих сполук мають хороші діелектричні властивості, тобто є надійними ізоляторами. Це зумовило широке застосування їх у різних галузях промис-



ловості як змащувальні оливи, клеї, лакові покриття, прокладки, жаростійкі емалі.

Шаруваті пластики одержують просоченням тканин розчинами синтетичних смол.

Просоченням бавовняної тканини розчином феноло-формальдегідної смоли з подальшим гарячим пресуванням одержують текстоліт, що відрізняється підвищеною водостійкістю і значною міцністю. Його використовують для виготовлення деталей машин.

Ще міцніший, ніж текстоліт, інший шаруватий пластик — скло-текстоліт. Його виготовляють зі скляної тканини, просоченої феноло-формальдегідними, поліепоксидними, силіційорганічними смолами. Цікавими є також склотекстоли, одержані зі скляної тканини, просоченої силіційорганічними сполуками. Цей пластик може витримати високотемпературне навантаження без зміни зовнішньої форми. Склопластики застосовуються в автомобілебудуванні, літакобудуванні, для виготовлення деталей машин, човнів, їх використовують як електроізоляційні матеріали тощо.

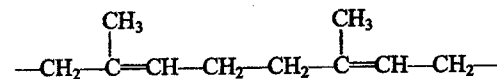
## 12.5. Технологія синтетичного каучуку

Каучук — це еластичні високомолекулярні сполуки, які змінюють форму під впливом зовнішніх сил і набувають початкової форми, якщо дія цих сил усунена. Здатність каучуків змінювати форму пояснюється тим, що макромолекули каучуку перебувають у згорнутому стані, у вигляді спіралей. Розтягуючись, вони значною мірою розпрямляються, а зі зняттям розтягувального навантаження знов мимоволі стискаються.

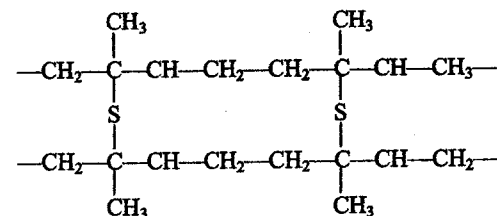
Каучуки відомі давно. Тривалий час не вдавалося використовувати їх чудові властивості — здатність значно подовжуватися за розтягування і скорочуватися при стисненні; еластичність, гнучкість. Це пояснювалося тим, що вироби з каучуку швидко втрачали форму і більшість своїх цінних якостей. Тільки з відкриттям способу вулканізації каучуків, що дав можливість одержувати з каучуку гуму, в якій еластичність і пружність каучуків поєднуються з хорошою механічною міцністю, теплостійкістю й холодостійкістю, ці продукти почали широко використовувати в багатьох областях промисловості.

У чому полягає процес вулканізації? Молекули каучуку — спіралі, здатні розширюватися і стискатися під дією зовнішніх зусиль.

Водночас сила взаємодії між окремими полімерними ланцюгами каучуку незначна й молекули мають здатність відштовхуватися одна щодо одної, особливо під час нагрівання. Завдання вулканізації полягає в тому, щоб скріплити молекули і тим самим усунути їх рухливість. Вулканізувальним агентом є сірка. Вона сполучає ланцюги макромолекул каучуку, утворюючи між ними «містки». Наприклад, за вулканізації каучуку, макромолекули якого мають лінійну структуру:



утворюються макромолекули сітчастої структури з «містками» сірки між макромолекулами:



Вулканізований каучук, поєднаний з наповнювачами, наприклад сажею, називається гумою; вона має механічну міцність, стійкість до нагрівання, дії розчинників та інших реагентів.

Гума широко використовується для виготовлення автомобільних і авіаційних шин, приводних пасів, транспортерних стрічок, гнучких шлангів, деталей машин, електроізоляційних матеріалів, гумових тканин, взуття, предметів санітарії і гігієни тощо.

Каучуки ділять на натуральні і синтетичні.

Виробництво натурального каучуку не задовольняло потреби промисловості, що розвивалася, особливо транспорту, електротехніки, а пізніше і авіації. Зростаючий попит на каучук і залежність багатьох держав від країн, що привозять натуральний каучук, поставили перед ученими всього світу завдання одержання синтетичного каучуку (СК). Тривалий час спроби учених синтезувати каучук були безуспішними.

Справжньою батьківщиною синтетичних каучуків був Радянський Союз, де у 1928 р. академік С. В. Лебедев одержав полімериза-

цією бутадієну (дивінілу) бутадієновий каучук. У 1932 р. був здійснений пуск заводу синтетичного каучуку, що працював за методом С. В. Лебедева.

Так, синтетичний бутадієновий каучук (СКБ), одержують полімеризацією бутадієну. Бутадієн  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  на початку розвитку виробництва каучуку одержували з етилового спирту, який виробляли з харчових продуктів — зерна, картоплі та ін. Сьогодні етиловий спирт синтезують з етилену.

Викликає значний інтерес виробництво бутадієну дегідруванням бутану, який, як і етилен, містять продукти перероблення нафти та природного газу. Таким чином, основною сировиною для одержання СКБ є нафта і природні гази.

Бутадієновий каучук одержують в автоклаві періодичної дії (рис. 12.5), закритому кришкою 3, в який через штуцер 2 завантажують рідкий або газоподібний бутадієн. Полімеризація відбувається у масі за температури 30–40 °С і тиску 9–10 Па за наявності каталізатора — стрижнів металевого натрію. У сорочку автоклава на початку процесу подають пару для прискорення полімеризації, а потім воду для відведення тепла, що виділяється за реакцією. Після закінчення полімеризації тиск в автоклаві знижують.

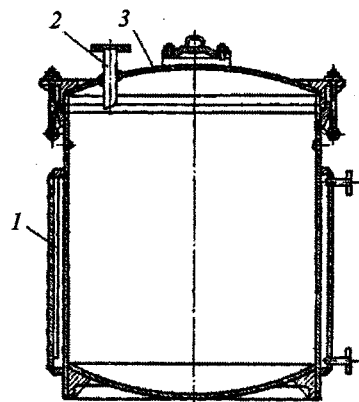


Рис. 12.5. Автоклав:  
1 — сорочка; 2 — штуцер; 3 — кришка

При цьому відділяються бутадієн, що непрореагував, та інші газоподібні продукти. Каучук у вигляді блока вивантажують з апарата в атмосфері азоту.

Гума, виготовлена з бутадієнового каучуку, поступає за міцністю й еластичністю гуми, одержаній з натурального каучуку. Каучуки використовують для виготовлення автомобільних шин, взуття, гумотканних виробів та ін.

Бутадієнстирольний каучук (СКС, Буна-S та ін.) одержують сумісною полімеризацією бутадієну зі стиолом.

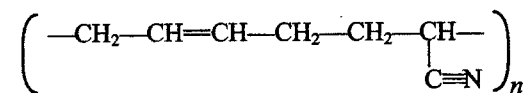
Каучук складається з макромолекул:



Полімеризацію здійснюють емульсивним методом за температури від 5 до 50 °С. Спочатку бутадієн і стирол змішують з водою і емульгатором (каніфольне мило та ін.) і проводять попереднє емульгування. Емульсія разом з розчином ініціатора (гідропероксид ізопропілбензолу) проходить послідовно через батарею полімеризаторів, що складається з 12 апаратів. Полімеризатор — сталевий апарат об'ємом 12–20 м<sup>3</sup> з мішалками, футерований зсередини. За час проходження емульсії батареєю полімеризаторів приблизно 60 % вихідних мономерів перетворюється на полімери. Таким чином одержують латекс, з якого відокремлюють мономери, що непрореагували, й інші домішки. Потім до латексу додають коагулянти (поварену сіль NaCl або хлорид кальцію CaCl<sub>2</sub>, сульфатну кислоту H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або оцтову кислоту CH<sub>3</sub>COOH), за наявності яких каучук згущується — коагулює. Його відокремлюють з розчину, промивають, сушать, формують у вигляді стрічок і згортають у рулони. Щоб каучук не склеювався в рулоні, стрічки каучуку припудрюють тальком.

Бутадієнстирольний каучук застосовують для виготовлення шин, транспортних стрічок. Деякі сорти СКС за морозостійкістю близькі до натурального каучуку, тому їх використовують для одержання морозостійких гумових виробів.

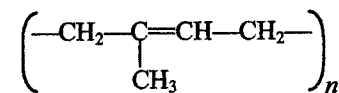
Бутадієнніتریльний каучук (СКН, Буна-N) — сополімери бутадієну й нитрилу акрилової кислоти (CH<sub>2</sub>=CHCN), що мають формулу:



Сополімеризація здійснюється у водній емульсії.

Ці каучуки відрізняються високою масло- та бензостійкістю. Їх використовують для виготовлення бензо- й маслостійких рукавів, прокладок і інших виробів, необхідних у нафтовій, авіаційній та інших галузях промисловості.

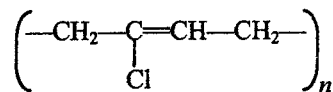
Каучук ізопреновий (СКІ): одержують полімеризацією ізопрену:



за температури 30–40 °С за наявності каталізатора (літію або комплексних металоорганічних сполук).

За своєю структурою синтетичний ізопреновий каучук близький до натурального, тому за багатьма властивостями він наближається до натурального.

Хлоропреновий каучук є полімер хлоропрену:



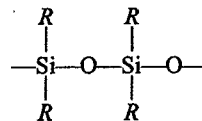
Хлоропрен одержують з вінілацетилену.

Полімеризацію хлоропрену здійснюють переважно емульсивним методом за температури приблизно 40 °С. Як емульгатор використовують каніфольне мило та ін.

Хлоропреновий каучук негорючий, стійкий до дії хімічних реагентів та олив. Він має підвищену тепло- і світлостійкість. Недоліком хлоропренового каучуку є знижена морозостійкість.

Хлоропреновий каучук не вулканізується сіркою, й тому для перетворення його в гуму, тобто одержання макромолекул сітчастої структури, використовують оксиди цинку, ртуті й інших металів. Цей каучук застосовують у кабельній промисловості як антикорозійне покриття, для виготовлення клеїв.

Макромолекули силіційорганічних каучуків (силоксанових) складаються з характерних для силіційорганічних полімерів ланцюжків:



Відмітною особливістю силіційорганічних каучуків є висока термостійкість та еластичність. Силіційорганічні каучуки не змінюють своїх властивостей в інтервалі температур від -60 до +300 °С, водостійкі, мають електроізоляційні властивості, не розчиняються в маслі, бензині й інших розчинниках.

Силіційорганічні каучуки використовують для виготовлення жаротривких прокладок, клапанів, мембран, як електроізолятори та інших виробів, що працюють в умовах високих і низьких температур.

Фторкаучуки одержують з фторпохідних етилену. Майже не застосування знайшли каучуки, що одержуються селективною трифторхлоретилену  $\text{CF}_2 = \text{CFC1}$  з вінілдіфторидом.

Фторкаучуки відрізняються високою термо- та хімічною стійкістю, механічною міцністю. У зв'язку з високою вартістю фторкаучуки виробляють в обмеженій кількості.

Синтетичні латекси зазвичай містять 20–33 % каучуку. Їх використовують для просочення шинного корду, ряду технічних виробів, просочення і покриття паперу, у шкіряному виробництві тощо.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов* / под ред. В.И. Ксензенко. — М. : Химия, 2001. — 328 с.
2. *Бесков В.С.* Общая химическая технология / В.С. Бесков, И.П. Мухленко, А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина. — М. : Химия, 1999. — 472 с.
3. *Основы химической технологии* / И.П. Мухленов, А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина. — М. : Высш. шк., 1991. — 463 с.
4. *Кутепов А.М.* Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. — М. : Высш. шк., 1990. — 520 с.
5. *Тимофеев В.С.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев и др. — Химия, 1992. — 432 с.
6. *Яворський В.Т.* Загальна хімічна технологія : підруч. / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. — Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2005. — 552 с.
7. *Общая химическая технология : учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности хим.-технол. профиля* / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. — М. : ИКЦ Академкнига, 2004. — 528 с.
8. *Общая химическая технология* / под ред. А.Г. Амелина. — М. : Химия, 1977. — 400 с.
9. *Общая химическая технология* / [Мухленов И.П., Авербах А.Я., Тумаркина Е.С. и др.]: в 2 ч. — М. : Высш. шк., 1984. — 510 с.
10. *Соколов Р.С.* Химическая технология. Т. 1, 2 / Р.С. Соколов. — М. : Гуманитар. издат. центр «Владос», 2003. — 816 с.
11. *Царева З.М.* Теоретические основы химической технологии / З.М. Царева, Е.И. Орлова. — К. : Вища шк., 1986. — 224 с.
12. *Бретшнайдер С.* Общие основы химической технологии / С. Бретшнайдер. — Л. : Химия, 1977. — 503 с.

13. *Брайнес Я.М.* Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. / Я.М. Брайнес. — М. : Химия, 1976. — 232 с.

14. *Технология связанного азота* / под ред. В.И. Атрощенко. — К. : Вища шк., 1985. — 327 с.

15. *Позин М.Е.* Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. — Л. : Химия, 1993. — 352 с.

16. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. — М. : Химия, 1988. — 582 с.

17. *Родионов А.Н.* Техника защиты окружающей среды / А.Н. Родионов, Н.С. Клушин, Н.С. Торочешников. — М. : Химия, 1989. — 512 с.

18. *Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн.* / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др. ; под ред. Т.Г. Ахметова. — М. : Высш. шк., 2002. — 1034 с.

19. *Технология синтетического метанола* / под ред. М.М. Караваева. — М. : Химия, 1984. — 240 с.

20. *Амелин А.Г.* Технология серной кислоты / А.Г. Амелин. — М. : Химия, 1983. — 360 с.

21. *Тарасова Н.В.* Хімічний комплекс України: тенденції, проблеми, перспективи розвитку / Н.В. Тарасова. — К. : Наук. світ, 2001. — 253 с.

22. *Плазмохимическая переработка угля* / М.Ф. Жуков, Р.А. Калининко, А.А. Левицкий, Л.С. Полак. — М. : Наука, 1990. — 200 с.

23. *Справочник сернокислотчика* / под ред. проф. К.М. Малина. — М. : Химия, 1971. — 744 с.

24. *Харлампович Г.Д.* Технология коксохимического производства : учеб. для вузов [для студ. спец. ХТТ и УМ] / Г.Д. Харлампович, А.А. Кауфман. — М. : Metallurgia, 1995. — 384 с.

25. *Расчеты химико-технологических процессов* / под ред. И.П. Мухленова. — Л. : Химия, 1982. — 248 с.

26. *Иванов С.В.* Загальна хімічна технологія : навч.-метод. посіб. [для студ. напряму 0916 «Хімічна технологія та інженерія»] / С.В. Иванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К. : НАУ, 2004. — 144 с.

27. *Загальна хімічна технологія. Завдання для самостійної та індивідуальної роботи студентів напряму 0916 «Хімічна технологія та інженерія»* / С.В. Иванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К. : НАУ, 2004. — 40 с.

28. *Загальна хімічна технологія : метод. рекомендації для виконання домашніх і курсових робіт / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К. : НАУ, 2005. — 60 с.*

29. *Загальна хімічна технологія : роздавальний матеріал для аудиторної і самостійної роботи / [уклад. С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук, Н.О. Шаркіна]. — К. : НАУ, 2006. — 96 с.*

30. *Расчеты по технологии неорганических веществ / под ред. М.Е. Позина. — М. : Химия, 1977. — 495 с.*

31. *Іванов С.В. Загальна хімічна технологія : навч.-метод. комплекс / С.В. Іванов, П.С. Борсук, Н.М. Манчук. — К. : НАУ, 2008. — 288 с.*

32. *Братичак М.М. Технологія нафти та газу / М.М. Братичак. — Л. : Львівська політехніка, 2002. — 179 с.*

33. *Сухий М.П. Енерготехнологія хіміко-технологічних процесів / М.П. Сухий, О.О. Карпенко. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. — 202 с.*

34. *Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. — М. : Химия Колосс, 2004. — 454 с.*

35. *Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. — М.: Изд. центр «Академия»; Нижний Новгород. 2003. — 367 с.*

36. *Братичак М.М. Хімія і технологія полімерів / М.М. Братичак, Ю.П. Гетьманчук. — Л. : Бескид Біт. 2006. — 496 с.*

*Навчальний посібник*

ІВАНОВ Сергій Віталійович  
МАНЧУК Неллі Максимівна  
БОРСУК Павло Сергійович

## **ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: ПРОМИСЛОВІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ**

*Навчальний посібник*

Редактор *Н.П. Мельник*  
Технічний редактор *А.І. Лавринович*  
Коректор *Л.М. Романова*  
Комп'ютерна верстка *О.М. Іваненко*