

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

	ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	H ¹ ВОДОРОД 1,008				
2	II	Li ³ ЛИТИЙ 6,94	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ 9,013	B ⁵ БОР 10,82	C ⁶ УГЛЕРОД 12,011	N ⁷ АЗОТ 14,007
3	III	Na ¹¹ НАТРИЙ 22,99	Mg ¹² МАГНИЙ 24,32	Al ¹³ АЛЮМИНИЙ 26,98	Si ¹⁴ КРЕМНИЙ 28,09	P ¹⁵ ФОСФОР 30,975
4	IV	K ¹⁹ КАЛИЙ 39,10	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc ²¹ СКАНДИЙ 44,96	Ti ²² ТИТАН 47,90	V ²³ ВАНАДИЙ 50,95
	V	Cu ²⁹ МЕДЬ 63,55	Zn ³⁰ ЦИНК 65,37	Ga ³¹ ГАЛЛИЙ 69,72	Ge ³² ГЕРМАНИЙ 72,60	As ³³ МЫШЬЯК 74,92
5	VI	Rb ³⁷ РУБИДИЙ 85,47	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ 87,62	Y ³⁹ ИТТРИЙ 88,91	Zr ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb ⁴¹ НИОБИЙ 92,91
	VII	Ag ⁴⁷ СЕРЕБРО 107,87	Cd ⁴⁸ КАДМИЙ 112,40	In ⁴⁹ ИНДИЙ 114,82	Sn ⁵⁰ ОЛОВО 118,70	Sb ⁵¹ СУРЬМА 121,75
6	VIII	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ 132,91	Ba ⁵⁶ БАРИЙ 137,34	La [*] ЛАНТАН 138,91	Hf [*] ГАФНИЙ 178,50	Ta [*] ТАНТАЛ 180,95
	IX	Au ⁷⁹ ЗОЛОТО 197,00	Hg ⁸⁰ РТУТЬ 200,60	Tl ⁸¹ ТАЛЛИЙ 204,37	Pb ⁸² СВИНЕЦ 207,19	Bi ⁸³ ВИСМУТ 209,00
7	X	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ [226,05]	Ac ^{**} АКТИНИЙ [227]	Ku [*] КУРЧАТОВИЙ [270]	105
* Л А Н Т А Н						
58	59	60	61	62	63	64
Ce ЦЕРИЙ 140,12	Pr ПРАЙДИЙ 140,91	Nd НЕОДИМ 144,24	Pm ПРОМЕТИЙ [145]	Sm САМАРИЙ 150,35	Eu ЕВРОПИЙ 152,0	Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25
** А К Т И						
90	91	92	93	94	95	96
Th ТОРИЙ 232,04	Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	U УРАН 238,03	Np НЕПТУНИЙ [237]	Pu ПЛУТОНИЙ [242]	Am АМЕРИЦИЙ [243]	Cm КЮРИЙ [247]

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

ЭЛЕМЕНТЫ			ЭЛЕКТРОННЫЕ СЛОИ					
VI		VII		VIII		0		
		(H)				He ² ГЕЛИЙ		
8 O КИСЛОРОД 16,0000		9 F ФТОР 19,00				Ne ¹⁰ НЕОН 20,183		
16 S СЕРА 32,066		17 Cl ХЛОР 35,45				Ar ¹⁸ АРГОН 39,95		
Cr ²⁴ ХРОМ 52,00		Mn ²⁵ МАРГАНЕЦ 54,94		Fe ²⁶ ЖЕЛЕЗО 55,85		Co ²⁷ КОБАЛЬТ 58,94		Ni ²⁸ НИКЕЛЬ 58,71
Se ³⁴ СЕЛЕН 78,96		Br ³⁵ БРОМ 79,90				Kr ³⁶ КРИПТОН 83,80		
Mo ⁴² МОЛИБДЕН 95,94		Tc ⁴³ ТЕХНЕЦИЙ [99]		Ru ⁴⁴ РУТЕНИЙ 101,1		Rh ⁴⁵ РОДИЙ 102,91		Pd ⁴⁶ ПАЛЛАДИЙ 106,4
Te ⁵² ТЕЛЛУР 127,60		I ⁵³ ИОД 126,91				Xe ⁵⁴ КСЕНОН 131,3		
W ⁷⁴ ВОЛЬФРАМ 183,85		Re ⁷⁵ РЕНИЙ 186,22		Os ⁷⁶ ОСМИЙ 190,2		Ir ⁷⁷ ИРИДИЙ 192,2		Pt ⁷⁸ ПЛАТИНА 195,09
Po ⁸⁴ ПОЛОНИЙ [210]		At ⁸⁵ АСТАТ [210]				Rn ⁸⁶ РАДОН [222]		

О И Д Ы 58-71

65 Tb ТЕРБИЙ 158,93	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tu ТУЛИЙ 168,94	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97	P O N M L K
---------------------------	------------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	-----------------------------	----------------------------	-------------

Н О И Д Ы 90-103

97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [249]	99 Es ЭЙНШТЕЙННИЙ [253]	100 Fm ФЕРМИЙ [253]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	102 No НОБЕЛИЙ [254]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [257]	O P O N M K
---------------------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------	-------------

ОБЩАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

	РЯДЫ	Г Р У П П Ы													
		I	II	III	IV	V									
1	I	H ¹ ВОДОРОД 1,008													
2	II	Li ³ ЛИТИЙ 6,94	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ 9,013	B ⁵ БОР 10,82	C ⁶ УГЛЕРОД 12,011	N ⁷ АЗОТ 14,007									
3	III	Na ¹¹ НАТРИЙ 22,99	Mg ¹² МАГНИЙ 24,32	Al ¹³ АЛЮМИНИЙ 26,98	Si ¹⁴ КРЕМНИЙ 28,09	P ¹⁵ ФОСФОР 30,975									
4	IV	K ¹⁹ КАЛИЙ 39,10	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc ²¹ СКАНДИЙ 44,96	Ti ²² ТИТАН 47,90	V ²³ ВАНАДИЙ 50,95									
	V	Cu ²⁹ МЕДЬ 63,55	Zn ³⁰ ЦИНК 65,37	Ga ³¹ ГАЛЛИЙ 69,72	Ge ³² ГЕРМАНИЙ 72,60	As ³³ МЫШЬЯК 74,92									
5	VI	Rb ³⁷ РУБИДИЙ 85,47	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ 87,62	Y ³⁹ ИТТРИЙ 88,91	Zr ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb ⁴¹ НИОБИЙ 92,91									
	VII	Ag ⁴⁷ СЕРЕБРО 107,87	Cd ⁴⁸ КАДМИЙ 112,40	In ⁴⁹ ИНДИЙ 114,82	Sn ⁵⁰ ОЛОВО 118,70	Sb ⁵¹ СУРЬМА 121,75									
6	VIII	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ 132,91	Ba ⁵⁶ БАРИЙ 137,34	La [*] ЛАНТАН 138,91	Hf ⁷² ГАФНИЙ 178,50	Ta ⁷³ ТАНТАЛ 180,95									
	IX	Au ⁷⁹ ЗОЛОТО 197,00	Hg ⁸⁰ РУТУТЬ 200,60	Tl ⁸¹ ТАЛЛИЙ 204,37	Pb ⁸² СВИНЕЦ 207,19	Bi ⁸³ ВИСМУТ 209,00									
7	X	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ [226,05]	Ac ^{**} АКТИНИЙ [227]	Ku ¹⁰⁴ КУРЧАТОВИЙ [270]	105									
* Л А Н Т А Н															
58	2	Ce ⁵⁸ ЦЕРИЙ 140,12	2	Pr ⁵⁹ ПРАЗЕОДИМ 140,91	2	Nd ⁶⁰ НЕОДИМ 144,24	2	Pm ⁶¹ ПРОМЕТИЙ [145]	2	Sm ⁶² САМАРИЙ 150,35	2	Eu ⁶³ ЕВРОПИЙ 152,0	2	Gd ⁶⁴ ГАДОЛИНИЙ 157,25	2
** А К Т И															
90	2	Th ⁹⁰ ТОРИЙ 232,04	2	Pa ⁹¹ ПРОТАКТИНИЙ [231]	2	U ⁹² УРАН 238,03	2	Np ⁹³ НЕПТУНИЙ [237]	2	Pu ⁹⁴ ПЛУТОНИЙ [242]	2	Am ⁹⁵ АМЕРИЦИЙ [243]	2	Cm ⁹⁶ КЮРИЙ [247]	2

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

VI		VII		VIII				0		ЭЛЕКТРОННЫЕ СЛОИ	
		(H)						He ² ГЕЛИЙ 4,003		2 K	
8 O КИСЛОРОД 16,0000		9 F ФТОР 19,00						Ne ¹⁰ НЕОН 20,183		8 2 L K	
16 S СЕРА 32,066		17 Cl ХЛОР 35,45						Ar ¹⁸ АРГОН 39,95		8 8 2 M L K	
Cr ²⁴ ХРОМ 52,00		Mn ²⁵ МАРГАНЕЦ 54,94		Fe ²⁶ ЖЕЛЕЗО 55,85		Co ²⁷ КОБАЛЬТ 58,94		Ni ²⁸ НИКЕЛЬ 58,71		N M L K	
34 Se СЕЛЕН 78,96		35 Br БРОМ 79,90						Kr ³⁶ КРИПТОН 83,80		8 18 8 2 N M L K	
42 Mo МОЛИБДЕН 95,94		43 Tc ТЕХНЕЦИЙ [99]		44 Ru РУТЕНИЙ 101,1		45 Rh РОДИЙ 102,91		46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4		O N M L K	
52 Te ТЕЛЛУР 127,60		53 I ИОД 126,91						Xe ⁵⁴ КСЕНОН 131,3		8 18 18 8 2 O N M L K	
74 W ВОЛЬФРАМ 183,85		75 Re РЕНИЙ 186,22		76 Os ОСМИЙ 190,2		77 Ir ИРИДИЙ 192,2		78 Pt ПЛАТИНА 195,09		P O N M L K	
84 Po ПОЛОНИЙ [210]		85 At АСТАТ [210]						86 Rn РАДОН [222]		8 18 32 18 8 2 P O N M L K	
										O P O N M L K	

О И Д Ы 58-71

Tb ⁶⁵ ТЕРБИЙ 158,93	Dy ⁶⁶ ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho ⁶⁷ ГОЛЬМИЙ 164,93	Er ⁶⁸ ЭРБИЙ 167,26	Tu ⁶⁹ ТУЛИЙ 168,94	Yb ⁷⁰ ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu ⁷¹ ЛЮТЕЦИЙ 174,97	P O N M L K
---	--	--	--	--	---	--	-------------

Н О И Д Ы 90-103

Bk ⁹⁷ БЕРКЛИЙ [247]	Cf ⁹⁸ КАЛИФОРНИЙ [249]	Es ⁹⁹ ЭЙНШТЕЙНИЙ [253]	Fm ¹⁰⁰ ФЕРМИЙ [253]	Md ¹⁰¹ МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	No ¹⁰² НОБЕЛИЙ [254]	Lr ¹⁰³ ЛОУРЕНСИЙ [257]	O P O N M K
---	--	--	---	---	--	--	-------------

И. П. МУХЛЕНОВ, Д. А. КУЗНЕЦОВ, А. Я. АВЕРБУХ,
Е. С. ТУМАРКИНА, И. Э. ФУРМЕР

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Под редакцией докт. техн. наук, проф.
И. П. Мухленова

Второе издание,
переработанное и дополненное

Допущено
Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебника для студентов
химико-технологических специальностей вузов

на, а в техн...
производств, так как типичные...
няются во многих отраслях химической...
выпуска специалистов с широким технологическим...
в изучении многих химических производств. Важно, чтобы бу...
знал основные закономерности химической технологии, наиболее типовые хими-
ческие процессы и соответствующие им реакционные аппараты. Взаимосвязь про-
цессов и комплектование аппаратов в технологические схемы можно изучать на
сравнительно небольшом количестве производств, но имеющих наибольшее на-
роднохозяйственное значение или комбинируемых с узкой специальностью буду-
щего специалиста.

В первой части курса даны общие основы химической технологии: описано
значение и развитие химической промышленности, сырьевые и энергетические
проблемы, основные закономерности технологии, наиболее важные типы химиче-

6П7.1
0-28
УДК 66

Общая химическая технология. Под ред. И. П. Мухленова. Изд. 2, переработ. и доп. Учебник для химико-технологических специальностей вузов. М., «Высшая школа», 1970.

600 с илл. 227.

Перед загл. авт.: И. П. Мухленов, Д. А. Кузнецов, А. Я. Авербух [и др.]

В книге изложены и обобщены основные закономерности химической технологии применительно к гомогенным, гетерогенным, высокотемпературным, каталитическим и электрохимическим процессам химической технологии; дано описание основных типов реакторов, приведены формулы и графики для расчета химико-технологических процессов и аппаратов; описаны отдельные типовые и наиболее важные в народнохозяйственном отношении химические производства.

3—14—2

6П7.1

345—69

Рецензент доц. В. А. Несмелов (кафедра общей химической технологии Казанского химико-технологического института).

Мухленов Иван Петрович, Кузнецов Дмитрий Афанасьевич,
Авербух Анатолий Яковлевич, Тумаркина Евгения Семеновна,
Фурмер Изабелла Эммануиловна

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Редактор Т. П. Федорова
Технический редактор Е. П. Неселева

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие химической промышленности идет по пути увеличения масштабов производства химических продуктов и усиления технического оснащения существующих производств, возникновения новых технологических процессов и всестороннего комбинирования химических производств.

Современные химические заводы, как правило, представляют собой сложные комбинаты химических производств, объединенных для комплексного использования сырья при получении различных полупродуктов, которые необходимы для выпуска товарного продукта. Нередко комбинируются также производства по общности основных процессов и применяемых аппаратов.

С развитием химической технологии наряду с быстрым ростом числа химических производств происходит все возрастающая их типизация, т. е. в различных производствах усиливается применение аналогичных технологических приемов, аппаратов и способов осуществления процессов.

Для управления комбинированным производством, обобщения технологического опыта различных производств и перенесения наиболее рациональных технологических приемов и способов из одних производств в другие необходимо выпускать специалистов, имеющих широкий технический кругозор, глубоко открытых общие закономерности физических процессов и они выделились в самостоятельную науку, названную «Процессы и аппараты химической технологии», которая включает гидродинамические, тепловые, диффузионные, холодильные и механические процессы и аппараты.

Теоретические основы химической технологии развиваются соответственно развитию химических производств.

В начале своего существования химическая технология рассматривала во взаимосвязи все процессы, охватываемые химическими производствами, как химические, так и физические. При дальнейшем развитии науки были прежде всего открыты общие закономерности физических процессов и они выделились в самостоятельную науку, названную «Процессы и аппараты химической технологии», которая включает гидродинамические, тепловые, диффузионные, холодильные и механические процессы и аппараты.

Изучение химических процессов и основных реакционных аппаратов, по-прежнему, является основной задачей курса химической технологии.

Однако число химических производств неуклонно возрастает. Ныне химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов, изготовление производства которых в одном учебном курсе невозможно. С другой стороны, успехи науки и техники уже позволяют установить общие закономерности для многих производств, так как типичные химические методы, приемы и аппараты применяются во многих отраслях химической промышленности. Следовательно, для выпуска специалистов с широким технологическим кругозором нет надобности в изучении многих химических производств. Важно, чтобы будущий специалист знал основные закономерности химической технологии, наиболее типовые химические процессы и соответствующие им реакционные аппараты. Взаимосвязь процессов и комплектование аппаратов в технологические схемы можно изучить на сравнительно небольшом количестве производств, но имеющих наибольшее народнохозяйственное значение или комбинируемых с узкой специальностью будущего специалиста.

В первой части курса даны общие основы химической технологии: описано значение и развитие химической промышленности, сырьевые и энергетические проблемы, основные закономерности технологии, наиболее важные типы химиче-

ских процессов и аппаратов, применяемых в различных отраслях химической промышленности (гомогенные и гетерогенные, высокотемпературные, каталитические процессы и соответствующие аппараты).

Конкретное применение общих принципов, закономерностей и методов, изложенных в первой части, изучается на примерах производств, имеющих наибольшее народнохозяйственное значение, которые описаны во II части учебника.

Задача курса химической технологии — изучение общих закономерностей химико-технологических процессов и применение их к конкретным производствам.

Главы I, IV, IX написаны И. П. Мухленовым; главы II, VII и VIII — И. П. Мухленовым и Е. С. Тумаркиной; главы III, XIV, XVI — И. Э. Фурмер; главы V, XVII, XVIII — А. Я. Авербухом; главы VI, XII, XIII — Е. С. Тумаркиной и главы X, XI, XV — Д. А. Кузнецовым.

Во втором издании учебника расширены «Основы химической технологии» и уменьшено количество описываемых отдельных производств. Особенно усилена расчетная часть курса; во всех главах приведены уравнения и графики, необходимые для расчета химико-технологических процессов и реакторов, включен раздел «Проектирование и моделирование», даны последовательные элементы расчета аппаратов.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы и замечания чл.-корр. АН СССР В. В. Кафарову, проф. А. Ф. Николаеву, А. А. Ротиняну, М. М. Сычеву, старшим научным сотрудникам Л. Д. Кузнецову и В. Е. Сороко и будут благодарны за все отзывы, предложения и замечания, которые поступят от читателей книги.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технология — наука, изучающая способы и процессы переработки продуктов природы (сырья) в предметы потребления и средства производства.

Способ переработки — это совокупность всех операций, которые проходит сырье до получения из него продукта. Способ переработки называют в технологии способом производства * данного продукта. Способ производства излагается как последовательное описание операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Такое описание называют *технологической схемой*. Технологическая схема описывается в тексте или последовательным схематическим изображением связанных между собой машин и аппаратов, или же последовательным условным обозначением связанных между собой операций. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах (машинах); она представляет собой сочетание различных технологических процессов. В каждом аппарате может протекать один или совокупность процессов. В химических аппаратах-реакторах, как правило, одновременно протекают гидравлические, тепловые, диффузионные и химические процессы.

Технология делится на механическую и химическую.

В механической технологии рассматривают процессы, в которых изменяется форма или внешний вид и физические свойства материала, а в химической — процессы коренного изменения состава, свойств и внутреннего строения вещества. Это деление в значительной степени условно, так как при изменении вида материала часто

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

изменяются и его состав и химические свойства. Так, например, литейное производство относится к механической технологии, но при литье металлов происходят и химические реакции. Химические процессы в свою очередь во всех производствах сопровождаются механическими.

На химических предприятиях из природного сырья вырабатывают в основном средства производства: кислоты, щелочи, соли, синтетический каучук, пластмассы и др. Так, поваренная соль является природным сырьем в производстве соды, но сода в основном применяется не как предмет потребления, а как средство производства, например, при получении алюминия из бокситов или в производстве едкого натра.

ЗНАЧЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

1. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химическая промышленность дает народному хозяйству тысячи продуктов, без которых была бы невозможна жизнь современного общества. Рассмотрим значение химических производств на отдельных примерах.

Химическая переработка ископаемого топлива, т. е. каменного угля, нефти, природного газа, торфа и сланца, позволяет получать такие важнейшие продукты, как кокс, моторные топлива, смазочные масла, горючие газы и большое количество органических веществ. Без кокса невозможна современная металлургия, а следовательно, и все зависящие от нее отрасли хозяйства, в том числе машиностроение. Без бензина, лигроина и других моторных топлив была бы невозможна работа авиационного и автомобильного транспорта. Велико значение горючих газов в быту и промышленности как беззольного и бездымного топлива. На базе органических веществ, полученных при переработке природных газов, нефти, угля, торфа и сланца, производятся красители, лаки, лекарственные препараты, спирты, взрывчатые вещества и другие продукты, потребляемые в самых различных производствах и в быту. Особенно большое значение имеют получаемые из продуктов переработки топлива высокомолекулярные синтетические материалы — смолы, используемые для производства пластических масс, синтетических волокон и каучуков.

Большое значение имеют и другие химические продукты. Из угля (или природных газов), воды и воздуха на химических заводах получают аммиак и азотную кислоту, а из них производят минеральные удобрения, различные синтетические вещества и другие материалы.

Серная кислота, получаемая из природных минералов — серного колчедана или серы, применяется во многих производствах. При помощи ее не растворимые в воде минералы — апатит или фосфорит перерабатывают в суперфосфат или другие фосфорные удобрения. Производство цветных металлов и машиностроение, текстильная, кожевенная и пищевая промышленности потребляют серную кислоту или ее соли. На транспорте применяются сернокислотные (свинцовые) аккумуляторы.

Из поваренной соли получают соляную кислоту, соду, едкий натр и хлор, которые, в свою очередь, применяются в производстве алюминия, стекла, мыла, бумаги, хлопчатобумажных и шерстяных тканей, пластических масс, искусственного волокна и т. п.

Большое количество ценных продуктов получают при химической переработке дерева, в том числе шелк и штапель, бумагу, пластические массы, бездымный порох, активный уголь, уксусную кислоту, метиловый и этиловый спирты, скипидар, канифоль, асфальт и др.

Химическими способами производятся радиоактивные вещества для получения атомной энергии.

Громадное значение имеет химизация народного хозяйства. Химизацией называется внедрение химических методов, процессов и материалов в народное хозяйство.

Широкое внедрение химических методов в различные отрасли промышленности позволяет более рационально вести производство, работать без отходов, используя все составные части исходного сырья. Химизация производства является важным направлением технического прогресса во многих отраслях промышленности, в том числе и в металлообработке.

Большое количество химических продуктов используется в качестве средств производства в сельском хозяйстве. Современное интенсивное сельское хозяйство невозможно без применения минеральных удобрений. Химическая промышленность дает также ядохимикаты для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также гербициды — вещества для уничтожения сорняков.

2. РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

Мощная химическая промышленность СССР, занимающая по объему продукции второе место после США, создана в основном за годы Советской власти. Химическая промышленность царской России была весьма отсталой как по выпуску продукции, так и в техническом отношении. В 1913 г. в России вырабатывалось, например, серной кислоты в 14 раз меньше, чем в США, и в 10 раз меньше, чем в Германии. Производство суперфосфата составляло всего 2,5% от производства в США и 3,5% от выработки в Германии. Несколько маломощных анилиноокрасочных заводов, существовавших в то время, работали на полупродуктах, закупленных у зарубежных фирм, строивших эти заводы. Большая часть сырья для химических заводов ввозилась из-за границы. Помимо того, импортировались готовые химические продукты, так как многие отрасли химической промышленности в России совершенно отсутствовали. Производство синтетических высокомолекулярных материалов было в то время в зачаточном состоянии.

Следует отметить, что русские ученые: М. В. Ломоносов (1711—1765), Н. Н. Зинин (1812—1880), Н. Н. Бекетов (1827—1911), А. М. Бутлеров (1828—1886), Д. И. Менделеев (1834—1907), В. В. Марковников (1838—1904), А. К. Крупский (1845—1911), А. А. Летний (1848—1883), М. Г. Кучеров (1850—1911), М. И. Коновалов (1858—1906) и другие сделали важные исследования и открытия в области химии и химической технологии, которые царское правительство мало использовало для развития русской химической промышленности.

За время гражданской войны и иностранной интервенции большинство химических предприятий было остановлено и подверглось значительному разрушению. Однако энергичные мероприятия Советской власти привели к восстановлению довоенного уровня (1913 г.) химической промышленности уже в 1925 г. и быстрому росту ее в последующие годы. Уже в 1928 г. выпуск химической продукции превысил довоенный уровень в 1,5 раза, причем продукция вырабатывалась в основном из отечественного сырья.

В годы первой, второй и начала третьей пятилеток наряду с развитием существовавших производств появились новые отрасли химической промышленности. Триумфом советской химии был пуск в 1932 г. первого в мире завода синтетического каучука по способу С. В. Лебедева. Промышленное производство синтетического каучука было освоено за рубежом много позднее: в Германии в 1937 г., а в США в 1942 г. В годы первых пятилеток создана промышленность органического синтеза, пластических масс, искусственного волокна, сложнейших фармацевтических препаратов и химически чистых реактивов. Построены заводы связанного азота с полным и сложным циклами от синтеза аммиака до азотнокислых солей. Заново созданы также современные нефтеперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная промышленности.

Выросли квалифицированные кадры инженерно-технического персонала и рабочих химической промышленности. Созданные еще в первые годы Советской власти институт Прикладной химии (ГИПХ) в Ленинграде, физико-химический институт им. Л. Я. Карпова в Москве и ряд отраслевых научно-исследовательских институтов, а также работники вузов успешно решили многие проблемы химии и химической технологии.

В области химии и химической технологии всемирное признание получили труды советских ученых: М. А. Ильинского (1856—1946), И. А. Каблукова (1857—1942), А. Е. Фаворского (1860—1945), Н. С. Курнакова (1860—1941), Н. Д. Зелинского (1861—1953), П. П. Федотьева (1864—1934), Л. А. Чугаева (1873—1922), С. В. Лебедева (1874—1934), А. Е. Порай-Кошица (1877—1949), А. Е. Арбузова (1877—1969), Э. В. Брицке (1877—1953), Н. Н. Ворожцова (1881—1941) и многих др.

За годы первых пятилеток химическая промышленность значительно выросла, выпуск химической продукции увеличился в 1940 г. по сравнению с 1928 г. в 15 раз.

Усиленный рост химических производств был запланирован в третьей (предвоенной) пятилетке. «Третья пятилетка — пятилетка химии», — было записано в решениях XVIII съезда Коммунистической партии. Однако война помешала осуществлению этой пятилетки. Во время войны большое количество химических предприятий было разрушено; химическая промышленность потеряла более половины производственных мощностей. После войны химические заводы были быстро восстановлены и реконструированы на новой технической основе. Уровень производства, достигнутый в 1940 г., был намного превышен уже в первом послевоенном пятилетии. Валовая продукция химической промышленности выросла по отношению к 1940 г. в 1950 г. в 1,8 раза и в 1958 г. в 6 раз.

Усиленная забота партии и правительства обеспечили в течение всех лет Советской власти более быстрое развитие химической промышленности по сравнению с другими отраслями народного хозяйства. Если валовая продукция всей промышленности СССР в 1966 г. была в 66 раз больше, чем в 1913 г., * то валовая продукция химической промышленности увеличилась в 294 раза. Таким образом, темпы роста химической промышленности почти в 4,5 раза выше, чем средние темпы роста всей промышленности.

И в настоящее время партия и правительство уделяют большое внимание дальнейшему всестороннему развитию химической промышленности. В директивах по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. предусмотрены более высокие темпы роста химической промышленности, чем всей промышленности в целом. Объем промышленного производства в целом возрастает за пятилетие примерно в полтора раза, а производство химической продукции увеличивается в 2 раза.

XXIII съезд КПСС и Пленумы Центрального Комитета разработали основные направления развития народного хозяйства страны и осуществление этих научнообоснованных решений партии исключительно плодотворно сказывается на темпах роста производства.

Особенно бурное развитие химической промышленности происходит в восточных районах СССР на базе имеющихся там богатых запасов сырья.

Для новых заводов и реконструкции старых требуется громадное количество технически совершенного оборудования, поэтому быстро развивается химическое машиностроение.

Новые крупные химические комбинаты производят на базе комплексного использования сырья разнообразные химические продукты; при этом происходит все более тесное переплетение технологии неорганических и органических веществ и комбинирование химической промышленности с другими отраслями тяжелой промыш-

* Следует отметить, что объем промышленной продукции в ведущих капиталистических странах вырос с 1913 по 1966 г. в США в 7,5 раз, во Франции в 3,3 раза, в Великобритании в 2,4 раза. Таким образом, темпы роста всей промышленности в СССР во много раз выше, чем в ведущих капиталистических странах.

ленности, а также с производствами, относящимися к легкой и пищевой промышленности.

Величественные перспективы развития химической и других отраслей промышленности намечаются на 20 лет в Программе Коммунистической партии Советского Союза. «Одна из крупнейших задач, — сказано в Программе, — всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления» *. Намечено «...осуществить рациональную и всестороннюю химизацию сельского хозяйства — полностью удовлетворить его потребности в минеральных удобрениях, в химических и биологических средствах борьбы с сорняками, болезнями и вредителями растений и животных» **.

Выполнение намеченных планов развития химической промышленности и химизация народного хозяйства требуют всестороннего расширения научно-исследовательских и опытных работ в области химии, технологии, аппарато- и приборостроения, автоматизации контроля и регулирования процессов. В Программе КПСС отмечается, что в период строительства коммунизма применение науки становится решающим фактором могучего роста производительных сил общества. В области химии намечается «исследование химических процессов, разработка новых, наиболее совершенных технологических методов, создание высококачественных и дешевых искусственных и синтетических материалов для всех отраслей народного хозяйства...» *** и т. п. Для этого расширяется и совершенствуется сеть научных учреждений, развиваются научно-исследовательские работы в высших учебных заведениях.

Химическая наука и промышленность сыграют немалую роль в создании и развитии материально-технической базы коммунизма.

3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Развитие химической промышленности определяется в значительной степени совершенствованием химической техники. Техника химических производств развивается в основном в тех же направлениях, что и в других отраслях промышленности. Главной целью технического прогресса является повышение производительности труда с одновременным улучшением качества продукции и сниже-

* Программа Коммунистической партии Советского Союза. Госполитиздат, 1961, стр. 70.

** Там же, стр. 80.

*** Там же, стр. 126.

нием ее себестоимости. В Программе КПСС сказано, что важнейшим условием победы коммунистического строя является значительное превосходство над наиболее развитыми капиталистическими странами по производительности труда.

Основные взаимосвязанные направления развития химической техники:

1) повышение производительности и интенсивности работы аппаратов;

2) механизация трудоемких процессов;

3) автоматизация и дистанционное управление процессами;

4) замена периодических процессов непрерывными.

Повышение производительности и интенсивности работы аппаратов — важнейшее направление развития техники.

Основной характеристикой работы машин, аппаратов, цехов и заводов является производительность. *Производительностью π называется количество выработанного продукта G или переработанного сырья за единицу времени τ :*

$$\pi = \frac{G}{\tau} \text{ [кг/ч или т/ч или т/сутки]}. \quad (1,1)$$

В ряде производств количество выработанного продукта измеряют его объемом V , тогда

$$\pi = \frac{V}{\tau} \text{ [м}^3\text{/ч]}. \quad (1,2)$$

Повышение производительности работы аппарата может быть достигнуто увеличением его размеров или интенсивности работы. Обычно комбинируются оба приема увеличения производительности.

Увеличение объема аппарата, как правило, приводит к экономии металла или другого конструкционного материала в расчете на единицу реакционного объема и на единицу вырабатываемой продукции. В связи с этим уменьшаются расходы на строительство зданий, сооружений и вспомогательного оборудования. В общем уменьшаются расходы на капитальное строительство, а также и на ремонт существующих заводов. Повышение размеров и производительности работы аппаратов также снижает эксплуатационные расходы. Прежде всего уменьшаются потери тепла в окружающую среду, обычно повышается интенсивность работы аппарата и снижаются расходные коэффициенты по сырью, а главное повышается производительность труда работников производства, так как штат обслуживающего персонала обычно возрастает в меньшей степени, чем производительность производства.

Исходя из экономической эффективности, непрерывно увеличивают мощность вновь устанавливаемых машин и аппаратов. Например, мощность основных реакторов серноокислотного и аммиачного производства за последние двадцать лет возросла в 30 раз, а про-

производительность адсорбционных установок в органической технологии увеличилась от десятков тысяч до миллиона кубометров в час обрабатываемого газа.

Еще более эффективно повышение производительности аппаратов без увеличения их размеров, т. е. интенсивности их работы.

Интенсивностью работы аппарата I называется производительность его, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры данного аппарата. Обычно для вычисления интенсивности относят производительность к объему аппарата v или к площади его сечения S :

$$I = \frac{\pi}{v} = \frac{G}{\tau v} \left[\text{кг/ч} \cdot \text{м}^3 \text{ или } \frac{T}{\text{ч} \cdot \text{м}^3} \right], \quad (1,3)$$

$$I = \frac{V}{\tau v} [\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}^3 \text{ или } \text{ч}^{-1}], \quad (1,4)$$

$$I = \frac{\pi}{S} = \frac{G}{\tau S} [\text{кг/ч} \cdot \text{м}^2], \quad (1,5)$$

$$I = \frac{V}{\tau S} [\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}^2 \text{ или } \text{м/ч}]. \quad (1,6)$$

Интенсификация достигается двумя путями: 1) улучшением конструкций машин или аппаратов; 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида.

Интенсивность работы аппарата пропорциональна скорости процесса, поэтому, изучая кинетику технологических процессов, стремятся создать такую конструкцию аппарата и технологический режим в нем, которые обеспечили бы максимальную скорость процесса.

При разработке улучшенных или принципиально новых конструкций машин и аппаратов интенсивность химического процесса повышается (по сравнению с аппаратами старых конструкций) главным образом усилением перемешивания реагирующих компонентов и увеличением поверхности соприкосновения между взаимодействующими веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях (твердом, жидком, газообразном). Улучшение конструкций аппаратов часто бывает связано с механизацией и автоматизацией их обслуживания.

Основными технологическими путями интенсификации работы аппаратов данного вида являются повышение температуры, давления и концентраций реагирующих веществ в сочетании с применением катализаторов и перемешиванием реагирующих масс. Однако для ускорения некоторых процессов необходимо, наоборот, понижение температуры, применение вакуума и снижение концентраций веществ. Исходя из этого, в химической технике применяют самые различные параметры технологического режима: температуры от близких к абсолютному нулю до нескольких тысяч градусов; давления в производственных аппаратах бывают от почти абсолютного вакуума до 2000 ат. Нередко применяются электрические напряжения свыше 100 000 в.

Возможность применения высоких температур и давлений часто ограничивается стойкостью конструкционных материалов, из которых изготовлена аппаратура, или разложением реагентов и, наконец, экономической эффективностью интенсифицирующих факторов.

Следствием механизации, автоматизации и перевода процессов с периодического на непрерывный режим обычно является также интенсификация работы оборудования.

Механизация — замена физического труда человека машинным. Механизация закономерно повышает производительность труда за счет интенсификации работы аппаратуры или сокращения штата обслуживающего персонала. Таким образом, понятно, что механизация трудоемких процессов является важнейшей задачей развития не только химической промышленности, но и всего народного хозяйства. В большинстве химических производств основные операции уже механизированы. Не всегда механизирована загрузка сырья, выгрузка продукта и транспортировка материалов; именно механизация этих стадий производства и является главной задачей настоящего времени.

Автоматизация — применение приборов, позволяющих осуществлять производственный процесс без непосредственного участия человека и лишь под его контролем. Автоматизация — высшая степень механизации, позволяющая сильно увеличивать производительность труда и улучшать качество продукции при хороших экономических показателях производства. Автоматизация процесса осуществляется, как правило, сочетанием трех основных приборов: измерителя (или датчика), регулятора и исполнительного механизма. Измеритель, измеряя какой-либо показатель технологического режима, посылает импульс регулятору, который сравнивает значение измеренного показателя с заданным и, в случае отклонения, посылает команду исполнителю.

В химических производствах прибор-измеритель обычно измеряет температуру или концентрацию вещества, или скорость потока газа (жидкости) на входе (или на выходе) в аппарат. Прибор-исполнитель производит действие, выравнивающее именно тот показатель, который измеряется измерителем. Таким образом, при автоматизации процесс ведется строго в пределах установленных норм, без нарушений, которые нередко допускаются при ручной регулировке. Для комплексной автоматизации целого производства применяются разнообразные устройства. В наиболее сложных условиях, когда может резко изменяться качество сырья, температура и т. п., применяют электронно-вычислительные машины, которые получают информацию о ходе процесса от различных приборов-измерителей, вычисляют оптимальные условия и дают команды приборам-исполнителям. Таким образом, в химическую промышленность внедряется кибернетика.

В некоторых случаях еще трудно или нерационально применять полную автоматизацию. Тогда используют дистанционное управление.

Дистанционное управление — это в сущности неполная автоматизация, при которой есть приборы: измеритель и исполнитель, а регулятором является человек. Человек управляет процессом на расстоянии (например, с пульта), пуская исполнительные устройства по показаниям измерителя. Дистанционное управление может служить дополнением к автоматизации для контроля ее действия.

В течение двадцатилетия (до 1980 г.) осуществится «...в массовом масштабе комплексная автоматизация производства со все большим переходом к цехам и предприятиям-автоматам...» *. «Автоматизация и комплексная механизация служат материальной основой для постепенного перерастания социалистического труда в труд коммунистический» **.

Замена периодических процессов непрерывными — характерное для химической промышленности направление технического прогресса.

Периодическим называют процесс, в котором порция сырья загружается в аппарат, проходит в нем ряд стадий обработки и затем выгружаются все образовавшиеся вещества. Таким образом, от загрузки сырья до выгрузки продукта проходит определенный период времени. Аппарат не работает (простаивает) во время загрузки и выгрузки. Эти операции связаны с затратой большого количества труда. Механизация загрузки и выгрузки затруднена, так как требуются периодически действующие механизмы большей мощности, чем для непрерывных процессов. Еще труднее автоматизировать периодические процессы, так как показатели режима, по которым производится автоматизация, т. е. температура, давление и концентрация вещества, меняются в течение всего периода реакции. Сначала обычно повышаются температура и давление, потом в конце процесса они понижаются; концентрации реагирующих веществ все время понижаются, но с разной скоростью. Аппарат работает с неполной интенсивностью при выводе на режим. Периодические процессы сложны в обслуживании; качество продукции нередко сильно меняется в зависимости от режима обслуживания. Время цикла, т. е. продолжительность периодического производственного процесса, всегда больше, чем непрерывного; энергетические затраты выше. Все эти причины и побуждают в настоящее время заменять периодические процессы непрерывными.

Непрерывными называют процессы, в которых поступление сырья в аппарат и выпуск продукции происходят непрерывно (или систематическими порциями) в течение длительного времени. При этом технологические процессы протекают одновременно со

* Программа Коммунистической партии Советского Союза. Госполитиздат, 1961, стр. 71.

** Там же, стр. 67.

вспомогательными и транспортными операциями. Простое оборудование нет, производительность аппаратов выше. В каждой точке аппарата соблюдается постоянная температура, концентрация веществ, давление и т. п., поэтому легко вести наблюдение за работой аппаратов, механизировать загрузку сырья и выгрузку продукта, автоматизировать процесс. При непрерывном процессе обычно улучшается и качество продукции, облегчается использование тепла реакции и отходов производства, например газов, так как они выделяются равномерно.

Большинство химических производств уже работает непрерывно; оставшиеся периодические процессы постепенно заменяются непрерывными. Однако в настоящее время еще нельзя сразу все производства перевести на непрерывные; в одних случаях это приводит к ухудшению качества продукта (например, при коксовании), в других еще не изобретены средства рациональной механизации и автоматизации процесса, в особенности на маломощных и малогабаритных установках.

При сравнительной оценке периодических и непрерывных процессов следует также учитывать, что средняя концентрация реагирующих веществ в проточных реакторах непрерывного действия обычно ниже, чем в реакторах периодического действия, что и отражается на интенсивности их работы (см. гл. IV).

Указанные тенденции в развитии химической техники взаимосвязаны и взаимообусловлены, поэтому целесообразно именно комплексное использование различных средств, повышающих эффективность производства. Технические средства должны дополняться и обобщаться улучшением организации и управления производством.

Новым мощным средством повышения эффективности ряда производств является применение атомной техники. Применяя атомную энергию, можно получить недостижимые ранее температуры в сотни тысяч и миллионы градусов; под влиянием радиации ускоряются многие химические процессы, при помощи радиоактивных изотопов легко автоматизировать ряд процессов и т. п.

В Программе КПСС сказано: «Технический прогресс позволит облегчить труд человека, значительно интенсифицировать и ускорить производственные процессы...»*.

4. О КАЧЕСТВЕ И СЕБЕСТОИМОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Достигнутая на основе технического прогресса большая интенсивность процессов должна сочетаться с высоким качеством продукции и возможно более низкой ее себестоимостью при хороших условиях труда рабочих. Поэтому при конструировании аппаратов

* Программа Коммунистической партии Советского Союза. Госполитиздат, 1961, стр. 74.

и определении параметров технологического режима задаются такие условия, при которых рационально сочетаются все перечисленные показатели. Режим работы аппаратов, оптимальный с точки зрения скорости технологического процесса, но вызывающий снижение качества продукта, повышение его себестоимости или ухудшение условий труда, не может применяться.

Высокое качество химических продуктов в большинстве случаев определяется их чистотой или концентрацией в них основного вещества. Для высокомолекулярных продуктов важно также строение молекул и соответствующие строению физико-химические свойства.

Производство чистых или концентрированных продуктов важно не только с точки зрения качества окончательной продукции, идущей на народное потребление. Концентрированные продукты (точнее полуфабрикаты) повышают интенсивность тех процессов, в которых они применяются в качестве сырья или средств производства, а продукция химической промышленности в значительной степени является именно сырьем или средствами производства, а не непосредственными предметами народного потребления. Важно также повышение концентрации полезного компонента в химических продуктах многотоннажного производства с точки зрения разгрузки транспорта. Например, вполне достижимо повышение концентрации полезных компонентов в минеральных удобрениях в 2 раза по сравнению со средним существующим. А такое повышение снизило бы транспортные перевозки по СССР примерно на 1 000 000 двухосных вагонов в год при среднем расстоянии перевозки около 400 км. По всем указанным причинам в производстве минеральных удобрений, кислот, щелочей и многих других продуктов имеется тенденция к повышению концентрации полезного компонента в продукции.

Качество каждого химического продукта, т. е. состав и свойства его, должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных или общесоюзных стандартах (сокращенно ГОСТ, ОСТ). При установлении стандартов учитываются требования потребителя и возможности производства. В зависимости от требований потребителя на продукцию какого-либо производства может быть несколько стандартов, но требования их должны быть такими, чтобы их было возможно осуществить в данном производстве. Так, например, существуют различные стандарты на серную кислоту, потребляемую в производстве пищевых продуктов, для зарядки аккумуляторов, в процессах нитрования и для других технических целей. Требования к новым видам продуктов, на которые еще не установлены стандарты, определяются ведомственными техническими условиями (ТУ).

Себестоимость продукции изучается в курсах политической экономии и экономики химической промышленности. Здесь будут рассмотрены лишь основные понятия о себестоимости.

Денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции называется *полной себестоимостью*. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются *фабрично-заводской себестоимостью*. Соотношение между различными видами затрат, составляющих себестоимость, представляет собой структуру себестоимости.

Фабрично-заводская себестоимость складывается из следующих основных статей:

- 1) сырье, полуфабрикаты и основные материалы *, непосредственно участвующие в химических реакциях производства;
- 2) топливо и энергия на технологические цели;
- 3) заработная плата основных производственных рабочих;
- 4) амортизация — отчисления на возмещение износа основных производственных фондов: зданий, сооружений, оборудования и др.;
- 5) цеховые расходы, включающие затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе и зарплату вспомогательных и ремонтных рабочих), а также затраты на содержание административно-управленческого персонала цеха, охрану труда и технику безопасности;
- 6) общезаводские расходы.

С себестоимости основного продукта обычно снимается стоимость побочных продуктов, полученных из того же сырья.

Для составления калькуляции себестоимости, т. е. расчета затрат на единицу продукции, определяют расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу и энергии в натуральных единицах (например, в тоннах сырья на тонну продукции), а затем, учитывая цены на сырье, материалы и другие статьи расхода, рассчитывают калькуляцию.

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости сильно изменяется для различных химических производств. Важнейшей статьей в большинстве случаев является сырье — в среднем по химической промышленности оно составляет 60—70% себестоимости. Топливо и энергия в среднем дают около 10% себестоимости, однако в электротермических и электрохимических производствах электроэнергия — одна из главных статей расхода.

Зарплата основных рабочих в химической промышленности, ввиду высокой степени механизации непрерывных производственных процессов, составляет в среднем лишь около 4% себестоимости. Однако в ряде химических производств доля заработной платы

* При калькулировании себестоимости сырьем называют исходный материал, не прошедший промышленную переработку. Полуфабрикатом называют исходный материал, предварительно подвергшийся промышленной переработке на данном предприятии. Основным материалом называют исходный материал, подвергшийся промышленной переработке не на данном предприятии, т. е. поступающий со стороны.

В руководствах по технологии основные материалы и полуфабрикаты обычно называют полупродуктом или сырьем данного производства.

превышает 20% от себестоимости. Амортизация составляет обычно 3—4% от себестоимости. Из анализа себестоимости видны и пути ее снижения. Необходимо применять технологические способы и режимы, приводящие к снижению расходных коэффициентов по сырью. Надо изыскивать новые более дешевые виды сырья. Комплексное использование сырья с переработкой всех его компонентов в ценные для народного хозяйства продукты является мощным средством снижения себестоимости.

Интенсификация работы оборудования является наиболее всеобъемлющим средством снижения себестоимости, так как при эффективной интенсификации, например при переходе от периодического процесса к непрерывному, или автоматизации производства могут снизиться расходы по всем статьям себестоимости. Однако в некоторых случаях интенсификация приводит к повышению расходных коэффициентов по сырью и топливу при снижении расходов по другим статьям или к увеличению амортизации; тогда лишь полная калькуляция, лишь расчет себестоимости по всем статьям показывают, сколь целесообразна интенсификация. Во всех случаях учитывается еще влияние фактора, снижающего себестоимость, на качество продукции и условия труда рабочих.

Улучшение условий труда является предметом постоянной заботы КПСС и Советского правительства.

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

На различных производствах могут возникнуть разнообразные опасности: взрывы, механические повреждения, ожоги, быстрые отравления. Для устранения их разработаны правила техники безопасности, предусматривающие различные ограждения, приспособления и другие меры, которые рассматриваются в курсе техники безопасности.

При проектировании аппаратов и цехов выбираются такие типы аппаратов и режимы работы, которые соответствуют наименьшей вредности и опасности труда рабочих. Этим же целям служат механизация и автоматизация производства.

На каждом предприятии контроль за соблюдением безопасного осуществления технологического процесса выполняют инженеры по технике безопасности.

В Программе КПСС записано: «Всемерное оздоровление и облегчение условий труда — одна из важных задач подъема народного благосостояния. На всех предприятиях будут внедрены современные средства техники безопасности и обеспечены санитарно-гигиенические условия, устраняющие производственный травматизм и про-

фессиональные заболевания» *. «Развитие новой техники будет использовано для коренного улучшения и облегчения условий труда советского человека, сокращения рабочего дня, благоустройства быта, ликвидации тяжелого физического труда, а затем и всякого неквалифицированного труда **.

Для проведения технологического процесса работникам производства необходимо сырье, энергия и аппаратура (оборудование), соответствующие разработанному способу производства.

* Программа Коммунистической партии Советского Союза. Госполитиздат, 1961, стр. 95.

** Там же, стр. 67.

Глава II

СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сырье — один из основных элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, технику производства и качество продукта.

Сырьем называют природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов.

Вследствие роста промышленного производства и увеличения ассортимента химической продукции возникает необходимость в новых видах сырья. Развитие техники добычи, подготовки, обогащения сырья позволяет использовать новые виды сырья, в том числе ископаемые материалы, содержащие сравнительно малые количества полезных компонентов. Таким образом, сырьевая база химической промышленности непрерывно расширяется. Исходными материалами многих производств является сырье, уже подвергшееся промышленной переработке, которое называют *полупродуктом* (полуфабрикатом или основным материалом). Некоторые химические производства используют в качестве сырья отходы и побочные продукты других производств. Сырье в значительной степени определяет качество и себестоимость продукта.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА И ЗАПАСЫ СЫРЬЯ

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам. По происхождению сырье делят на *минеральное, растительное и животное*. Преобладает минеральное сырье, т. е. полезные ископаемые, добываемые из земной коры. По агрегатному состоянию различают *твердое, жидкое* (нефть, рассолы) и *газообразное* (воздух, природный газ) сырье. По составу сырье делят на *органическое и неорганическое*.

Минеральное сырье, в свою очередь, делится на *рудное, нерудное и горючее* (органическое). Рудным минеральным сырьем называют горные породы или минеральные агрегаты, содержащие металлы, которые могут быть экономически выгодно извлечены в технически чистом виде. Так, например, рудами железа служат магнитный железняк, содержащий Fe_3O_4 , красный железняк (Fe_2O_3), бурый железняк ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) и др. Медные руды обычно содержат сернистые соединения меди Cu_2S , CuS , FeCuS_2 и т. п.

Кроме минералов, содержащих основной металл, руды всегда имеют примеси. Те примеси, которые не используются в производстве для получения продуктов, называются пустой породой.

Руды, содержащие несколько металлов в количествах, достаточных для их извлечения, называются *полиметаллическими*. Например, к ним относятся руды, содержащие сульфиды нескольких цветных металлов: медно-цинковые, свинцово-цинково-серебряные и др.

Н е р у д н ы м (или неметаллическим) называют все неорганическое сырье, используемое в производстве химических, строительных и других неметаллических материалов, но не являющееся источником получения металлов. Большая часть видов нерудного сырья также содержит металлы (например, сульфаты и фосфаты металлов, алюмосиликаты и т. п.). К горючему минеральному сырью относят органические ископаемые: уголь, торф, сланец, нефть и другие ископаемые, используемые как энергетическое топливо или как химическое сырье.

Следует отметить условность приведенной классификации, так как горючие ископаемые не являются типичными минералами.

Отдельные виды сырья рассматриваются при описании производств, которые их применяют. Наиболее общими и распространенными видами сырья являются воздух и вода. Сухой воздух содержит около 78 об. % N_2 , 21 об. % O_2 , 0,94 об. % Ar, 0,03 об. % CO_2 и незначительные количества водорода, неона, гелия, криптона и ксенона. Кроме того, в воздухе имеются переменные количества водяных паров, пыли и газообразных загрязнений. Кислород воздуха широко используется для процессов окисления, в том числе и для сжигания топлива, азот — для синтеза аммиака.

Растительное и животное сырье (древесина, хлопок, масла и жиры, молоко, кожа, шерсть и пр.) перерабатывают или в продукты питания (пищевое сырье), или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое сырье). В некоторых производствах пищевое сырье применяют для получения технического продукта и, наоборот, технический продукт перерабатывают в продукты питания.

Использование различных элементов и веществ в качестве сырья зависит от их ценности для народного хозяйства, содержания в земной коре, доступности для добычи и характера соединений, в которые входит данный элемент. Все эти показатели относительны и меняются со временем.

Ценность сырья зависит от уровня развития техники. Например, многие редкие металлы раньше не имели применения, а в последнее время стали необычайно ценными в качестве добавок к сплавам, в технике полупроводников и т. п. Уран был три десятилетия тому назад обременительным отбросом при получении радия, а ныне он — основа атомной техники.

Хлористый калий в конце прошлого века был неиспользуемым отходом при извлечении хлористого натрия из сильвинита (минерал $KCl \cdot NaCl$). В настоящее время хлористый калий, полученный переработкой сильвинита, — исходный материал для производства калийных солей и минеральных удобрений.

Содержание основных элементов в земной коре * представлено на рис. 1. Как видно из рис. 1, элементы представлены чрезвычайно неравномерно. Девять элементов составляют более 98% массы земной коры. Такой важнейший для жизни элемент, как углерод, составляет лишь 0,35% и занимает 11 место по содержанию в земной коре; 76 элементов, включая широко применяемые свинец, ртуть и мышьяк, составляют лишь 0,06%.

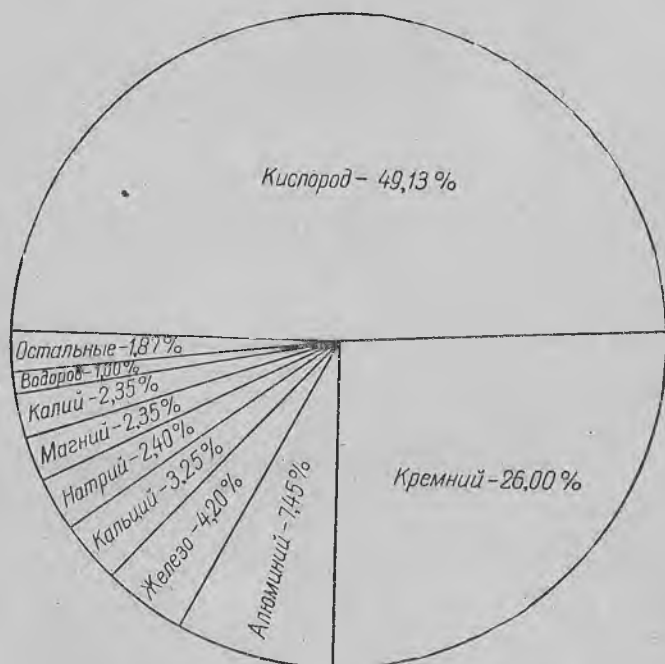


Рис. 1. Элементарный состав земной коры

Доступность для добычи определяется, главным образом, географическим расположением месторождений, степенью концентрации полезного вещества в его месторождениях и глубиной залегания сырья. Влияние концентрации полезного вещества в месторождениях видно на примере титана, который рассеян в земной коре и поэтому отнесен к редким элементам, хотя его содержание в коре (0,61%) чуть не в два раза больше, чем углерода. В отличие от титана углерод сконцентрирован в доступных растительных, животных материалах и, особенно, в мощных залежах топлива и карбонатов.

* При учете содержания элементов земной корой условно считают верхнюю оболочку земли на 16 км вглубь от уровня океана, включая и всю воду. В составе коры учтена также атмосфера.

Не меньшее значение для использования элементов имеет характер, точнее химическая прочность природных соединений, в которые они входят. Например, медь, которая легко восстанавливается из природных соединений и даже встречается в самородном виде, использовалась еще на заре человеческой культуры, хотя ее содержание в земной коре составляет лишь около 0,01%. Позднее начали использовать железо, а алюминий, которого в земной коре в 745 раз больше, чем меди, начали производить лишь в конце прошлого века. И это потому, что алюминий связан в виде прочных химических окислов или алюмосиликатов, из которых алюминий трудно восстанавливается. Ныне алюминий получается методом электролиза, который разработан лишь в конце прошлого столетия.

Неравномерно распределено сырье по поверхности земного шара, поэтому многие государства не обеспечены важнейшими видами сырья.

Советский Союз обладает огромной территорией с богатейшими месторождениями сырья. Благодаря трудам советских ученых В. И. Вернадского, Н. С. Курнакова, А. Н. Ферсмана, И. М. Губкина и других, разработаны научные основы разведки, добычи и переработки различных видов минерального сырья для химической промышленности, причем разведанные запасы в СССР не уменьшаются вследствие использования, а, наоборот, благодаря обширной геологической разведке, непрерывно растут.

В настоящее время Советский Союз занимает первое место в мире по разведанным (подготовленным к добыче) запасам серы, фосфатов, калийных солей, поваренной соли, сульфата натрия, асбеста, торфа, древесины и многим другим видам сырья. Нам принадлежит одно из первых мест по разведанным запасам нефти и газа. По разведанным запасам угля СССР занимает второе место, однако перспективы у нас богатейшие, так как на территории СССР имеется около 57% мировых геологических (недостаточно изученных для добычи) запасов угля.

В СССР сосредоточено разведанных запасов: торфа около 60%, калийных солей приблизительно 60%, фосфатов 33%, древесины около 33% от мировых. Мы занимаем также первое место в мире по разведанным запасам руд железа, марганца, хрома, алюминия, меди, свинца, цинка, никеля, платины, ртути и многих других металлов.

Поскольку сырье в химической промышленности составляет в среднем 60—70% себестоимости продукта, то его правильный выбор и рациональное, экономичное использование является одной из главных задач химической технологии.

Важнейшие тенденции в развитии сырьевой проблемы:

- 1) изыскание и применение более дешевых видов сырья;
- 2) применение концентрированного сырья (обогащение сырья);
- 3) комплексное использование сырья;
- 4) замена пищевого сырья непищевым и растительного минеральным.

Все эти направления рационального выбора и использования сырья взаимосвязаны. Так, например, замена пищевого сырья минеральным одновременно служит средством резкого удешевления сырья.

Изыскание более дешевых видов сырья ведется разнообразными путями во всех производствах.

В ряде производств высококачественное сырье, но требующее дальних перевозок и потому дорогое, заменяется более дешевым местным. В других производствах вместо специально добываемого сырья стремятся использовать отходы других отраслей народного хозяйства.

Применение более легко добываемого, а следовательно, и дешевого и в то же время эффективного сырья особенно ярко проявилось в топливном балансе СССР. До недавнего времени основным видом топлива и сырья для химической промышленности был каменный уголь. Однако расчеты показали, что себестоимость добычи и подготовки нефти в пересчете на единицу условного топлива в 3,5 раза меньше, чем угля при подземной добыче, а природного газа даже в 12 раз. Поэтому за последние годы резко усилилась добыча нефти и особенно природного газа (см. главу III). Многие отрасли химической промышленности развиваются главным образом на основе использования природного газа и продуктов нефтепереработки, что снижает себестоимость ряда продуктов и позволяет особенно сильно повысить производство высокомолекулярных материалов: пластических масс, синтетических волокон и каучука. Вследствие замены кокса природным газом почти в два раза понижается себестоимость аммиака и соответственно снижается себестоимость азотных удобрений. Синтетический спирт, полученный из газов нефтепереработки, почти в 3 раза дешевле, чем из зерна.

В Программе КПСС сказано, что и в дальнейшем будет последовательно проводиться линия на преимущественное развитие добычи нефти и газа с возрастающим их использованием как сырья для химических производств.

В перспективе основным видом энергии будет атомная, ядерная, а все виды топлива будут использоваться, главным образом, как сырье химической промышленности.

2. ПРИНЦИПЫ ОБОГАЩЕНИЯ СЫРЬЯ

Химические производства стремятся, как правило, применять возможно более концентрированное сырье, что позволяет интенсифицировать процессы и получать продукцию лучшего качества с меньшими затратами. Получение концентрированного сырья приводит в одних процессах к уменьшению затрат топлива на нагревание реагирующих масс, а в других процессах позволяет эффективно использовать тепло реакции, например, для производства пара.

Содержание полезных компонентов в природном сырье часто бывает недостаточным для его эффективного применения, поэтому производится предварительное обогащение сырья, т. е. повышение содержания в нем ценного компонента или разделение его на несколько компонентов, являющихся сырьем для различных производств. При обогащении сырья на месте его добычи сокращаются транспортные расходы на перевозку его к месту переработки пропорционально увеличению концентрации полезного компонента в сырье.

Обогащение необходимо также потому, что запасы концентрированного сырья в природе постепенно истощаются и промышленность вынуждена отделять полезные компоненты бедного сырья от большого количества еще не используемой пустой породы. В местах добычи сырья нередко строят крупные обогатительные фабрики, комплексно применяющие различные способы обогащения сырья. Методы обогащения принципиально различны для твердых материалов, жидкостей и газов *. Рассмотрим их последовательно.

Твердое минеральное сырье находится в земной коре в составе горных пород, представляющих собой агрегаты минералов более или менее постоянного состава.

Минералами называют физически обособленные вещества или смеси веществ в природе. Насчитывается более 2500 минералов, включающих органические и неорганические вещества. Одни и те же элементы могут быть в составе различных минералов.

Методы механического обогащения твердого сырья основаны на различных физических и физико-химических свойствах минералов, составляющих горную породу. Методы химического обогащения твердого сырья, основанные на различных химических свойствах его составляющих (окисляемость, реакционная способность по отношению к различным реагентам), специфичны и рассматриваются, главным образом, при описании конкретных производств. Методы термического обогащения, основанные на различных температурах плавления компонентов сырья, применяются сравнительно редко.

Для обогащения горная порода измельчается так, чтобы нарушить связь между кристаллами или зернами различных минералов, которые затем и разделяются различными способами. При этом получаются две или несколько фракций. Фракция (или несколько фракций), обогащенная одним из полезных компонентов горной породы, называется *концентратом*. Фракции, состоящие из минералов, еще не используемых в данном производстве, т. е. из пустой породы, называются *хвостами*.

Применяются главным образом механические способы обогащения твердых материалов: рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитная и электростатическая сепарация и

* Для жидкостного и газового сырья обогащение называют концентрированием.

флотация. На обогатительных фабриках обычно используют последовательно несколько способов обогащения, например, грохочение, электромагнитный и гравитационный способы.

Р а с с е и в а н и е м а т е р и а л о в по крупности их зерен как метод обогащения применяется в тех случаях, когда порода состоит из прочных (вязких) и непрочных (хрупких) минералов; последние измельчаются легче, чем прочные, и при рассеивании проходят через отверстия сита. Так, например, отделяется фосфорит от пустой породы. Рассеивание минерального сырья называется *грохочением*, а применяемые металлические сита — *грохотами*. Можно пропустить материал через несколько грохотов со все уменьшающимися отверстиями и получить несколько фракций. Рассеивание применяется также для сортировки по крупности зерен (ситовая классификация) более или менее однородного (по составу) материала, так, например, делят на несколько фракций уголь и кокс.

Применяются плоские и цилиндрические грохоты. Плоский грохот устанавливается с небольшим наклоном для скольжения по нему крупной фракции. При работе грохот при помощи различных механизмов качается или вибрирует, что и способствует быстрому прохождению через отверстия мелких зерен. Реже применяют неподвижные плоские грохоты. Цилиндрические грохоты рассеивают материал, поступающий внутрь вращающегося цилиндра с отверстиями. Для разделения минералов, сильно отличающихся формой кристаллов, например, асбеста от пустой породы, применяются грохоты с соответствующей формой отверстий.

Г р а в и т а ц и о н н о е о б о г а щ е н и е (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц различной плотности и крупности в потоке жидкости или газа либо на действии центробежной силы. Данным способом можно разделить минералы, значительно отличающиеся по прочности (как и при рассеивании) или по плотности. Мокрое обогащение чаще всего проводится в потоке воды. Если вода может растворить или испортить материал, то применяют другие инертные жидкости или же сухое обогащение. Для сухого обогащения нужен более мелкий помол, чем для мокрого. Сухое обогащение обычно проводят в потоке воздуха или реже применяют инертный газ.

Гравитационные способы широко применяются для обогащения сырья в производствах силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии.

Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения, основанного на осаждении частиц, представлена на рис. 2. Измельченный материал, смешанный с водой в бачке с мешалкой, подается в виде пульпы * в отстойник, разделенный вертикальными пере-

* Пульпой называется концентрированная взвесь твердого измельченного материала в жидкости.

городками на три осадительные камеры. Каждая камера снабжена в нижней части бункером. Самые крупные и тяжелые частицы оседают наиболее быстро в камере I, средние — в камере II и легкие — в камере III. Наконец, наиболее легкие и мелкие частички породы уносятся водой из отстойника. Можно получить в принципе любое количество фракций по количеству осадительных камер. В простейшем случае в одной камере освобождают ценный минерал от непрочной пустой породы (например, глины или ила), уносимой с потоком воды в виде мути. Такой способ называется *отмучиванием*.

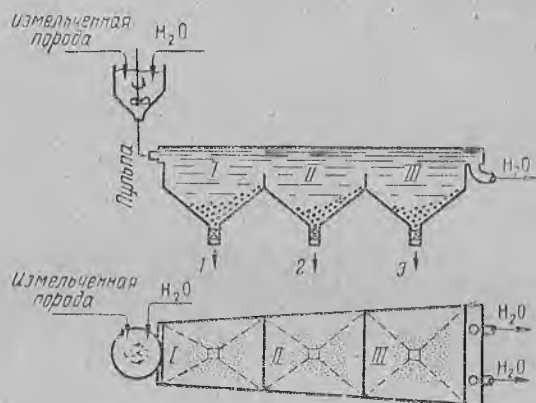


Рис. 2. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

I, II, III — осадительные камеры; 1 — тяжелая (крупнозернистая) фракция; 2 — средняя фракция; 3 — легкая (мелкозернистая) фракция

Существует много типов машин мокрого гравитационного обогащения, основанного на оседании частиц в потоке: гидравлические классификаторы, гравиемойки, концентрационные столы, отсадочные машины и т. п.

В гидравлическом классификаторе (см. рис. 2) осаждение более легких фракций облегчается вследствие понижения скорости потока, благодаря расширению отстойника. Применяют также регулировку скорости осаждения подачей снизу через бункера дополнительного регулируемого потока воды или погружения в осадительные камеры полых емкостей (корыт), уменьшающих сечение отстойника при соответственном увеличении скорости потока.

Очень эффективно применение центробежных гидравлических классификаторов.

Примером гидравлического классификатора, основанного на действии центробежной силы, может служить гидроциклон. В этом аппарате происходит разделение суспензии (пульпы) на два потока,

из которых один содержит более крупную, тяжелую фракцию, а другой — легкие, мелкие взвешенные частицы. Гидроциклон (рис. 3) имеет цилиндрическую и коническую части. Разделяемая пульпа подается под давлением через боковой патрубок по касательной к цилиндрическому корпусу. При вращении потока в гидроциклоне тяжелые частицы отбрасываются центробежной силой к стенкам, движутся по спиральной траектории вниз и удаляются в нижней части аппарата в виде уплотненной пульпы.

Мелкие, легкие частицы, взвешенные в основной части жидкости, движутся во внутреннем спиральном потоке, поднимаются по центральному (шламовому) патрубку в камеру слива и удаляются из нее в виде потока тонкой взвеси. Разделяющее действие гидроциклона можно регулировать, изменяя глубину погружения центрального патрубка и сечение выходной части циклона, для удаления крупной фракции.

Эти аппараты имеют более высокую производительность и, следовательно, меньшие габариты, чем классификаторы, так как центростремительные ускорения в гидроциклоне во много раз выше ускорения силы тяжести при осаждении частиц.

Производительность гидроциклонов определяется объемом суспензии, проходящей через аппарат, по эмпирической формуле

$$L = 0,94 d_{\text{вх}} d_{\text{ш}} \sqrt{P}, \quad (\text{II}, 1)$$

где L — объемный расход разделяемой суспензии, $\text{м}^3/\text{ч}$; $d_{\text{вх}}$ — диаметр входного патрубка, см ; $d_{\text{ш}}$ — диаметр центрального (шламового) патрубка, см ; P — избыточное давление перед входным патрубком, атм .

В отсадочных машинах минералы разделяются в пульсирующей струе воды. Пульсации создаются различными способами, например, поршнем или колебанием решета, на котором находится обогащаемый материал.

Расширяется применение тяжелых суспензий для обогащения. Смесь двух минералов загружают в суспензию, имеющую большую плотность, чем один из составляющих смесь минералов, и меньшую, чем другой. Легкий минерал всплывает, тяжелый тонет. Тяжелая

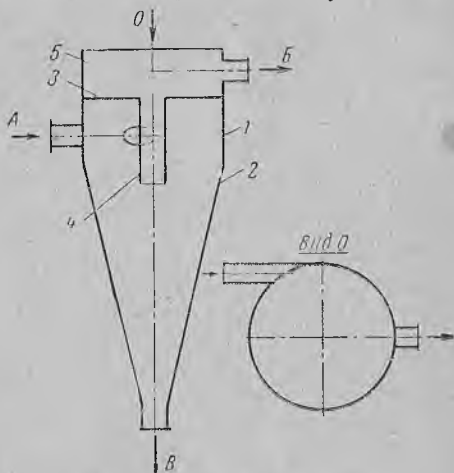


Рис. 3. Схема гидроциклона:

1 — цилиндрический корпус; 2 — коническая часть; 3 — перегородка; 4 — центральный (шламовый) патрубок; 5 — камера слива; А — вход разделяемой суспензии; Б — выход потока легкой (мелкозернистой) фракции; В — выход уплотненной суспензии тяжелой фракции

суспензия создается взмучиванием в воде тонко измельченного материала (ферросилиция, кварца и т. п.).

Воздушное обогащение подобно мокрому; также применяются классификаторы, столы и отсадочные машины. Используются и воздушные сепараторы, которые часто применяются также для сортировки материала после измельчения.

Схема воздушного сепаратора центробежного типа представлена на рис. 4. Тонко измельченный материал подается на тарелку и разбрасывается по сечению внутреннего конуса. Мелкие частицы увлекаются вверх потоком воздуха, создаваемым вентилятором, выбрасываются в наружный конус, опускаются по его стенкам вниз

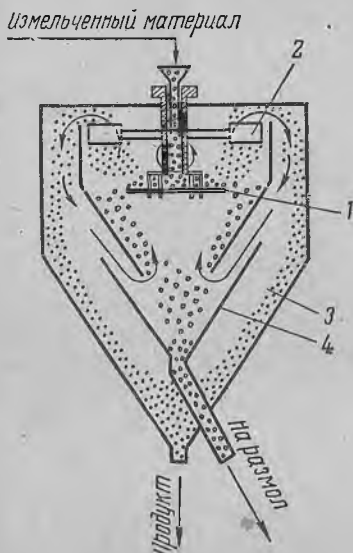


Рис. 4. Схема воздушного сепаратора:

1 — вращающаяся тарелка; 2 — крылатка вентилятора; 3 — наружный конус; 4 — внутренний конус

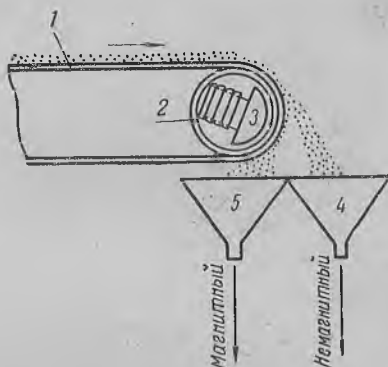


Рис. 5. Схема электромагнитного сепаратора:

1 — лента транспортера; 2 — барабан транспортера; 3 — электромагнит; 4, 5 — бункер

и выводятся в виде мелких зерен. Крупные частицы падают вниз и выводятся из внутреннего цилиндра. Воздух циркулирует в сепараторе (как указано стрелками).

Электромагнитное обогащение применяется для отделения магнитовосприимчивых материалов от немагнитных, например магнитного железняка, хромистого железняка, рутила и других магнитных минералов от пустой породы. Действие магнитного сепаратора показано на рис. 5. Существуют сепараторы разных конструкций. Часто магнитные сепараторы применяются для извлечения из материала, поступающего на дробление, различных стальных предметов, попадающих в породу при добыче. Попадание таких предметов в дробилки вызвало бы поломку последних.

Электростатические сепараторы служат для разделения материалов, обладающих различной электропроводно-

стью. Принцип их устройства такой же, как и магнитных, но вместо магнита установлен электрод, соединенный с отрицательным полюсом выпрямителя электрического тока. Частицы минералов, обладающих высокой электропроводностью, заряжаются отрицательно и отталкиваются в удаленный бункер, а диэлектрики попадают в бункер, расположенный под лентой транспортера. Так можно отделять электропроводные руды от диэлектрических пород: известняка, силикатов, гипса и др.

Ф л о т а ц и я — один из наиболее распространенных способов обогащения, применяемый в крупнейших масштабах. На обогатительных фабриках флотационным методом разделяют на несколько фракций полиметаллические сульфидные руды, отделяют апатит от нефелина, получают серный концентрат из серной руды, обогащают каменные угли и многочисленные минералы для производства различных солей. Флотация основана на различной смачиваемости минералов водой.

Основным показателем смачиваемости минералов служит величина краевого угла смачивания θ , образующегося на твердой поверхности вдоль периметра смачивания, т. е. вдоль линейной границы раздела твердое тело — жидкость — воздух.

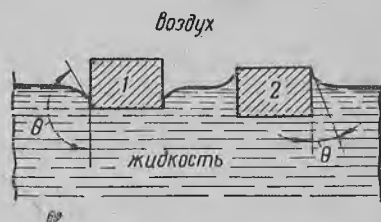


Рис. 6. Влияние смачивания:

1 — несмачивающаяся частица; 2 — смачивающаяся частица

Положение на границе трех фаз твердое тело — жидкость — газ показано на рис. 6. Жидкость образует с несмачиваемой частицей 1 тупой краевой угол θ , а со смачиваемой 2 — острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выравнять уровень жидкости, в результате этого несмачиваемая (гидрофобная) частица выталкивается из жидкости (всплывает), а смачиваемая (гидрофильная) погружается в жидкость. Чем мельче частицы, тем больше отношение их поверхности к объему (и массе) и тем сильнее сказывается смачивание. Поэтому флотации предшествует тонкое измельчение минералов в пределах размеров частиц 0,1—0,3 мм. Мелкие гидрофобные частицы всплывают независимо от плотности; таким образом при флотации нередко всплывают более тяжелые гидрофобные частицы полезного минерала, а более легкие частицы пустой породы тонут, поскольку они все же тяжелее воды.

Смачиваемость частиц характеризуется работой адгезии $W_{a_{ж-т}}$ (вода — минерал)

$$W_{a_{ж-т}} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т}, \quad (II,2)$$

где $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-т}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе соответствующих фаз.

Для ускорения флотации применяют ряд технологических приемов. Через смесь твердого измельченного материала с водой про-

пускают снизу мелкими пузырьками воздух. На границе каждого пузырька с водой происходят уже рассмотренные явления (см. на рис. 6). В результате пузырьки, поднимаясь в воде, захватывают с собой гидрофобные частицы.

Чем больше несмачиваемость (гидрофобность) частиц минерала и краевой угол θ , тем больше периметр прилипания пузырька воздуха к частице и вероятность ее всплытия.

Это видно из уравнения, характеризующего работу адгезии минерал — воздух W_{A-T-G}

$$W_{A-T-G} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \theta). \quad (II,3)$$

В результате подъема пузырьков на поверхность жидкости образуется слой так называемой минерализованной пены, наполненной частицами гидрофобного минерала. Частицы же других, более смачиваемых минералов, остаются в объеме пульпы во взвешенном состоянии и постепенно опускаются вниз.

Однако динамическая пена, создаваемая только за счет гидродинамических условий (барботаж), легко разрушается, пузырьки ее быстро сливаются. Кроме того, природные минералы редко обладают природной флотуируемостью, т. е., как правило, мало отличаются по смачиваемости.

Поэтому для создания благоприятных условий флотации в пульпу вводят несколько различных флотационных реагентов. Для увеличения стойкости воздушных пузырьков и образования из них стабильной пены на поверхности пульпы в нее вносят *пенообразователи*, т. е. поверхностно-активные вещества, образующие адсорбционные пленки на поверхности пузырьков. В качестве пенообразователей применяют сосновое масло, некоторые фракции каменноугольной смолы, древесный деготь и т. п.

Для повышения гидрофобности частиц отдельных минералов в пульпу вводят *коллекторы* (собиратели), т. е. вещества, которые адсорбируются на одних минералах, покрывая их поверхность гидрофобной пленкой, и не адсорбируются на других. В результате гидрофобные частицы собираются на поверхности пузырьков и всплывают.

Применение флотореагентов-коллекторов позволяет осуществлять флотацию сложного минерального сырья селективно, т. е. последовательно выделять всплывающие фракции концентратов. Для увеличения гидрофильности других минералов, входящих в состав разделяемой породы, к пульпе добавляют *подавители*, которые подавляют возможность всплытия. Собираателями служат в зависимости от выделяемого минерала олеиновая кислота, нафтенные кислоты, ксантогенаты и другие органические вещества со сложной и несимметричной структурой, имеющие небольшую полярную и большую неполярную части. При адсорбции полярные группы избирательно закрепляются на поверхности минерала, а неполярные ориентируются в сторону воды, создавая гидрофобную оболочку.

Применение поверхностно-активных реагентов-пенообразователей и собирателей резко изменяет величины поверхностного натяжения и краевого угла смачивания θ , т. е. смещает равновесие на границах фаз и увеличивает скорость флотационного процесса.

В качестве подавителей применяют различные электролиты, способные усиливать гидрофильность лишь определенных минералов: известь, сульфиты, цианистые соли и т. п. При повторной флотации, проводимой для разделения тех минералов, которые потонули при первой, применяют *активаторы* — вещества, разрушающие действие подавителей, например серную кислоту.

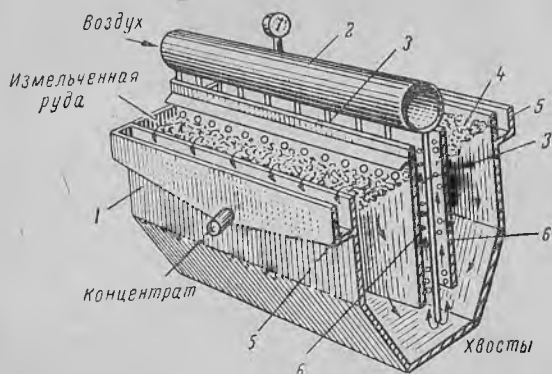


Рис. 7. Флотационная машина с воздушным перемешиванием:

1 — циркуляционная камера; 2 — коллектор воздуха; 3 — воздушные трубки; 4 — пенный слой; 5 — желоб для концентрата; 6 — перегородки

В большинстве случаев добавляют еще *регуляторы* (сернокислые соли, соду и т. п.), которые способствуют воздействию других флотационных реагентов.

Таким образом, проводя многократную, селективную (т. е. избирательную) флотацию комплексного сырья, например полиметаллической сернистой руды, последовательно получают ряд концентратов, всплывающих с пеной, в результате чего под водой остается пустая порода, называемая *хвостами*. При этом расход всех флотационных реагентов невелик и обычно не превышает 100 г на 1 т породы.

Сырье, подлежащее флотации, сначала дробят, а потом тонко измельчают. Измельченную породу и воду с флотореагентами подают во флотационную машину. Применяются флотационные машины двух типов: камерные с механическим перемешиванием пульпы с воздухом и корытные с пневматическим (воздушным) перемешиванием.

В машине с воздушным перемешиванием (рис. 7) измельченная порода поступает в пульпу и перемешивается тем же воздухом, ко-

торый служит и для всплывания гидрофобных частиц. Воздух из общей трубы — коллектора выходит пузырьками через трубки. Пузырьки, поднимаясь вверх, в среднем узком отделении увлекают за собой пульпу и пену, плотность которой меньше, чем плотность жидкости в крайних отделениях. Поэтому создается сильная циркуляция пульпы. Гидрофобные частицы вместе с пузырьками воздуха создают на поверхности пульпы слой минерализованной пены, которая по мере накопления отводится через желоба. Пена разру-

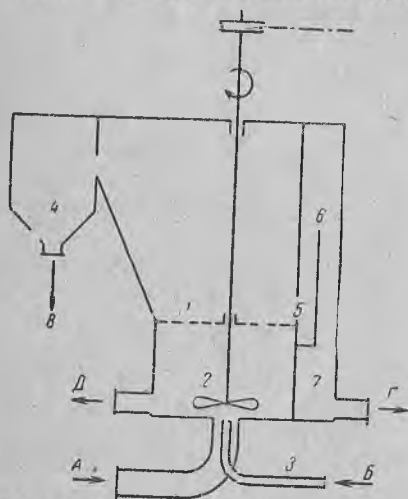


Рис. 8. Камера флотационной машины с механическим перемешиванием:

1 — горизонтальная решетка; 2 — мешалка; 3 — труба для подачи воздуха; 4 — камера для выгрузки концентрата; 5 — отверстие; 6 — порог; 7 — промежуточная камера; А — вход пульпы; В — вход воздуха; Г — выход концентрата (хвостов); Д — выход крупных частиц

шается и получается пульпа, содержащая обычно концентрат полезного минерала. Концентрат отделяется от воды в отстойниках и на фильтрах, а затем сушится горячими топочными газами или воздухом в сушилках различной конструкции. Смачиваемая часть породы, обычно составляющая хвосты, выводится в виде пульпы из нижней части машины. В случае многократной флотации эта часть породы после добавки соответствующих реагентов подвергается следующему этапу селективной флотации. При простой (коллективной) флотации хвосты, содержащие полезные минералы, идут на отстаивание, фильтрацию и сушку. Если же в хвостах пустая порода, то она направляется в отвал.

В машинах камерного типа перемешивание пульпы с воздухом производится при помощи механических мешалок. Машина со-

стоит из ряда соединенных между собой камер, которые последовательно проходит флотируемая пульпа. Внутри камер и между сообщающимися камерами размещены дырчатые диски, колосниковые решетки, перегородки, отсеки, позволяющие поддерживать в камерах разные уровни пульпы и создавать различные условия флотации. На рис. 8 показан разрез одной камеры флотационной машины. В нижнюю часть камер через трубы подается воздух для создания пены, а также свежая пульпа с флотореагентами. Камера разделена горизонтальной колосниковой решеткой на нижнюю — смесительную и верхнюю — разделительную части. Из верхнего отделения камеры отводится минерализованная пена, содержащая концентрат. Из нижней части камер отводятся хвосты, которые могут являться промежуточным продуктом. Промежуточный продукт передается в виде

пульпы через порог и промежуточную камеру — отсек в следующую флотационную камеру, где происходит дальнейшая флотация в новых условиях, т. е. с добавкой других флотационных реагентов.

При расчете флотационных машин прежде всего определяется время флотации τ , необходимое, чтобы обеспечить заданную степень извлечения x флотируемого минерала в концентрат. Величина τ определяется опытным путем или графическим интегрированием кинетического уравнения флотации:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = kN\varphi_{\text{закр}}, \quad (\text{II},4)$$

где u — скорость флотации; N — число пузырьков воздуха, проходящих через пульпу в единицу времени; $\varphi_{\text{закр}}$ — вероятность устойчивого закрепления частиц минерала на пузырьках; k — константа скорости процесса, зависящая от ряда неучтенных факторов.

Для флотационных машин камерного типа расчетом определяется прежде всего число камер n , которое необходимо для получения заданной величины x :

$$n = \frac{L\tau}{v\tau}, \quad (\text{II},5)$$

где L — расход пульпы, $\text{м}^3/\text{мин}$; τ — время флотации, мин ; v — объем одной камеры, м^3 ; m — коэффициент, характеризующий отношение объемов невспененной и аэрированной пульпы.

При расчете машины корытного типа с пневматическим перемешиванием основной определяемой величиной служит длина камеры (корыта) l :

$$l = \frac{L\tau}{Sm}, \quad (\text{II},6)$$

где l — длина камеры, м ; S — площадь поперечного сечения камеры, м^2 (определяется конструктивным расчетом).

Флотация растворимых минералов применяется взамен более сложных и менее экономичных методов галлургии, основанных на различной растворимости компонентов разделяемой системы.

Основная особенность флотации растворимых минералов (как правило, солей) заключается в том, что средой для флотации служит насыщенный раствор солей, входящих в состав обогащаемого сырья. Разделение солей ведется при аэрировании пульпы и при помощи селективных флотореагентов — собирателей. Реагенты-пенообразователи при флотации растворимых солей применяются не всегда, так как многие насыщенные солевые растворы сами по себе обладают пенообразующей способностью.

Особо важное значение в этом случае имеет регулировка pH среды при помощи реагентов-регуляторов, которая способствует

действию реагентов-коллекторов. Метод флотации широко применяется, например, для получения хлористого калия из сильвинита (минерал $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$), из насыщенного солевого раствора, содержащего примерно до $100 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$ и $250 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$.

Реагентами-коллекторами в этом случае служат амины жирного ряда с числом углеродных атомов $\text{C}_{16} - \text{C}_{20}$.

Термическое обогащение основано на различной плавкости материалов, входящих в смесь. При нагревании легкоплавкие материалы вытекают из породы в жидком виде. Так выплавляют серу из породы, состоящей в основном из сравнительно тугоплавких известняка, гипса и пр. Так же отделяют битумы от неорганических примесей.

Химические способы обогащения основаны на применении реагентов, которые избирательно растворяют одно из веществ, составляющих смесь, или образуют с одним из веществ соединения, легко отделяемые от других при плавлении, испарении, осаждении из раствора и т. п. К операциям химического обогащения относят также обжиг минералов для разложения карбонатов, удаления кристаллизационной влаги, выжигания органических примесей и другие процессы, увеличивающие концентрацию полезного компонента в продукте обогащения. Все эти операции проводят не на обогатительных фабриках, а на заводах, производящих химическую переработку сырья.

Жидкости, точнее жидкие растворы, концентрируются выпариванием растворителя, донасыщением раствора полезным компонентом, наконец, выделением каких-либо компонентов (примесей) в осадок (кристаллизация) или в газовую фазу (десорбция, испарение примесей). Для разделения жидких смесей применяется также жидкостная экстракция.

Выпаривание воды (см. главу VI) часто применяется в производстве минеральных солей и щелочей, в цветной металлургии, а также для концентрирования труднолетучих кислот (серной, фосфорной, органических). Для концентрирования природных рассолов используют как испарение воды (летом), так и вымораживание ее в зимнее время.

При нефтепереработке, в производстве спиртов, эфиров, анилина и многих других органических продуктов применяют процессы дистилляции и ректификации, при которых из смеси испаряется (с последующей конденсацией) наиболее ценный компонент (продукт), а в жидкой фазе остаются менее ценные, высококипящие компоненты (тяжелые углеводороды, вода и т. п.).

Насыщение исходных и циркулирующих растворов растворением в них твердых или газообразных компонентов широко распространено в химических производствах. Например, в содовом производстве донасыщается природный рассол за счет растворения твердой поваренной соли. Донасыщение производится во многих производствах с циркулирующими растворами,

например при электролизе раствора поваренной соли, в производстве этилового спирта и др.

Для осаждения из жидкостей вредных и балластных примесей к ним добавляют такие вещества, которые реагируют с примесями с образованием кристаллических осадков; затем осадки отделяют. В других случаях добавки вызывают коагуляцию и осаждение коллоидных примесей или полимеров. Осаждение примесей из раствора применяется во многих производствах органического синтеза, минеральных солей, соды и т. п.

В других случаях из раствора кристаллизуют (осаждают) основной компонент, оставляя примеси в растворе. Так получают в концен-

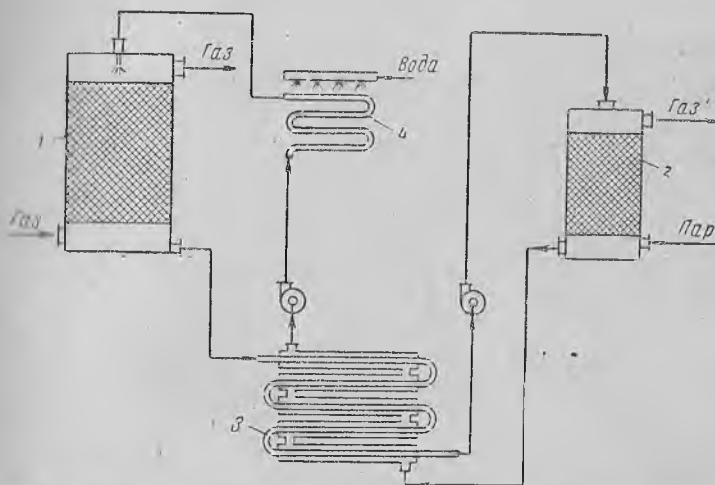


Рис. 9. Схема установки для абсорбционно-десорбционного метода разделения газов:

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

трированном виде многие соли; этот метод часто применяется в гидрометаллургии для выделения концентратов цветных металлов из полиметаллических руд.

Жидкостная экстракция (или экстрагирование) заключается в избирательном растворении некоторых компонентов жидкой смеси. В результате получаются две жидкие фазы, а именно: раствор извлеченных компонентов и оставшаяся часть смеси. Этот метод широко применяется в технологии органических веществ.

Газовые смеси разделяются на отдельные компоненты, главным образом, следующими способами: 1) последовательной конденсацией газов при сжатии (компрессии) и понижении температуры; 2) последовательным испарением газов из предварительно сжиженной их смеси; 3) абсорбционно-десорбционным и 4) адсорбционно-десорбционным методами.

Наиболее часто применяется абсорбционно-десорбционный способ, упрощенная технологическая схема которого приведена на рис. 9. При абсорбционно-десорбционном способе один компонент газовой смеси абсорбируют (поглощают) холодным растворителем, который избирательно растворяет только данный компонент. В результате из абсорбера выходит газовая смесь, освобожденная от поглощенного жидкостью компонента, и вытекает раствор, содержащий абсорбированный компонент. Вытекающий из абсорбера раствор нагревают в теплообменнике и подают в десорбер, где и десорбируют (испаряют) из него поглощенный газ при нагревании. Растворитель охлаждается и снова поступает в абсорбер; он совершает многократную циркуляцию. Так получают концентрированный сероводород при очистке генераторного, коксового и нефтяных газов, концентрированный сернистый ангидрид из отходящих газов цветной металлургии, сырой бензол и пиридиновые основания из коксового газа и т.п.

Адсорбционно-десорбционный способ отличается от предыдущего тем, что газовый компонент поглощается (адсорбируется) твердым поглотителем, а затем десорбируется из него при нагревании. Десорбция нередко заменяется экстракцией, т. е. растворением поглощенного компонента в жидкости, не растворяющей твердый поглотитель.

3. КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ И КОМБИНИРОВАНИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ

Комплексное использование сырья является одной из важнейших народнохозяйственных задач. Раньше из сырья, содержащего несколько ценных компонентов, использовался в данном производстве какой-либо один компонент, остальные же или оставались в продукте балластом, или шли в отходы (отбросы) производства. В настоящее время стремятся к комплексному использованию, т. е. к извлечению каждой составной части сырья в виде отдельного ценного продукта. Это достигается двумя путями: во-первых, разделением пород на составляющие их минералы, т. е. методами обогащения сырья; во-вторых, разнообразной химической переработкой сложного сырья с выделением его составных частей в виде ценных продуктов.

Многие горные породы, сложные минералы, включающие много элементов и многокомпонентные смеси органических веществ, подвергаются комплексной переработке. При этом из одной горной породы можно получать различные металлы, неметаллические элементы, кислоты, соли, строительные материалы. Таким образом, комплексная переработка приводит к комбинированию различных производств.

В качестве примера комплексного использования сырья на рис. 10 приведена схема переработки апатито-нефелиновой породы, громадные залежи которой имеются на Кольском полуострове. Порода

измельчают и разделяют методом флотации на апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ и нефелин $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Нефелиновая фракция содержит нефелин, небольшие количества апатита и титаномагнетита *, а также еще меньшие количества минералов, включающих редкие металлы. Часть минералов, включающих редкие металлы, содержится и в апатитовой фракции. Химическая переработка нефелина разработана и успешно осуществлена



Рис. 10. Схема комплексного использования апатито-нефелиновой породы

на алюминиевых заводах Советского Союза, которые по существу являются металлургическо-химическо-цементными комбинатами. Разработаны и осуществлены на различных предприятиях СССР и других стран отдельные операции переработки апатита.

При комплексном использовании полиметаллических сульфидных руд получают разнообразные цветные металлы, серная кислота и окись железа для выплавки чугуна.

Примерами комплексного использования природных материалов, являющихся смесями органических веществ, могут служить коксование угля с сопровождающими его химическими производствами, переработка нефти, сланца, торфа и древесины. Из каждого вида топлива

* Титаномагнетиты — это комплексные руды железа, титана и ванадия.

получают сотни продуктов. Раньше при коксовании угля единственным продуктом этого процесса был кокс, газ сжигался в печах, а смола выбрасывалась. В настоящее время из коксового газа выделяют бензолные углеводороды, аммиак, сероводород и другие ценные продукты, затем часть газа подвергают глубокому охлаждению, разделяя его на отдельные ценные продукты (H_2 , CH_4 , C_2H_4 и др.), а из смолы, содержащей свыше трехсот органических веществ, на химических заводах получают сотни продуктов. Так, бывшие отходы стали необходимыми для народного хозяйства продуктами, за счет чего снизилась себестоимость кокса.

Много ценных продуктов получается из древесины, особенно при сочетании целлюлозного производства, перерабатывающего стволы деревьев, с сухой перегонкой отходов (щепы, опилок, сучков и пр.).

Проблема комплексного использования сырья тесно связана с важнейшим вопросом экономики химической промышленности — комбинированием предприятий.

Комбинирование нескольких производств на основе комплексного использования одного и того же сырья является наиболее прогрессивной формой организации производства, имеющей большие преимущества. Существует несколько форм комбинирования при комплексном использовании сырья. Для химической промышленности наиболее характерна форма использования отходов основного производства в качестве сырья вновь организуемых подчиненных производств. Приведенные примеры комплексного использования сырья могут служить также и примерами комбинирования предприятий.

Типичный пример комбинирования предприятий с использованием отходов основного производства — объединение заводов цветной металлургии с химическими, в первую очередь с сернокислотными. Производство серной кислоты, объединенное с металлургическим, базируется на отходах последнего — флотационном колчедане (хвосты флотации полиметаллических сульфидных руд) и отходящих печных газах, содержащих SO_2 , используя их как сырье.

Комбинирование предприятий дает высокий экономический эффект, прежде всего в результате размещения нескольких производств в объединенных корпусах и их общего хозяйства — централизованного подсобного обслуживания, объединения и сокращения числа складов, сокращения транспортных путей и т. п., в результате чего капиталовложения на общезаводское хозяйство сокращаются на 60—70%. Благодаря этому себестоимость серной кислоты из отходящих газов цветной металлургии в два раза меньше, чем полученной на самостоятельном предприятии из колчедана.

Комбинирование способствует техническому прогрессу — внедрению новой техники. Так, при комбинировании металлургических предприятий с сернокислотными необходимо совершенствовать обжиговую систему для получения газов с высоким содержанием SO_2 . Поэтому для обжига концентратов цветных металлов приме-

более интенсивные печи кипящего слоя, герметизируют аппаратуру и коммуникации и т. п.

При комбинировании производств на базе использования отходов резко улучшается санитарное состояние городов и рабочих поселков ввиду того, что отходы, ранее загрязнявшие воздух или водоемы, применяются в качестве сырья для производства новых ценных продуктов.

Для создания материально-технической базы коммунизма необходима химизация народного хозяйства. Одним из важнейших элементов химизации является комплексное использование сырья путем сочетания химической переработки отходов с получением из них ценных продуктов и комбинирование предприятий на этой основе.

4. ЗАМЕНА ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ НЕПИЩЕВЫМ И РАСТИТЕЛЬНОГО МИНЕРАЛЬНЫМ

Успехи органической химии позволяют производить ряд ценных органических продуктов из самого разнообразного сырья. Так, например, этиловый спирт, используемый в громадных количествах в производстве синтетического каучука, искусственных волокон, пластических масс, взрывчатых веществ, эфиров и т. п., можно получать из пищевых продуктов (зерна, картофеля, сахарной свеклы) гидролизом древесины и гидратацией этилена. Этилен же, в свою очередь, получается при химической переработке природных газов, нефти и других видов топлива.

Вначале пищевое сырье в производстве спирта стала вытеснять древесина. Из 1 *т* древесины при гидролизе получается около 160 кг этилового спирта, что заменяет 1,6 *т* картофеля или 0,6 *т* зерна. Производство гидролизного спирта обходится дешевле, чем из пищевого сырья. При комплексной химической переработке древесины используется вместо пищевого сырья также в производстве глицерина, кормового сахара, кормовых дрожжей, уксусной, лимонной и молочной кислот и других продуктов.

Особенно быстро развивается производство синтетического спирта гидратацией этилена; таким образом, растительное сырье вытесняется неисчерпаемыми запасами минерального сырья. Себестоимость синтетического спирта из нефтяных газов в три раза ниже, чем из пищевого сырья.

Сильно развивается также производство синтетического каучука из бутан-бутиленовой фракции попутных нефтяных газов, поэтому этиловый спирт теряет доминирующее значение в производстве синтетического каучука.

Из продуктов переработки газов и нефти ныне вырабатывают также уксусную кислоту, глицерин и жиры для производства моющих средств. При этом экономятся громадные количества пищевого сырья и получается более дешевая продукция.

Растительное и животное сырье уже вытеснено в основном минеральным синтетическим в производстве красителей, лаков, лекарственных веществ, душистых веществ, большинства пластических масс и ряда других материалов. Вытесняется растительное сырье веществами, полученными из природных газов, нефти и угля в производстве каучука, химического волокна, спиртов, органических кислот, моющих средств. На очереди стоит получение из непищевых веществ основных продуктов питания: крахмала и сахара и, наконец, синтез составных частей белков.

Замена пищевого сырья — растительного и животного — минеральным ведет к значительному удешевлению сырья. Уменьшение же стоимости сырья значительно снижает основной производственный показатель — себестоимость химической продукции.

5. ВОДА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Использование воды в химической промышленности чрезвычайно разнообразно. В ряде производств она служит сырьем и реагентом, непосредственно участвующим в основных химических реакциях, например, в производстве водорода различными способами, при образовании серной и азотной кислот из соответствующих газов и воды, в производстве соды, едкого натра, едкого кали, гидроокиси кальция и других щелочей и оснований, в различных реакциях гидратации и гидролиза. В некоторых производствах вода не потребляется, а образуется вследствие основных реакций, например, надсмольная вода при коксовании углей, а также при сухой перегонке дерева, торфа и других видов топлива; вода выделяется при сжигании топлива, при окислении аммиака и других водородсодержащих веществ.

Во многих производствах химической, металлургической, пищевой и легкой промышленности вода используется, как растворитель твердых, жидких и газообразных веществ. Нередко ее применяют для механической промывки газов и твердых материалов, из которых она вымывает загрязнения. Применяется вода для пульпирования сыпучих материалов, при их обогащении флотацией и другими мокрыми способами, а также и при химической переработке. Во всех перечисленных примерах вода применяется непосредственно для технологических целей.

В гораздо больших размерах используется вода как теплоноситель. Водой охлаждают реагирующие массы, нагретые в результате экзотермических процессов. Водяной пар или нагретая (нередко перегретая) вода применяется для нагревания взаимодействующих веществ для ускорения процесса или компенсации затрат тепла в эндотермических процессах.

Для теплообмена между реагирующими массами и водой применяются разнообразные теплообменники, холодильники и нагреватели.

но, в которых тепло передается иногда при непосредственном соприкосновении воды с материалами, а чаще через стенки к жидким или газообразным реагирующим массам.

Современные предприятия расходуют огромные количества воды, измеряемые на больших комбинатах миллионами кубических метров в сутки. Расходные коэффициенты по воде составляют на 1 т произведенной продукции примерно следующие величины: для аммиака $1500 \text{ м}^3/\text{т}$, вискозного шелка $2500 \text{ м}^3/\text{т}$, контактной серной кислоты $50 \text{ м}^3/\text{т}$ и т. д. Большая часть этой воды (главным образом, тепло-техническая) может после охлаждения или очистки вновь возвращаться на то же производство; в случае возврата она и называется *оборотной водой*.

Вода является хорошим растворителем многих твердых, жидких и газообразных веществ, поэтому природная вода обычно содержит различные примеси.

Природные воды принято делить на три вида, сильно различающиеся по наличию примесей.

А т м о с ф е р н а я в о д а — вода дождевых и снеговых осадков — характеризуется сравнительно небольшим содержанием примесей, главным образом растворенных газов: кислорода, двуокиси углерода, а также сероводорода, окислов азота, кислородных соединений серы, органических веществ, которые загрязняют атмосферу в промышленных районах (например, в дождевой воде вблизи химических заводов содержится до $70 \text{ мг}/\text{дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$). Атмосферная вода почти не содержит растворенные соли, в частности, соли кальция и магния.

П о в е р х н о с т н ы е в о д ы — речные, озерные, морские — содержат сверх примесей, имеющих в атмосферной воде, разнообразные вещества. Почти всегда содержатся двууглекислые соли кальция, магния, натрия и калия, а также сернокислые и хлористые соли от ничтожных количеств до полного насыщения. В морской воде представлена почти вся таблица элементов, включая драгоценные и радиоактивные металлы. Вода, содержащая менее 1 г солей на 1 кг воды, называется *пресной*, более 1 г — *соленой*. По содержанию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , дающих осадки (накипи) в паровых котлах, реакционных аппаратах и теплообменниках, различают *мягкую воду* при наличии Ca^{2+} и Mg^{2+} до $3 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$, *умеренно-жесткую* (среднюю) $3-6 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$ и *жесткую* более $6 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$.

П о д з е м н ы е в о д ы — воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров — характеризуются разнообразием состава растворенных солей, который зависит от состава и структуры почв и горных пород, через которые просачиваются атмосферные воды и воды поверхностных водоемов, образуя подземные водоемы. Фильтрующая способность почв и горных пород обуславливает высокую прозрачность подземных вод и отсутствие в них примесей органического происхождения. Уникальным сырьем для химической промышленности являются подземные минеральные воды, насыщенные раз-

личными солями. Так, подземные воды, насыщенные хлористым натрием, служат сырьем для производства соды, едкого натра и хлора. Из подземных рассолов получают также иодистые, бромистые и другие соли.

К а ч е с т в о в о д ы определяется ее физическими и химическими характеристиками, такими, как прозрачность, цвет, запах, температура, общее солесодержание, жесткость, окисляемость и реакция воды. Эти характеристики показывают наличие или отсутствие тех или иных примесей.

О б щ е е с о л е с о д е р ж а н и е характеризует наличие в воде минеральных и органических примесей. Количество их определяют по сухому остатку ($мг/дм^3$) испарением 1 л воды и высушиванием плотного остатка при $110^\circ C$ до постоянной массы. Прокаливанием сухого остатка при температуре темно-красного каления по разности масс можно определить раздельно количество минеральных и органических веществ.

Для большинства производств основным качественным показателем служит жесткость воды, обусловленная присутствием в воде солей кальция и магния. Жесткость выражается в миллиграмм-эквивалентах ионов кальция или магния, содержащихся в 1 $дм^3$ воды, т. е. за единицу жесткости принимают содержание $20,04 мг/дм^3$ иона кальция или $12,16 мг/дм^3$ иона магния. Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

В р е м е н н а я (карбонатная, или устранимая) жесткость обусловлена присутствием в воде двууглекислых солей кальция и магния (бикарбонатов), которые при кипячении воды переходят в нерастворимые углекислые соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



П о с т о я н н а я (некарбонатная, неустраняемая) жесткость обуславливается содержанием в воде всех других солей кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии. Сумма временной и постоянной жесткости называется *общей жесткостью*.

Принята следующая классификация природных вод по жесткости

Количество Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 $дм^3$ воды, $мг-экв$	Класс жесткости воды
0—1,5	Очень мягкая
1,5—3	Мягкая
3—6	Умеренно жесткая
6—10	Жесткая
>10	Очень жесткая

О к и с л я е м о с т ь воды обусловлена наличием в воде органических примесей и определяется количеством миллиграммов пер-

манганата калия, израсходованным при кипячении 1 л воды с избытком KMnO_4 в течение 10 мин.

Реакция воды — степень ее кислотности или щелочности — характеризуется концентрацией водородных ионов и определяется при помощи индикаторов. Реакция природных вод близка к нейтральной, рН* колеблется в пределах 6,8—7,3. Реакция оборотных вод зависит от характера производства. При $\text{pH} < 6,5$ — вода кислая, при $\text{pH} > 7,5$ — вода щелочная.

Производства в зависимости от целевого назначения воды предъявляют строго определенные требования к ее качеству, к наличию примесей в ней; допустимые количества примесей регламентируются соответствующими ГОСТами.

Вредность примесей связана с их химическим составом или дисперсным состоянием, а также с технологией производства, использующего воду. Грубодисперсные, механические взвеси засоряют трубопроводы и аппараты, уменьшая их производительность, образуют пробки, которые могут вызвать аварию. Примеси, находящиеся в виде коллоидных частиц, засоряют диафрагмы электролизеров, вызывают вспенивание воды и перебросы в котлах и аппаратах.

Огромный вред приносят растворенные в воде соли и газы, образующие накипи и вызывающие поверхностное разрушение металлов вследствие коррозии.

Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды — удаление из нее вредных примесей, находящихся в молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Основные операции водоподготовки: очистка от взвешенных примесей отстаиванием и фильтрованием, умягчение, а в отдельных случаях — обессоливание, нейтрализация, дегазация и обеззараживание.

Процесс отстаивания позволяет осветлять воду вследствие удаления из нее грубодисперсных взвешенных примесей, оседающих под действием силы тяжести на дно отстойника. Отстаивание воды проводят в непрерывно-действующих отстойных бетонированных резервуарах.

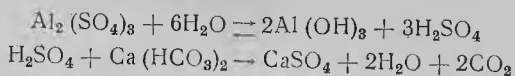
Для достижения полного осветления и обесцвечивания декантируемую из отстойников воду подвергают коагуляции с последующим фильтрованием. Коагуляция — высокоэффективный процесс разделения гетерогенных систем, в частности, выделение из воды мельчайших глинистых частиц и белковых веществ. Осуществляют коагуляцию внесением в очищаемую воду небольших количеств электролитов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и некоторых других соединений, называемых коагулянтами.

Физико-химическая сущность этого процесса в упрощенном виде состоит в том, что коагулянт в воде превращается в агрегат несущих

* рН — водородный показатель; $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$.

заряд частиц, которые, взаимодействуя с противоположно заряженными частицами примесей, обуславливают выпадение нерастворимого коллоидного осадка.

Так, сернокислый алюминий в результате гидролиза и взаимодействия с солями кальция и магния, растворенными в воде, образует хлопьевидные положительно заряженные частицы гидроокиси алюминия



Взаимодействие положительно заряженной гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и несущих отрицательный заряд примесей (глинистые частицы и др.) приводит к быстрой коагуляции, т. е. к образованию коллоидного осадка. Одновременно идет процесс адсорбции на поверхности осадка органических красящих веществ, в результате чего вода обесцвечивается.

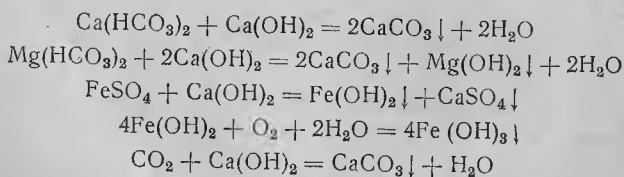
Умягчение воды состоит в удалении солей кальция и магния, обуславливающих жесткость воды. В промышленности применяют различные методы умягчения, сущность которых заключается в связывании ионов кальция и магния при помощи реагентов в нерастворимые и легко удаляемые соединения. Так, применяя химические методы, ионы кальция и магния удаляют при помощи реагентов, образующих нерастворимые, выпадающие в осадок кальциевые и магниевые соли.

По применяемым реагентам различают способы: известковый (гашеная известь), содовый (кальцинированная сода), натронный (едкий натр) и фосфатный (тринатрийфосфат).

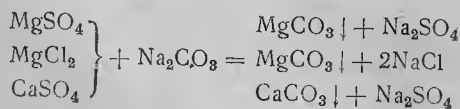
Наиболее экономично из химических методов применение комбинированного способа умягчения, обеспечивающего устранение временной и постоянной жесткости, а также связывание CO_2 , удаление ионов железа, коагулирование органических и других примесей. Таким методом является известково-содовый в сочетании с фосфатным для наиболее полного умягчения.

Химизм процессов характеризуется следующими реакциями:

1. Обработка гашеной известью (устранение временной жесткости)

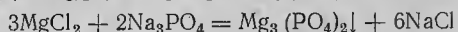


2. Обработка кальцинированной содой (устранение постоянной жесткости)



Известково-содовый метод позволяет производить лишь грубое умягчение примерно до $0,3 \text{ мг-экв/дм}^3$.

В. Обработка тринатрийфосфатом (более полное осаждение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} примерно до $0,03 \text{ мг-экв/дм}^3$)



Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала; это определяет высокую эффективность фосфатного метода.

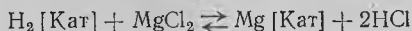
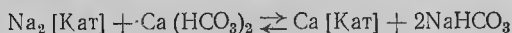
Значительный экономический эффект дает сочетание химического метода умягчения с физико-химическим, т. е. ионообменным методом.

Сущность ионообменного способа состоит в удалении из воды ионов кальция и магния при помощи ионитов, способных обменивать свои ионы на ионы, содержащиеся в воде. Различают процессы катионного и анионного обмена; соответственно иониты называют катионитами и анионитами.

В качестве катионитов применяют сульфоуголь или высокомолекулярные смолы, содержащие активные группы с ионами H^+ , Na^+ или NH_4^+ .

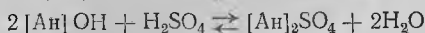
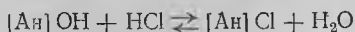
В основе катионного процесса умягчения лежат реакции обмена ионов натрия и водорода — катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода — H-катионированием.



Таким же образом извлекаются из воды ионы других металлов.

Аниониты — это высокомолекулярные вещества, содержащие активные группы с ионами OH^- , HCO_3^- или CO_3^{2-} . Пропуская через слой анионита воду, предварительно освобожденную от ионов металлов, извлекают из нее анионы, не допустимые по технологическому назначению воды:



Приведенные реакции показывают, что ионообменный способ может обеспечить как умягчение воды, так и обессоливание, т. е. полное удаление солей из воды.

Реакции ионообмена обратимы, и для восстановления обменной способности ионитов проводят процесс регенерации. Регенерацию Na-катионитов осуществляют при помощи растворов поваренной соли, а H-катионитов — при помощи растворов минеральных кислот. Аниониты регенерируют растворами щелочей, бикарбоната или карбоната натрия.

На рис. 11 представлена схема обессоливания воды с применением ионообмена (катионирование и анионирование). Вода равномерно подается в Н-катионитовый фильтр (рис. 12), где на слое крупного кварцевого песка расположены зерна катионита, обеспечивающие

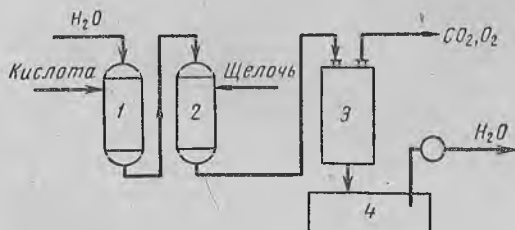


Рис. 11. Схема установки для обессоливания воды с применением ионообмена:

1 — Н-катионитовый фильтр; 2 — анионитовый фильтр;
3 — дегазатор; 4 — приемник очищенной воды

удаление из воды ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ и других обменом их на ион водорода. Затем вода поступает в ОН-анионитовый фильтр для связывания анионов путем обмена их на ион OH^- и далее в дегазатор, где происходит выделение растворенных в воде CO_2 , O_2 и др.

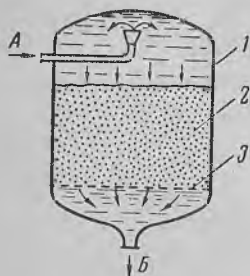


Рис. 12. Схема катионитового фильтра:

1 — корпус; 2 — слой катионита; 3 — копкачковая решетка; А — ввод воды или регенерационного раствора; Б — вывод воды или регенерационного раствора

Периодически фильтр отключают и регенерируют ионит пропусканием концентрированного раствора, содержащего исходный ион.

Расчет ионообменных устройств производится для определения суммарной площади F фильтров-ионообменников, находящихся в работе, и числа рабочих фильтров на установке.

Общая площадь фильтров F в квадратных метрах определяется следующим образом:

$$F = \frac{mL}{w_p}, \quad (\text{II}, 7)$$

где m — коэффициент расхода умягченной воды на нужды установки (регенерация ионообменников и др.); m принимается в пределах

1,10—1,25; L — полезная производительность умягчительной установки, $\text{м}^3/\text{ч}$; w_p — расчетная скорость пропускания воды через ионит, $\text{м}/\text{ч}$.

Расчетную скорость фильтрации воды находят из соотношения

$$w_p = \frac{E_p H}{\tau h_0 + 0,015 E_p d^2 \lg \frac{h_0}{h_{\phi}}}, \quad (\text{II}, 8)$$

где E_p — рабочая обменная способность ионита (емкость ионита), $\text{г-экв}/\text{м}^3$; H — высота слоя ионита, м ; τ — период работы фильтра

(между регенерациями), q ; h_0 — общая (начальная) жесткость воды, мг-экв/дм³; d — средний диаметр зерен ионита, мм; h_ϕ — остаточная жесткость воды после умягчения, мг-экв/дм³.

Остаточную жесткость воды после умягчения определяют аналитически или расчетом по формуле

$$h_\phi = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \cdot \frac{M^2}{800}, \quad (\text{II}, 9)$$

где α — коэффициент эффективности регенерации, учитывающий неполноту регенерации катионита; M — сумма концентраций катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+) в умягчаемой воде, мг-экв/дм³.

Рабочую емкость ионита определяют по формуле

$$E_p = \alpha \beta_{Na} E_n - 0,5 q h_0, \quad (\text{II}, 10)$$

где β_{Na} — коэффициент, учитывающий снижение обменной способности катионита при наличии в воде ионов натрия; E_n — полная обменная способность (емкость) катионита, мг-экв/м³; q — удельный расход воды на отмывку катионита после регенерации, м³/м³; q принимают равным 5 м³/м³.

Числовые значения коэффициентов α , β_{Na} и др. находят по опытным данным. Период работы фильтра τ принимают в пределах 6,5—22,5 ч. Рекомендуемая скорость пропускания воды через катионит w_p зависит от h_0 и выбирается в пределах 5—20 м/ч.

Число рабочих фильтров в установке n определяют по общей площади фильтров F [формула (II, 7)] из соотношения

$$n = \frac{4F}{\pi D_\phi^2}, \quad (\text{II}, 11)$$

где D — диаметр фильтра, м.

Нейтрализация применяется главным образом для оборотной воды, которая загрязняется анионами в производственных процессах. Для нейтрализации используют известь или соду.

Дегазация воды от таких вредных коррозионноспособных газов, как H_2S , SO_2 , CO_2 , осуществляется в основном аэрированием, т. е. соприкосновением воздуха с водой при ее разбрызгивании или в градирнях. Применяют и химические реагенты, например H_2S окисляют хлорированием. Для удаления кислорода в воду добавляют восстановители, например сульфит натрия.

Обеззараживание воды осуществляется хлорированием, озонированием. На химических предприятиях специальное обеззараживание применяется редко.

Полная очистка, обессоливание, а также частичная дегазация и обеззараживание воды достигаются ее перегонкой — дистилляцией. Дистиллированная вода широко применяется в производстве чистых продуктов и в лабораторной практике.

Вода, применяемая в производстве, обычно нагревается, поэтому оборотную воду охлаждают в специальных водоемах (прудах),

разбрызгиванием в бассейнах, в градирнях при стекании по насадке навстречу охлаждающему воздуху.

Очистка сточных промышленных вод — важная и в то же время трудная задача. Воды, которые применялись в производстве, могут содержать механические взвеси и растворенные кислоты, щелочи, соли в различных комбинациях. Воды производств органических веществ часто содержат фенол и другие ядовитые вещества, опасные для живых существ.

Особенно опасны для живой природы сточные воды коксохимических предприятий (содержащие фенол, пиридиновые основания, смолы), предприятий нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности (нафтеновые кислоты, меркаптаны, нефть), целлюлозно-бумажных заводов, особенно при сбросе ими не обезвреженных сульфитных щелоков.

Для каждого предприятия установлены санитарные нормы предельного содержания вредных и ядовитых веществ в сточных водах в зависимости от комбинации загрязнений и размеров водоема, в который стекают воды. Например, в сточных водах некоторых заводов допускается около 30 мг/дм^3 какой-либо кислоты, до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ хлора и до $0,002 \text{ мг/дм}^3$ фенола. Однако и в столь малых количествах данные вещества не безвредны для живой природы.

Методы очистки сточных вод разделяют на физико-механические (отстаивание, фильтрация и т. п.), физико-химические (адсорбция, экстракция вредных примесей, отгонка их с водяным паром и т. п.), термические (например, испарение и сжигание органической части сухого остатка), химические (нейтрализация вредных веществ, перевод их в неактивную безвредную форму, например, окислением и др.) и, наконец, биохимические.

Наиболее распространенные методы очистки сводятся к осаждению примесей, фильтрации и нейтрализации вредных и агрессивных веществ или прибавлению реагентов, способствующих превращению ядовитых веществ в неактивную форму. Органические вещества (фенол, анилин и др.) нередко удаляют из воды отгонкой с водяным паром, экстракцией другими жидкостями, не растворимыми в воде, продувкой воды воздухом в градирнях и т. п.

Один из наиболее надежных методов очистки сточных вод — это биохимическое окисление органических примесей. В частности при помощи бактерий окисляются остатки фенола, вредные примеси, содержащиеся в щелоках сульфидно-целлюлозного производства, и т. п. Биохимическую очистку осуществляют на «полях орошения» в естественных условиях или же в резервуарах и фильтрах, где созданы условия, благоприятные развитию соответствующих бактерий. Эти сооружения обычно громоздки.

Мелкая взвесь удаляется из сточных вод промышленных предприятий путем применения коагулянтов и флокулянтов. Флокулянтами называют высокомолекулярные вещества, которые гидролизуются в водном растворе. Например, применение флокулянта полиа-

кристаллида совместно с коагулянтом сернокислым алюминием является эффективным средством коагуляции и отделения мельчайших неорганических и органических взвесей.

Сточные воды заводов цветной металлургии, содержащие ионы меди, свинца, никеля, цинка и других металлов, очищают осаждением катионов в виде нерастворимых соединений с последующей фильтрацией или применением ионообменников. В катионитовом фильтре (см. рис. 12) достигается полное удаление из раствора ионов металлов. При регенерации катионитов уловленные металлы переходят в раствор, из которого извлекаются в концентрированном виде.

Важной народнохозяйственной задачей является разработка более совершенных способов очистки сточных вод и сооружение на химических предприятиях очистных устройств, обеспечивающих высокую степень очистки.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1. ВИДЫ И ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В химической промышленности протекают разнообразные процессы, связанные или с выделением, или с затратой, или со взаимными превращениями энергии. Энергия затрачивается не только непосредственно на проведение химических реакций, но и на осуществление так называемых вспомогательных операций: транспортировку материалов, дробление, фильтрацию, сжатие газов и т. п. Поэтому практически все химические предприятия являются потребителями энергии.

Показателем энергоемкости того или иного химического производства является расход энергии на единицу получаемой продукции.

Расход энергии обычно в промышленной практике определяется количеством киловатт-часов, килокалорий (килоджоулей) или же количеством топлива (тонн, килограммов, кубических метров), затраченных на производство весовой или объемной единицы того или иного продукта; например: квт-ч/т , ккал/кг , т/т , кг/м^3 и т. п.

Расход энергии на получение различных химических продуктов не одинаков: имеются производства, отличающиеся высокой энергоемкостью, и производства с относительно небольшим потреблением энергии.

Несмотря на наличие производств, потребляющих небольшие количества энергии на тонну продукции, крупные масштабы современных химических комбинатов и заводов обуславливают все возрастающую потребность во всех видах энергии. Капитальные затраты на энергетическую базу при строительстве химических предприятий составляют от 13 до 53%.

На химических предприятиях применяются различные виды энергии.

Э л е к т р и ч е с к а я э н е р г и я на химических предприятиях применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов), электротермических (плавление, нагревание, синтезы при высоких температурах и т. д.), электромагнитных процессов. В промышленности применяются процессы, связанные с использованием электростатических явлений (осаждение пылей и туманов, электрокрекинг углеводородов и др.).

Широко в химической промышленности используется превращение электрической энергии в механическую, которая необходима,

главным образом, для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы вентиляторов, компрессоров и т. п.

Программа Коммунистической партии Советского Союза предусматривает бурные темпы развития производства электрической энергии. Годовое производство электрической энергии должно достигнуть к 1980 г. 2700—3000 млрд. *квт-ч*. Выполнение столь грандиозной задачи создает благоприятные условия для развития химической промышленности, которая уже в настоящее время использует около 10—12% производимой в стране электроэнергии.

Средний расход электрической энергии на производство некоторых химических продуктов приведен ниже:

Продукт	Расход энергии, <i>квт-ч/т</i>
Алюминий	18 000—20 000
Магний	17 500—18 000
Карбид кальция, 80%-ный	2700—3200
Фосфор	13 000—20 000
Синтетический аммиак	3000—3500
Хлор	2300—3500
Серная кислота	60—100
Сульфат аммония	30—70
Аммиачная селитра	7—15
Суперфосфат	2—10

Источниками электрической энергии являются энергия воды на гидроэлектрических станциях и превращение тепловой энергии в механическую, а затем механической в электрическую на тепловых и атомных электростанциях. В последнее время успешно ведутся работы по непосредственному превращению тепловой энергии в электрическую.

Тепловая энергия в химической промышленности применяется, во-первых, для осуществления разнообразнейших физических процессов, не сопровождающихся химическими реакциями, — нагрев, плавление, сушка, выпарка, дистилляция и т. п. и, во-вторых, для нагрева реагентов при проведении химических реакций.

Источниками тепловой энергии служат топлива, при сжигании которых получают топочные газы. Они могут быть непосредственно использованы в качестве теплоносителей или же для получения водяного пара, перегретой воды и других теплоносителей. Расход пара, который в огромных количествах применяется в химической промышленности, представлен в табл. 1.

Помимо топлив для получения тепла используется преобразование электрической энергии в тепловую.

Внутриядерная энергия, выделяемая при различных превращениях атомных ядер или при синтезе ядер водорода и ядра гелия, применяется для производства электрической энергии

на атомных электростанциях. В научно-исследовательских лабораториях и на промышленных предприятиях различные радиоактивные материалы потребляются для аналитических целей и автоматического контроля и регулирования процессов.

Т а б л и ц а 1

Средний расход пара на производство некоторых химических продуктов

Продукт	Расход пара		
	Мкал/т	Мдж/т	$\frac{m}{m}$ ($P = 7-8 \text{ атм}$)
Винилацетат	4,40	18,4	6—7
Едкий натр (100%-ный)	4,03	16,8	6,0
Сульфат аммония	1,75	7,4	3—8
Дибutilфталат	1,48	6,2	2—4
Аммиачная селитра	0,4	1,7	0,4—1

Большое распространение получают радиационно-химические процессы, в которых под влиянием радиоактивных излучений протекают реакции полимеризации, получения фенола, анилина и других продуктов. Дальнейшее развитие атомной энергетики с использованием атомной энергии в мирных целях является актуальнейшей задачей современности.

Х и м и ч е с к а я э н е р г и я используется в гальванических элементах и аккумуляторах, где она преобразуется в электрическую. Эти источники энергии представляют большой интерес, как обладающие высоким к. п. д.

С в е т о в а я э н е р г и я за последнее время приобретает все большее использование в химической промышленности для реализации фотохимических реакций: синтеза хлористого водорода из элементов, галогенирования органических соединений и других процессов.

Фотоэлектрические явления, в которых происходит превращение световой энергии в электрическую, применяются для автоматического контроля и управления технологическими процессами.

Вторичные энергетические ресурсы, представляющие собой энергетические отходы или побочные продукты производства — отходящие газы, горячие жидкости, пар и другие, имеют большое значение для энергоснабжения химических предприятий.

Источники энергии, используемые на промышленных предприятиях, могут быть различными. Они оцениваются по характеру энергетических ресурсов, энергетической ценности, запасам.

Характер энергетических ресурсов определяется возможностью воспроизведения энергетических ресурсов после их использования. С этой точки зрения ресурсы делятся на невозобновляемые и возобновляемые. К невозобновляемым источникам энергии относятся

уголь, нефть, сланцы, природный газ. Гидроэнергия, растительное топливо, энергия ветра, солнечная энергия относятся к непрерывно возобновляемым источникам энергии.

Энергетическая ценность отдельных источников энергии определяется количеством энергии, которое можно получить при их использовании. Для топлив, например, энергетическая ценность характеризуется количеством киловатт-часов, получаемых при полном использовании теплоты сгорания 1 кг или 1 м³ данного топлива. Для сравнения различных топлив приняты средние энергетические единицы, выражаемые в *квт-ч/кг* или *квт-ч/м³*:

Топливо	Энергия, <i>квт-ч/кг</i>
Каменный уголь	8,0
Кокс	7,2
Бурый уголь	2,5
Торф	4,0
Коксовый газ	4,8*
Природный газ	10,6*

Запасы, а также их географическое положение, доступность, возможность трансформации энергии и передачи ее на расстояние и ряд других факторов позволяют судить о практической возможности использования энергетических ресурсов.

СССР по запасам энергетических ресурсов — богатейшая страна мира. Важнейшими источниками энергии являются минеральные или ископаемые топлива. Мировые запасы основных видов ископаемого топлива оцениваются примерно свыше 6000 млрд. *т* условного топлива, из которого 91,8% приходится на каменный уголь и лигниты, 3,1% — на нефть и 1,9% — на природный газ. Однако в мировом энергетическом балансе имеется тенденция вытеснения угля наиболее экономичными видами топлива — нефтью и природным газом. В то время, например, как по нефти суммарная добыча в капиталистических странах в 1956 г. возросла в 3 раза по сравнению с 1937 г., добыча угля осталась на уровне, существовавшем до первой и второй мировых войн.

Такая же тенденция имеется в структуре энергетического баланса Советского Союза. Предусматривается, что с 1960 по 1980 г. добыча нефти увеличится в 4,7—4,8 раза и достигнет 690—710 млн. *т*, газа — в 14,4—15,2 раза и станет равной 680—720 млрд. м³, а угля — в 2,3—2,34 раза, что соответствует 1180—1200 млн. *т*.

Мировые запасы урана и тория обладают энергией, превосходящей в десятки раз потенциальную энергию разведанных запасов угля, нефти и природного газа вместе взятых. Поэтому чрезвычайно интересно использование атомной энергии в промышленных целях. По мере удешевления производства этого вида энергии в СССР разворачивается строительство атомных электростанций, в особен-

* Данные выражены в *квт-ч/м³*.

ности в районах с недостатком других источников энергии, и расширяется применение атомной энергии в мирных целях.

Большое значение, вероятно, приобретут такие источники энергии, как солнечная, энергия ветра, приливов и отливов, тепла земных недр.

Размещение химических предприятий, отличающихся большими масштабами потребления энергии, зависит от наличия дешевого топлива и электрической энергии. В этой связи следует отметить роль местных видов топлива, которые, как правило, обходятся дешевле привозных. Однако в некоторых случаях использование транспортируемого на дальние расстояния по трубопроводам газа более рентабельно, чем использование местных топлив. Таково положение, например, с углем Подмосковского бассейна, который стоит много дороже природного газа, получаемого из Ставрополя, Средней Волги или Западной Украины.

2. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

В химических производствах, потребляющих большие количества энергии, энергетические затраты влияют на технико-экономические показатели процессов. Критерием экономичного использования энергии является «коэффициент использования энергии». Коэффициентом использования энергии η_e называется отношение количества энергии, которое теоретически требуется затратить на получение весовой (или объемной) единицы продукта $W_{\text{т}}$, к количеству практически затраченной энергии $W_{\text{пр}}$:

$$\eta_e = \frac{W_{\text{т}}}{W_{\text{пр}}} \cdot 100\% \quad (\text{III}, 1)$$

Во многих производствах эти коэффициенты очень низки, что свидетельствует о непроизводительном расходовании энергии. Ограниченность энергетических ресурсов, в ряде случаев высокая стоимость энергий ставят задачу экономного и рационального ее использования.

На химических предприятиях из всех видов потребляемой энергии первое место принадлежит тепловой энергии. Степень использования тепла в химико-технологическом процессе выражается тепловым к. п. д. $\eta_{\text{т}}$, под которым понимается отношение количества тепла, использованного непосредственно на осуществление основных химических реакций $Q_{\text{т}}$, к общему количеству затраченного тепла $Q_{\text{пр}}$:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{Q_{\text{т}}}{Q_{\text{пр}}} \cdot 100\% \quad (\text{III}, 2)$$

Тепловой к. п. д. является частным случаем коэффициента использования энергии.

Для определения теплового к. п. д. аппарата составляется тепловой баланс. Тепловой баланс основан на законе сохранения энергии; он показывает, какое количество тепла поступает в реакционный аппарат и на что это тепло расходуется. Например, в печи для обжига известняка основная химическая реакция — это термическая диссоциация карбоната кальция с получением извести — окиси кальция. Тепловой баланс известково-обжигательной печи представлен в табл. 2.

Таблица 2

Тепловой баланс известково-обжигательной печи

Приход		Расход	
статья	кдж/кг	статья	кдж/кг
От сгорания топлива	4390	1. На испарение влаги известняка . .	155
		2. На разложение карбоната кальция	2850
		3. Потери тепла:	
		а) с отходящими газами	834
		б) от неполноты сгорания топлива	197
		в) с выгружаемой из печи известью	90
		г) через стенки печи	264
Итого	4390	Итого	4390

В данном случае тепловой к. п. д. — это отношение количества тепла, расходуемого на диссоциацию карбоната кальция Q_t , к общему количеству затраченного тепла $Q_{пр}$. В процентах он равен

$$\eta_t = \frac{Q_t}{Q_{пр}} 100 = \frac{2850}{4390} \cdot 100 = 65\%.$$

В приведенном примере значительное количество тепла теряется с продуктами, выходящими из печи, — отходящими газами и выгружаемой известью:

$$\frac{834 + 90}{4390} \cdot 100 = 21\%.$$

Такого типа потери тепла имеются в ряде химико-технологических процессов.

Тепло газообразных продуктов реакции или отходящих газов может быть использовано для предварительного нагрева материалов, поступающих в реакционные аппараты. Принципиальная схема такого процесса изображена на рис. 13. Реагенты поступают в теплообменник, например трубчатый,

где нагреваются горячими продуктами, выходящими из реакционного аппарата, и затем подаются в реактор. В этом примере теплообмен между горячими и холодными продуктами происходит через стенки трубок теплообменника. Такого типа теплоиспользующие аппараты называются рекуператорами.

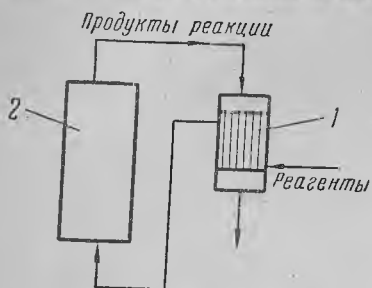


Рис. 13. Использование тепла продуктов реакции или отходящих газов:

1 — теплообменник; 2 — реакционный аппарат

В промышленности для использования тепла газообразных продуктов реакции или же отходящих газов, кроме рекуператоров, используются так называемые регенераторы.

Регенераторы — периодически действующие камеры, заполненные насадкой (обычно насадкой служат решетки из кирпича). Для создания непрерывного процесса необходимо иметь по крайней мере два регенератора (рис. 14).

Газы, имеющие высокую температуру, входят в регенератор с насадкой по трубе. Заслонки установлены таким образом, что газы проходят через регенератор, отдавая тепло насадке и покидают регенератор через трубу. В это же время холодные газы по трубе поступают в регенератор, насадка которого предварительно нагрета, отбирают у нее тепло и уходят по трубе. Через некоторое время положение заслонок автоматически изменяется (на рис. 14 показано пунктиром) и тогда через горячую насадку регенератора начинают проходить холодные газы, а через охлажденную насадку регенератора — горячие и т. д.

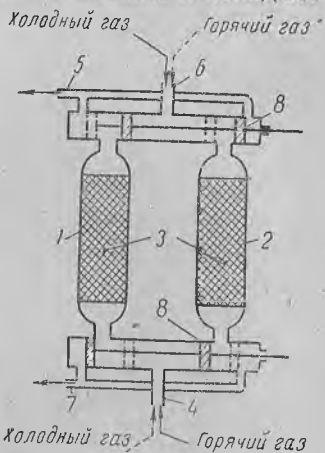


Рис. 14. Схема работы регенератора:

1, 2 — регенераторы; 3 — насадка регенераторов; 4, 6 — трубы для ввода газа в регенератор; 5, 7 — трубы для вывода газа из регенератора; 8 — заслонка

Тепло газообразных продуктов реакции и отходящих газов используют для производства пара в так называемых котлах-утилизаторах. Одна из конструкций котлов-утилизаторов изображена на рис. 15. Горячие газы движутся по трубам, помещенным в корпусе котла. В межтрубном пространстве находится вода, которая поступает через штуцер. Образующийся пар, проходя влагоотделитель, выводится из котла через вентиль.

Тепло отходящих продуктов на химических заводах может быть использовано для сушки, выпарки, дистилляции и других процессов. Тепловые потери в окружающую среду

в приведенном примере обжига известняка составляют

$$\frac{264}{4390} \cdot 100 = 6\%.$$

В ряде химико-технологических процессов величина потерь в окружающую среду достигает 10—15% от общего количества затраченного тепла. Эти потери уменьшают, во-первых, тепловой изоляцией аппаратуры и, во-вторых, конструктивным оформлением и выбором таких ее габаритов, которые обеспечивают минимальную поверхность теплоотдачи в окружающую среду.

При рациональном использовании тепловой энергии экономятся огромные количества топлива. В современных условиях нельзя

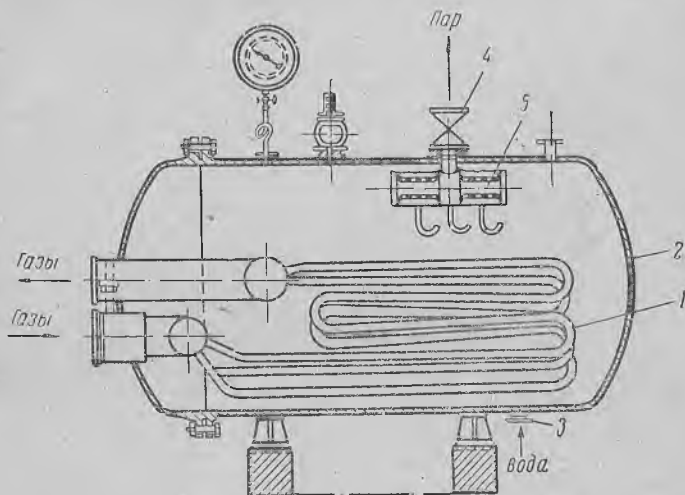


Рис. 15. Котел-утилизатор:

1 — трубы; 2 — корпус; 3 — штуцер для ввода воды; 4 — вентиль;
5 — влагоотделитель

рассматривать топливо только как источник тепловой энергии. Уголь, торф, сланцы, нефть, природные газы — ценнейшее и важнейшее сырье химической промышленности. Задача заключается в комплексном энерго-химическом использовании топлива как сырья для химической промышленности и как источника получения энергии.

Использование электрической энергии рассматривается в специальных курсах электротехники. Однако в химических производствах имеются специфические особенности расходования электроэнергии. Например, в электрохимических процессах расход электрической энергии снижается устранением омических потерь в контактах и токоподводящих шинах, уменьшением сопротивления электролита за счет повышения его электропроводности и сокращения

расстояния между электродами, в ряде случаев уменьшением поляризации электродов и перенапряжения. В электрических печах расход энергии зависит от конструкций печей, качества электродов, сопротивление которых стремятся снизить, силы питающего тока и от ряда других причин.

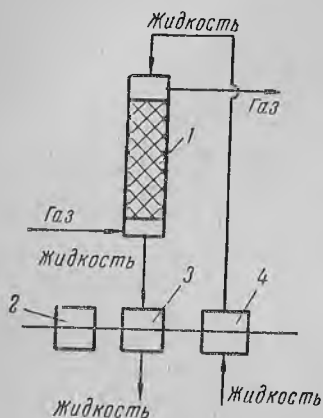


Рис. 16. Схема агрегата мотор—насос—турбина:

1 — башня; 2 — мотор; 3 — турбина; 4 — насос

В процессах, протекающих при высоких давлениях, для снижения расхода электрической энергии, преобразуемой в механическую, стремятся использовать энергию сжатых газов или жидкостей, находящихся под давлением. Примером этого может служить установка так называемых агрегатов мотор — насос — турбина, принцип действия которых показан на рис. 16. Газ, находящийся под давлением, поступает в нижнюю часть башни и соприкасается с орошающей башню жидкостью. Газ выходит из башни сверху, а жидкость снизу. Рядом с башней расположен агрегат мотор — насос — турбина, в котором

мотор, колесо турбины и рабочие колеса многоступенчатого насоса имеют общий вал. Насос подает жидкость на орошение башни. Жидкость, вытекающая из башни и находящаяся под давлением, попадает на лопатки турбины, вращает колесо турбины и теряет энергию. Поскольку колеса турбины и насоса находятся на одном валу, энергия жидкости, таким образом, используется для работы насоса, т. е. для подачи жидкости на орошение башни. Потери энергии компенсируются питанием электрической энергией мотора.

Аналогичным образом используется энергия сжатых газов.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1. ПОНЯТИЕ О ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В химической технологии рассматривается совокупность физических и химических явлений, из комплекса которых и складывается технологический процесс.

Химико-технологический процесс, как правило, складывается из следующих взаимосвязанных элементарных процессов (стадий): 1) *подвода реагирующих компонентов в зону реакции*; 2) *химических реакций*; 3) *отвода из зоны реакции полученных продуктов*.

1. Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается молекулярной диффузией или конвекцией. При сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называют также турбулентной диффузией. В двух- или многофазных системах * подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорбцией, адсорбцией или десорбцией газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением жидкостей или возгонкой твердых веществ. Межфазный переход — это сложный диффузионный процесс.

2. Х и м и ч е с к и е р е а к ц и и — это второй этап химико-технологического процесса. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. В результате, кроме основного, образуются побочные продукты (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) или же отходы и отбросы производства, т. е. продукты реакций, не имеющие значительной ценности и не находящие достаточного применения в народном хозяйстве. Побочные продукты и отходы производства могут образоваться как при основной реакции, наряду с основным продуктом, так и вследствие побочных реакций между основными исходными веществами, а также между основ-

* Системой называется группа веществ, находящихся в физическом или химическом взаимодействии. Фазой называется совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела.

ными веществами и примесями. Обычно при анализе производственных процессов учитываются не все реакции, а лишь те из них, которые имеют определяющее влияние на количество и качество получаемых основных продуктов.

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

Общая скорость технологического процесса может лимитироваться скоростью одного из трех составляющих элементарных процессов, который протекает медленнее других. В других случаях скорости отдельных процессов соизмеримы. Если наиболее медленно идут химические реакции и они лимитируют общую скорость, то говорят, что процесс происходит в кинетической области*; в этом случае технологи стремятся усилить именно те факторы (концентрация исходных веществ, температура, применение катализаторов и пр.), которые влияют особенно на скорость реакции. Если общую скорость процесса лимитируют подвод реагентов в зону реакции или отвод продуктов, то это значит, что процесс происходит в диффузионной области. Скорость диффузии стремятся увеличить прежде всего перемешиванием (турбулизацией реагирующей системы), повышением температуры и концентраций, переводом системы из многофазной в однофазную и т. п. Если скорости всех элементов, составляющих технологический процесс, соизмеримы (почти одинаковы), то необходимо воздействовать прежде всего такими факторами, которые ускоряют как диффузию, так и реакции, т. е. повышать концентрацию исходных веществ и температуру.

Знание основных закономерностей химической технологии существенно облегчает нахождение такого технологического режима, который позволяет проводить процесс наиболее эффективно, т. е. с большой интенсивностью, до наивысшего выхода продукта, при хорошем качестве его.

Технолог использует основные закономерности как при анализе существующего производства для его улучшения, так и, в особенности, при организации нового производства.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта называется технологическим режимом. Для большинства химико-технологических процессов основными параметрами режима являются температура,

* Химическая кинетика — это учение о скоростях и механизме химических процессов.

давление, применение катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов. Для некоторых типов химико-технологических процессов первостепенное значение приобретают иные показатели режима, нехарактерные для большинства химико-технологических процессов; так, например, электрохимические процессы характеризуются напряжением и плотностью тока, радиационно-химические — переменным уровнем радиации.

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

На конструкцию реакторов и скорость процессов сильно влияет способ и степень перемешивания реагентов. В свою очередь способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Именно агрегатное состояние перерабатываемых веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. Поэтому при изучении общих закономерностей химической технологии *принято делить процессы и соответствующие им реакторы прежде всего по агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ.*

По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие им технологические процессы делятся на однородные, или гомогенные, и неоднородные, или гетерогенные.

Гомогенными системами называются такие системы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г), жидкой (Ж), твердой (Т).

В гомогенных системах взаимодействующих веществ реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных, механизм всего технологического процесса проще и соответственно управление процессом легче, поэтому технологи на практике часто стремятся к гомогенным процессам, т. е. переводят твердые реагирующие вещества, или по крайней мере одно из них, в жидкое состояние плавлением или растворением; с той же целью производят абсорбцию газов или конденсацию их.

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз *. Можно представить себе следующие двухфазные системы: газ — жидкость; газ — твердое тело; жидкость — жидкость (несмешивающиеся); жидкость — твердое тело и твердое тело — твердое тело. В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г—Ж, Г—Т, Ж—Т. Нередко производственные процессы протекают в многофазных гетерогенных системах, например, Г—Ж—Т, Г—Т—Т, Ж—Т—Т, Г—Ж—Т—Т ** и т. п.

Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап процесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г—Т, Г—Ж, Ж—Т, которые обычно и определяют общую скорость процесса. Гетерогенные реакции происходят, в частности, при горении (окислении) твердых веществ и жидкостей, при растворении металлов и минералов в кислотах и щелочах.

По значениям параметров технологического режима процессы можно разделить на низко- и высокотемпературные, каталитические и некаталитические, происходящие под вакуумом, при нормальном и высоком давлении, с высокой и низкой концентрацией исходных веществ и т. п. Однако такая классификация, применяемая в некоторых руководствах по отдельным химическим производствам, излишне сложна для общего курса химической технологии. Поэтому классификация процессов осуществляется по наиболее важным и характерным для них параметрам режима на: 1) низкотемпературные некаталитические***, 2) высокотемпературные, 3) каталитические и 4) электрохимические****.

Каждому из этих классов технологических процессов соответствует и свой характерный тип реакторов. Низкотемпературные некаталитические процессы наиболее широко применяются при обработке гетерогенных агрегатных систем газ — жидкость (Г—Ж) и жидкость — твердое (Ж—Т). Типовые реакторы для проведения низкотемпературных некаталитических процессов обычно имеют конструкцию, аналогичную аппаратам, в которых протекают физи-

* Фазы гетерогенных систем могут быть также однородными или неоднородными по составу и свойствам.

** Твердыми в химической технологии называются все материалы, частицы которых (атомы, ионы, молекулы) постоянно зафиксированы относительно друг друга, в том числе и аморфные тела (например, стекло), которые согласно физико-химическому определению являются переохлажденными жидкостями.

*** Ниже будут рассмотрены наиболее важные и характерные положения о равновесии и скорости химико-технологических процессов, затем описаны особенности гомогенных и гетерогенных процессов. Такое рассмотрение достаточно для класса низкотемпературных некаталитических процессов.

**** Ввиду особой специфичности электрохимических процессов они будут рассмотрены во второй части совместно с конкретными примерами производств.

ческие процессы, изучаемые в курсе процессов и аппаратов химической технологии.

Для осуществления процессов в системе Г—Ж применяется главным образом колонная аппаратура: насадочные башни и башни с разбрызгиванием жидкости, барботажные колонны и т. п. Для обработки систем жидкость — твердое (и несмешивающиеся жидкость — жидкость) применяются в основном аппараты, представляющие собой резервуары с различными перемешивающими устройствами: механическими мешалками разных типов, пневматическим перемешиванием и другими смесительными приспособлениями.

В отличие от низкотемпературных некаталитических наиболее характерные высокотемпературные реакторы называют печами; реакторы с твердым катализатором — контактными аппаратами, электрохимические — электролизерами.

Необходимо также разграничивать процессы, протекающие в кинетической и диффузионной области; те и другие делятся на обратимые и необратимые.

Следует еще отметить, что по характеру протекания процесса во времени соответствующие аппараты и осуществляемые в них процессы делятся на периодические и непрерывные. Непрерывнодействующие реакторы называются проточными, так как через них постоянно протекают потоки реагирующих масс.

По характеру перемешивания и взаимного перемещения реагирующих масс классификация процессов в гомогенных и гетерогенных системах различна.

В гомогенных системах различают два предельных случая перемешивания реагирующих компонентов газовых или жидкостных смесей с продуктами реакции. Полное смешение, при котором турбулизация столь сильна, что концентрация реагентов в проточном реакторе одинакова во всем объеме аппарата от точки ввода исходной смеси до вывода продукционной смеси. Идеальное вытеснение, при котором исходная смесь не перемешивается с продуктами реакции, а проходит ламинарным потоком по всей длине или высоте аппарата.

В таких реакторах наблюдается постоянный градиент концентраций в каждом сечении аппарата и плавное изменение концентраций в направлении потока реагентов, тогда как в реакционном объеме полного смешения нет градиента концентраций.

По типу процессов идеального вытеснения или полного смешения рассматривают и гетерогенные взаимодействия, например между компонентами газовой или жидкостной смеси в реакторах с твердым катализатором (контактных аппаратах).

В промышленных проточных реакторах степень перемешивания всегда меньше, чем в аппаратах полного смешения и больше, чем в аппаратах идеального вытеснения. В некоторых типах реакторов режим перемешивания близок к одному из предельных случаев.

В гетерогенных системах различают прямоточные, противоточные и перекрестные процессы. Такой вид классификации необходим для определения движущей силы процесса.

Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. Теплообменные устройства составляют значительную часть технологических схем производства и во многих случаях имеют большое значение в конструкции аппарата. Поэтому при дальнейшем рассмотрении общих закономерностей химической технологии целесообразно отдельно рассматривать экзотермические процессы, протекающие с выделением тепла, и эндотермические, протекающие с поглощением тепла.

По тепловому режиму проточные реакторы делятся на изотермические, адиабатические и программно-регулируемые (политропические).

В изотермических реакторах температура постоянна во всем реакционном объеме, так как тепло экзотермических реакций отводится или же равномерно распределяется в реакционном объеме, а тепловые затраты на эндотермические процессы полностью компенсируются подводом тепла. Идеально-изотермический режим возможен лишь в реакторах полного смешения.

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

В программно-регулируемых реакторах тепло реакции лишь частично отводится из зоны реакции или компенсируется подводом для эндопроцессов в соответствии с расчетом (проектом) аппарата. В результате температура по длине (или высоте) реакционного объема изменяется неравномерно и температурный режим выражается различными кривыми, вид которых соответствует предварительному расчету (программе) и регулируется изменением параметров технологического режима.

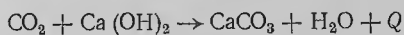
Промышленные реакторы имеют политропический тепловой режим, но в ряде случаев могут приближаться к изотермическому или адиабатическому.

Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в общем курсе химической технологии, довольно сложна, поскольку она отражает всесторонний подход к изучению разнообразных химико-технологических процессов, существующих в промышленности.

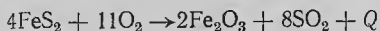
Основными объектами изучения в химической технологии являются равновесие и скорость химико-технологических процессов. Закономерности, управляющие равновесием и скоростью процессов, сильно различаются в гомогенных и гетерогенных системах, поэтому в настоящей главе будут рассмотрены лишь общие положения.

3. РАВНОВЕСИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Химические процессы делятся на *обратимые и необратимые*. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении. Химические реакции, как правило, обратимы в том отношении, что в зависимости от условий они могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Однако в типичных производственных условиях многие химические реакции практически необратимы. Так, например, реакция



в условиях очистки газовых смесей от CO_2 путем промывания их известковым молоком практически необратима. Необратимыми являются многие сложные реакции, представляющие собой совокупность ряда стадий, например реакция обжига пирита



В гетерогенных системах обратимыми называют *такие процессы, в которых возможен переход вещества или тепла как из одной фазы во вторую, так и обратно*.

Все обратимые химико-технологические процессы стремятся к равновесию, при котором скорость прямого и обратного процесса уравнивается, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующей системе остается неизменным, пока не изменятся внешние условия. При изменении же температуры, давления или концентрации одного из компонентов (или молярного объема, обратного концентрации) равновесие нарушается и в системе самопроизвольно происходят диффузионные и химические процессы, ведущие к восстановлению равновесия в новых условиях. К химическому равновесию применим второй закон термодинамики в его общем виде, т. е. *одним из условий химического равновесия в изолированной системе является максимум энтропии S* . Дальнейшего приращения энтропии, обязательного для всех самопроизвольных процессов в состоянии равновесия, не происходит, т. е. $dS = 0$.

Качественно влияние основных параметров технологического режима на равновесие в гомогенных и гетерогенных системах определяется принципом Ле-Шателье, выражающим второй закон термодинамики. Согласно принципу Ле-Шателье в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, происходят изменения, направленные к ослаблению воздействий, выводящих систему из равновесия.

Для примера рассмотрим применение принципа Ле-Шателье в экзотермической реакции синтеза



* Реакция (IV,1) является основной во многих промышленных процессах, рассмотренных в последующих главах учебника, например, при окислении сер-

где m , n и p — количества молей веществ А, В и D; Q — тепловой эффект реакции.

Обозначая объемы веществ через V , примем, что $V_A + V_B > V_D$, т. е. реакция идет с уменьшением объема.

Основные условия, влияющие на количество получаемого продукта: температура t , давление P и концентрация (соотношения в реакционном объеме) реагирующих веществ C_A , C_B и C_D . Для сдвига равновесия вправо, т. е. увеличения количества продукта (повышения равновесного выхода), согласно принципу Ле-Шателье необходимо понижать температуру t и концентрацию продукта C_D , т. е. выводить продукт из реакционной зоны, а также увеличивать давление P и количества исходных веществ C_A и C_B в реакционной зоне. Причем повышение C_A будет способствовать более полному превращению вещества В и наоборот повышение C_B способствует более полному превращению вещества А.

Это обстоятельство часто используют в промышленности. Так, например, при синтезе хлористого водорода по суммарной реакции



присутствие хлора в хлористоводородном газе нежелательно (он загрязняет соляную кислоту), а наличие водорода не вызывает затруднений. Поэтому, применяя газовую смесь с избытком водорода, получают продукционный газ, почти не содержащий хлора.

Применяя принцип Ле-Шателье к гетерогенному экзотермическому процессу абсорбции компонента газовой смеси жидкостью, можно установить, что равновесная концентрация газа в жидкости или равновесная степень абсорбции газового компонента (выход продукта) будет увеличиваться при понижении температуры и повышении общего давления, а также при уменьшении парциального давления поглощенного компонента над жидкостью. Уменьшение парциального давления может быть достигнуто при выводе продукта из зоны абсорбции, например, осаждением его в виде твердых кристаллов *. Повышение концентрации (парциального давления) поглощаемого компонента в газовой смеси увеличивает равновесную концентрацию его в жидкости, но степень абсорбции может не изменяться.

Растворимость твердого кристаллического вещества в жидкости, в соответствии с принципом Ле-Шателье, повышается с ростом температуры, если этот процесс является эндотермическим, так как энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки,

нистого газа, абсорбции серного ангидрида, синтезе аммиака, синтезе хлористого водорода, синтезах спиртов, высокомолекулярных соединений и во многих других органических и неорганических синтезах. Поэтому она будет рассматриваться как модельная.

* Так, для абсорбции углекислого газа следует выбирать такой поглотитель, который дает с CO_2 кристаллический осадок, например известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующее осадок CaCO_3 .

обычно больше тепла сольватации молекул. Давление в этом случае практически не влияет, поскольку изменение объема незначительно.

Константа равновесия служит для количественного измерения подвижного равновесия. В физической химии константа равновесия определяется, как величина термодинамическая, однако ее можно вывести также из закона действия масс, согласно которому скорость химической реакции в данный момент прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ. Для реакции (IV, 1) скорость прямой реакции

$$\vec{u}_1 = k_1 [A]^m [B]^n, \quad (\text{IV}, 2)$$

и скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{u}_2 = k_2 [D]^p, \quad (\text{IV}, 3)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $[A]$, $[B]$ и $[D]$ — молярные концентрации (или парциальные давления) реагирующих компонентов в данный момент, т. е. величины, переменные во времени.

Константа равновесия K вычисляется как отношение константы скорости прямой реакции к обратной при равновесии, т. е. при равенстве $\vec{u}_1 = \overleftarrow{u}_2$ или

$$k_1 [A^*]^m [B^*]^n = k_2 [D^*]^p, \quad (\text{IV}, 4)$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D^*]^p}{[A^*]^m [B^*]^n}, \quad (\text{IV}, 5)$$

где $[A^*]$, $[B^*]$ и $[D^*]$ — концентрации или парциальные давления реагирующих компонентов в состоянии равновесия.

Для газов K можно выразить через парциальные давления реагирующих компонентов p (например, в атмосферах), концентрации компонентов C (например, в моль/м³) и, наконец, через мольные доли их N . Соответственно получаются константы равновесия, обозначаемые K_p , K_c , K_N . Они связаны между собой уравнениями

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta N}, \quad (\text{IV}, 6)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta N}, \quad (\text{IV}, 6a)$$

где P — общее давление газовой смеси; ΔN — приращение числа молей газов вследствие реакции. Для модельной реакции (IV, 1)

$$\Delta N = p - (m + n). \quad (\text{IV}, 7)$$

Для получения безразмерных значений K в формулы подставляются относительные величины, например отношение действительных парциальных давлений (*атм*) к стандартным, равным 1 *атм*.

Для растворов пользуются мольными концентрациями или же концентрациями ионов.

Уравнение (IV, 5) является лишь определением константы равновесия K , так как равновесные концентрации обычно неизвестны

и определяются при известных исходных концентрациях по величине K . Значения констант равновесия для различных реакций, определенные опытным путем или рассчитанные аналитически в зависимости от температуры и давления, приведены в виде таблиц и номограмм в соответствующих специальных руководствах и справочниках.

Для определения величины K по опытным данным ее выражают через выход продукта.

Выходом продукта называется отношение количества фактически полученного продукта G_{ϕ} к максимальному количеству продукта G_m , которое могло бы получаться из данного исходного вещества:

$$x = \frac{G_{\phi}}{G_m}. \quad (IV,8)$$

Для химических реакций максимальное количество продукта определяется по уравнению реакции с учетом количества того вещества, которое имеется в избытке. Для процессов межфазной массопередачи (абсорбции, десорбции, испарения и др.) за максимальное принимается все количество вещества, которое имеется в отдающей фазе (например, в газе при абсорбции). Такой выход продукта применительно к химическим реакциям обычно называют *степенью превращения*. В процессах массопередачи такой выход называют *степенью межфазного перехода*, например, степенью абсорбции, степенью десорбции и т. п.

Степень превращения или межфазного перехода можно выражать (в соответствии с названием) отношением количества израсходованного основного вещества к общему его количеству в начале процесса G_n

$$x = \frac{G_n - G_k}{G_n}, \quad (IV,9)$$

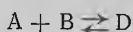
где G_k — количество исходного вещества, оставшегося в конце процесса (в передающей фазе при массопередаче).

Если в числителе формулы (IV,8) подставляется количество продукта, полученного в состоянии равновесия, то выход называется *равновесным* x_p или *теоретическим* x_t . Для необратимых процессов, при которых может происходить полное химическое превращение или полный переход вещества из одной фазы в другую, $x_{p(t)} = 1$. Для обратимых процессов равновесный выход, совпадающий с равновесной степенью превращения, всегда меньше единицы ($x_p < 1$), так как равновесие наступает при не полном превращении исходных веществ в продукт.

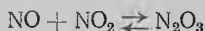
Равновесный выход x_p обычно вычисляют, используя таблицы значений констант равновесия K , которые имеются в специальных руководствах.

С другой стороны, значения K , приведенные в таблицах, в ряде случаев вычислены по тем же формулам через равновесный выход продукта, который определили экспериментально.

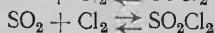
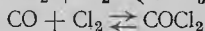
Вид формулы для вычисления константы равновесия через равновесный выход продукта x_p определяется типом реакции. Рассмотрим вывод формулы для реакции типа



По такому типу протекает ряд производственных реакций, в частности ассоциация окиси и двуокиси азота в производстве азотной кислоты



синтезы этилового спирта, фосгена, хлористого сульфурила



Если обозначить через x_p равновесный выход продукта D в долях единицы; через p_A^* , p_B^* и p_D^* — парциальные давления исходных веществ A , B и продукта D в равновесной газовой смеси, то при стехиометрическом соотношении исходных веществ в чистой газовой смеси в состоянии равновесия можно записать

$$P = p_A^* + p_B^* + p_D^*, \quad (IV,10)$$

где P — общее давление. Согласно определению (IV,8)

$$x_p = \frac{G_D}{G_m} = \frac{p_D^*}{P}, \quad (IV,11)$$

$$\frac{p_A^*}{P} + \frac{p_B^*}{P} = 1 - x_p \quad \text{и} \quad \frac{p_A^*}{P} = \frac{p_B^*}{P} = \frac{1 - x_p}{2}. \quad (IV,12)$$

Константа равновесия согласно (IV,5):

$$K = \frac{[D^*]}{[A^*][B^*]} = \frac{p_D^*}{p_A^* p_B^*}. \quad (IV,13)$$

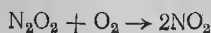
Подставляя в (IV,13) значения парциальных давлений из (IV,11) и (IV,12) получаем:

$$K = \frac{x_p P}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P}. \quad (IV,14)$$

Для реакций, уравнение которых изображается моделью



например, для синтеза хлористого водорода, окисления димера окиси азота



можно также записать:

$$x_p = \frac{p_D^*}{P}, \quad \frac{1 - x_p}{2} = \frac{p_A^*}{P}, \quad \frac{1 - x_p}{2} = \frac{p_B^*}{P},$$

$$K = \frac{(p_D^*)^2}{p_A^* p_B^*} = \frac{x_p^2 P^2}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right) P^2} = \frac{4x_p^2}{(1 - x_p)^2}. \quad (\text{IV}, 15)$$

Таким образом, можно получить уравнения, связывающие x_p и K для любой обратимой реакции. Решая уравнения (IV,14) и (14,15) относительно x_p , можно установить, что, согласно принципу Ле-Шателье, в первом случае выход возрастает с повышением давления, а во втором случае он не зависит от давления.

Равенства (IV,2) — (IV,15), выражающие скорость или равновесие реакций, совершенно справедливы для простых реакций между идеальными газами или компонентами бесконечно разбавленных растворов при соотношениях реагирующих веществ, близких к стехиометрическим.

При переходе к практическим условиям следует учитывать летучести и активности реагирующих компонентов.

Нельзя руководствоваться стехиометрическими коэффициентами в формальном уравнении химической реакции, которое во многих случаях выражает лишь суммарное количественное соотношение исходных веществ и продуктов, необходимое для составления материального баланса процесса. Следует вскрывать истинный механизм процесса, находить наиболее медленные лимитирующие стадии его и определять порядок реакции, по которому и должны быть записаны показатели степеней в уравнениях типа (IV,2) и (IV,3). Так, например, реакции окисления окиси азота в производстве азотной кислоты и серной кислоты нитрозным способом обычно записываются суммарным уравнением



Исходя из молярности реакции (а) можно бы записать выражение для скорости прямого процесса окисления, как уравнение третьего порядка, т. е. с суммой показателей степеней, равной 3,

$$\vec{u} = k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (\text{IV}, 16)$$

где C_{NO} и C_{O_2} — концентрации окиси азота и кислорода в реагирующей смеси.

Константа равновесия реакции (а) описывается уравнением

$$K = \frac{(C_D^*)^p}{(C_A^*)^m (C_B^*)^n} = \frac{(C_{\text{NO}_2}^*)^2}{(C_{\text{NO}}^*)^2 C_{\text{O}_2}^*}. \quad (\text{IV}, 17)$$

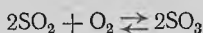
Однако фактически процесс идет по двум последовательным реакциям



каждая из них выражается уравнениями скорости второго порядка; общая скорость процесса выражается также уравнением второго порядка. В производственных условиях общая скорость процесса лимитируется малым значением константы равновесия реакции (б). Следовательно, и равновесие всего процесса характеризуется не формулой (IV,17), а уравнением

$$K = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_2}^*}{(C_{\text{NO}}^*)^2}. \quad (\text{IV},18)$$

Для каталитических процессов порядок реакции почти всегда ниже, чем их молярность по химическому уравнению. Так, при некаталитическом окислении сернистого ангидрида



порядок реакции $n = 3$; при окислении же на катализаторах в зависимости от их активности порядок реакции n снижается по мере повышения активности катализатора. Для мало активного окисно-железного катализатора $n = 2,5$, для более активного ванадиевого $n = 1,8$ и для самого активного платинового $n = 1$. Однако катализаторы не влияют на состояние равновесия и константа равновесия для каталитического процесса соответствует молярности гомогенной некаталитической реакции, в данном случае

$$K = \frac{(C_{\text{SO}_3}^*)^2}{(C_{\text{SO}_2}^*)^2 C_{\text{O}_2}^*}. \quad (\text{IV},19)$$

Если реакция не сложная и коэффициенты химического уравнения соответствуют порядку реакции, но один из компонентов взят в очень большом избытке, то нецелесообразно учитывать его концентрацию в кинетическом уравнении, так как она практически не меняется в ходе реакции. Для модельной реакции



при $C_B \rightarrow 1$ (в мольных долях) целесообразно принять и записывать кинетические уравнения в форме:

$$\bar{u}_1 = k_1' C_A^m \quad \text{и} \quad \bar{u}_2 = k_2 C_B^p, \quad (\text{IV},20)$$

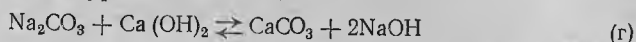
где $k_1' = k_1 C_B^n$, соответственно

$$K = \frac{k_1'}{k_2} = \frac{(C_B^*)^p}{(C_A^*)^m}. \quad (\text{IV},21)$$

Таким образом определяют константы скорости и равновесия, например, в процессах гидролиза, гидратации и образования кристаллогидратов, когда имеется многократный избыток воды.

Для системы жидкость — твердое характерен еще один тип процессов, в кинетических уравнениях которых нецелесообразно учитывать все компоненты. Если химическая реакция идет в жидкой фазе, но один из реагентов мало растворим и содержится как в жид-

кой, так и в твердой фазе, то по мере его расходования в реакции происходит растворение и концентрация малорастворимого вещества в жидкости остается практически постоянной. Даже при незначительном избытке такого компонента его не следует учитывать в уравнениях, чтобы не усложнять расчеты. Примером может служить каустификация содового раствора, применяемая в производстве (или в регенерации) едкого натра известковым способом. Реакция протекает по уравнению



при температуре около 80°C и избытке более дешевого реагента — извести. Известь применяется в виде известкового молока, представляющего собой взвесь мелких частичек $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в его водном растворе. Углекислый кальций плохо растворим и по мере образования переходит в осадок до тех пор, пока концентрация едкого натра не достигнет $100\text{--}130 \text{ г/дм}^3$.

Согласно формальным кинетическим уравнениям следовало бы определить константу равновесия по формуле

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3^*] [\text{NaOH}^*]^2}{[\text{Ca}(\text{OH})_2^*] [\text{Na}_2\text{CO}_3^*]} \quad (\text{IV}, 22)$$

Однако, учитывая сильное изменение концентраций Na_2CO_3 ($\text{C}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \rightarrow 0$) и NaOH (от 0 до 120 г/дм^3) и сравнительно незначительное изменение концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в растворе, константу равновесия реакции определяют для данной температуры по уравнению

$$K' = \frac{[\text{NaOH}^*]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3^*]},$$

где

$$K' = K \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2^*]}{[\text{CaCO}_3^*]} = \text{const.} \quad (\text{IV}, 23)$$

Также упрощаются формулы для определения K в системах газ — твердое.

Для вычисления K часто используют стандартные таблицы, имеющиеся в технических справочниках * и руководствах по физической химии. В них обычно приведены теплоты образования (изменение теплосодержаний) q_p или ΔH (дж/моль), изобарно-изотермические потенциалы образования ΔZ , изменения свободной энергии ΔF и абсолютные энтропии S в стандартном состоянии, т. е. при температуре 25°C и давлении 1 атм. Так, например,

$$\lg K_p = \frac{\Delta F}{19,1T} \quad (\text{IV}, 24)$$

или

$$\lg K_p = \frac{T\Delta S - \Delta H}{19,1T}. \quad (\text{IV}, 25)$$

* С. Д. Б е с к о в. Технохимические расчеты. Изд-во «Высшая школа», 1966,

Однако для вычисления по формулам (IV,24) и (IV,25) необходимо выяснять механизм процесса, т. е. не суммарные, а истинные уравнения реакций.

Зависимость константы равновесия K от температуры выражается уравнением изобары

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (\text{IV},26)$$

которое применяется для определения неизвестной константы равновесия K_{p_2} , при температуре T_2 , по известной K_{p_1} , при T_1 и при известном тепловом эффекте реакции при постоянном давлении Q_p в виде равенства

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{IV},27)$$

где $R = 8,32 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ — газовая постоянная. Подставляя ее значение в (IV,23) и переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{Q_p (T_2 - T_1)}{19,1 T_1 T_2}. \quad (\text{IV},28)$$

Уравнения (IV,27) и (IV,28) получены интегрированием (IV,26) при постоянном значении Q_p (определенном при T_1) и поэтому применимы в интервале температур, соответствующих небольшому изменению Q_p .

Для вычисления K при значительном изменении температуры применяют уравнения вида

$$\lg K_p = \frac{q_p^0}{2,3RT} \pm \frac{\Delta a_0}{R} \lg T \pm \frac{\Delta a_1}{4,6R} T \pm \frac{\Delta a_2}{13,8R} T^2 \pm K_1, \quad (\text{IV},29)$$

где Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 — коэффициенты тепловых уравнений Нернста, приведенные для различных реакций в справочной литературе. Ввиду того что значения коэффициентов $\Delta a_{0,1,2}$ очень малы для технических расчетов, часто применяют упрощенные формулы вида

$$\lg K_p = \frac{a}{T} \pm K_1, \quad (\text{IV},30)$$

где $a = \pm \frac{q_p^0}{2,3R}$ (для экзотермических реакций $+$ и для эндотермических $-$).

Равновесие в гетерогенных процессах, определяющее равновесный выход продукта, зависит от температуры, давления и концентраций взаимодействующих веществ. Расчеты гетерогенного равновесия производят на основе уравнений (IV,5) — (IV,30) для вычисления констант равновесия химических реакций, а также правила фаз и закона распределения вещества.

П р а в и л о ф а з позволяет вычислять степени свободы, т. е. число факторов (t , P , C_1 , C_2), которое можно изменять независимо друг от друга без изменения числа фаз в двух- и многофазных системах:

$$c = k + p - \phi, \quad (\text{IV}, 31)$$

где c — число степеней свободы или вариантность системы; k — число независимых химических компонентов в системе; p — число внешних параметров, влияющих на равновесие фаз; ϕ — число фаз. Как правило, из внешних условий на равновесие влияют температура t и давление P ; следовательно, $p = 2$. Если рассматривают взаимодействующую систему при постоянном давлении, то $p = 1$.

В технологической практике для определения фазового равновесия широко применяют диаграммы состояния, в которых какое-либо свойство системы, например, температура плавления $t_{\text{пл}}$ или температура кипения $t_{\text{кип}}$, находят как функцию состава. Диаграммы состояния строят на основе правила фаз обычно по опытным данным. В частности для определения температуры кристаллизации применяют равномерное нагревание твердого материала (или охлаждение расплава). При температуре, соответствующей кристаллизации расплава (или плавлению твердого материала), наблюдается замедление скорости снижения (или повышения) температуры за счет выделения (или затраты) тепла кристаллизации. На диаграмме охлаждения (или нагревания) кривая $t = f(\tau)$ имеет ступеньку в период кристаллизации или плавления.

Подробно диаграммы состав — свойство изучают в физико-химическом анализе. Здесь будут рассмотрены в общем виде лишь те типы диаграмм в системах Т—Ж и Ж—Г, которые встретятся при изложении технологии важнейших химических продуктов. В диаграммах состояния для системы Т—Ж определяемой величиной (свойством) является температура плавления $t_{\text{пл}}$ и соответствующие каждой температуре составы твердой и жидкой фаз. Для системы Ж—Г (или жидкость — пар) определяют $t_{\text{кип}}$ и составы жидкости и пара.

Независимых факторов, влияющих на равновесие в двухкомпонентной системе, три: температура t , давление P и концентрация одного из компонентов в смеси с другим (концентрация второго компонента C_2 является величиной, зависящей от концентрации первого $C_2 = 1 - C_1$). Следовательно, полностью такая система может быть представлена в пространственной диаграмме с тремя координатными осями (t , P , C). Однако для систем жидкость — твердое вблизи температур плавления рассматривают равновесие при постоянном давлении. Также при постоянном давлении рассматривают фазовое равновесие в системе газ — жидкость, получая в обоих случаях диаграммы состав — температура, простейшие виды которых представлены на рис. 17 и 18.

На рис. 17 представлена диаграмма для компонентов А и В, которые взаимно не растворимы в тяжелой (плотной) фазе данной системы, т. е. в жидком состоянии для системы Ж—Г и в твердом состоянии для системы Ж—Т.

Рассмотрим диаграмму состояния на рис. 17 для системы Т—Ж, т. е. диаграмму плавления или диаграмму кристаллизации, поскольку каждая температура плавления является и температурой кристаллизации. Точки *a* и *b* соответствуют температурам плавления чистых веществ А и В, т. е. однокомпонентным ($\kappa=1$) и двухфазным ($\phi=2$) системам, для которых при $P = \text{const}$ на равновесие влияет только один внешний параметр — температура, т. е. $\pi = 1$.

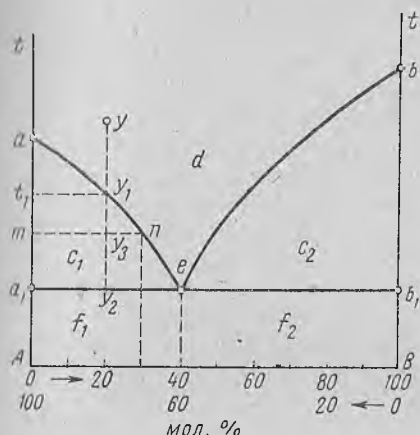


Рис. 17. Диаграмма фазового состояния состав — температура для двух взаимнонерастворимых компонентов А и В при $P = \text{const}$

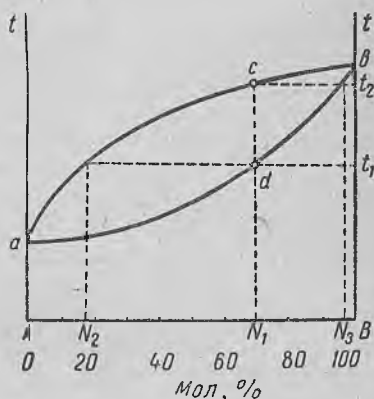


Рис. 18. Диаграмма фазового состояния двух взаимнорастворимых компонентов А и В при $P = \text{const}$

Система безвариантна: $s = 1 + 1 - 2 = 0$; т. е. нельзя изменять температуру, не изменяя число фаз.

Эвтектическая точка соответствует температуре плавления (или кристаллизации) эвтектики, т. е. смеси, имеющей постоянный состав в твердом и жидком состояниях. В данном случае смесь содержит 60% вещества А и 40% В. Здесь двухкомпонентная трехфазная система также не имеет степеней свободы: $s = 2 + 1 - 3 = 0$, т. е. нельзя изменять ни температуру, ни состав независимо друг от друга без нарушения количества фаз. Область *d* — однофазный жидкий раствор веществ А и В (В и А), для которого $s = 2 + 1 - 1 = 2$, т. е. можно менять и температуру и концентрацию компонентов, не вызывая появления новой фазы. Линия *aeb* — появление или исчезновение твердой фазы. Участок *ae* — начало кристаллизации (или окончание плавления) вещества А; участок *eb* — начало кристаллизации или окончание плавления для

вещества В; $c = 2 + 1 - 2 = 1$. Область c_1 — кристаллизация (плавление) А в растворе (А + В); область c_2 — кристаллизация (плавление) для В; $c = 2 + 1 - 2 = 1$. Линия a_1b_1 — полное затвердевание системы или же плавление эвтектической смеси кристаллов А и В.

Во многих практических случаях диаграммы состояния для двух компонентов, взаимнорастворимых в жидком состоянии, но не растворимых в твердой фазе, значительно усложняются. Так, например, в системе H_2O-SO_3 компоненты дают между собой еще шесть видов твердых химических соединений, т. е. на диаграмме по сути рассматриваются восемь последовательных пар компонентов и соответственно имеются семь эвтектик. Кроме того, в области, примыкающей к чистому SO_3 , образуется твердый раствор. Диаграмма железо — углерод усложняется главным образом тем, что в твердом состоянии при изменении температуры происходят перекристаллизации, т. е. образуются новые твердые фазы.

Рассмотрим диаграмму состояния (см. рис. 17) применительно к системе Ж—Г, т. е. как диаграмму кипения двух несмешивающихся жидкостей при заданном общем давлении (например, $P = 1 \text{ атм}$). Переход от легкой фазы (Г) к более тяжелой (Ж) или обратный переход здесь совершается* аналогично системе Ж—Т. Точки a и b соответствуют температурам кипения или конденсации чистых веществ А и В; системы безвариантны. Точка e соответствует температуре кипения такой механической смеси двух жидкостей, которая образует паровую фазу одинакового состава с жидкой, причем температура кипения (или конденсации) смеси ниже, чем отдельных компонентов. Это свойство используется в химической технике, в частности, при перегонке органических жидкостей с водяным паром.

Область d соответствует гомогенной смеси паров, для которой $c = 2$. В областях c_1 и c_2 система одновариантна. При кипении жидкой смеси, например в точке y_2 , она обогащается компонентом А.

На рис. 18 представлена диаграмма для веществ А и В, неограниченно растворимых друг в друге, т. е. образующих гомогенные жидкие и твердые растворы в системе Т—Ж и соответственные гомогенные фазы в системе Ж—Г. Такие диаграммы часто получаются в системе Ж—Г и используются при перегонке жидких смесей для определения температур кипения и состава паров, получаемых из жидкостей, смешивающихся в любых соотношениях.

К этой диаграмме применимы методы рассмотрения фазового равновесия, которые аналогичны приведенным для рис. 17.

Жидкость состава N^* (75% В и 25% А) при нагревании закипает при температуре t_1 ; при этом образуется пар состава N_2 (17% В и 83% А); жидкость будет обогащаться В и температура кипения ее будет повышаться по кривой db ; соответственно будет изменяться

* Обычно на диаграммах дается состав N в мольных процентах.

и состав пара. Выпаривание всей жидкости закончится при температуре t_2 и составе N_3 .

Как видно из диаграммы, для определения состава паров при перегонке применим принцип Ле-Шателье, который в этом случае выражается законом Коновалова: *пар обогащается тем компонентом, прибавление которого к жидкости повышает давление пара над ней*.

В производственной практике диаграмма состояния (см. рис. 18) для системы Т—Ж применяется сравнительно редко, в тех случаях, когда компоненты А и В дают твердый раствор. При этом точки a и b дают температуры плавления чистых веществ А и В.

Линия acb — к р и в а я л и к в и д у с а — соответствует началу кристаллизации (или окончанию плавления), а adb — л и н и я с о л и д у с а — полному затвердеванию или началу плавления. Определение критических температур и составов твердой и жидкой фаз производится аналогично рассмотренной системе Ж—Г. Такие диаграммы применяются для определения степени очистки солей при разделении их методом ступенчатой (фракционированной) кристаллизации.

В ряде практических случаев диаграммы взаимнорастворимых компонентов усложняются по сравнению с диаграммой, приведенной на рис. 18. Так, например, на диаграмме кипения азотной кислоты верхняя линия состава паров имеет максимум, а линия состава жидкости состоит из двух ветвей, сходящихся в максимуме. Азеотропная смесь веществ, соответствующая температурному максимуму, имеет такой же состав паров, как и состав жидкости, а на диаграмме давление — состав эта точка отвечает минимуму; это выражается вторым законом Коновалова, т. е. *жидкость перегоняется без изменения состава*. Такие диаграммы как бы сложены из двух диаграмм типа, рассмотренного на рис. 18.

Для трехкомпонентных систем определяют какое-либо свойство (например, температуры плавления, или кипения, состав получаемой фазы по заданному составу исходной) как функцию состава построением треугольных диаграмм Гиббса.

Трехкомпонентная диаграмма Гиббса представляет собой равно-сторонний треугольник, вершины которого соответствуют чистым веществам. На площади треугольника нанесена сетка, позволяющая определить содержание всех трех компонентов в любой точке. На основе опытных или расчетных данных, в соответствии с правилом фаз, на треугольник наносят кривые, соответствующие изотермам плавления, кипения или постоянному составу искомой фазы.

Так, например, на рис. 19 приведена диаграмма температур кипения смеси H_2SO_4 — HNO_3 — H_2O , имеющей большое применение в ряде производств. Возьмем точку D . Для определения состава тройной смеси проводим к масштабным сторонам треугольника прямые, параллельные линиям измерительной сетки, и находим,

что раствор состава (%): HNO_3 26; H_2SO_4 40 и H_2O 34 кипит при 125°C .

Четырехкомпонентную систему можно изобразить в виде квадратной диаграммы, которая представляет собой проекцию простран-

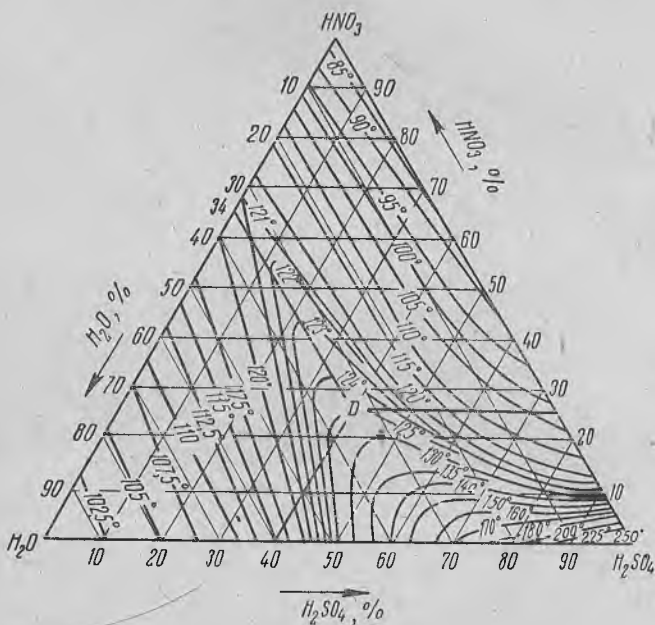


Рис. 19. Диаграмма фазового состояния состав — температура кипения для трехкомпонентной системы H_2O — HNO_3 — H_2SO_4

ственной системы при одном постоянном условии, например при постоянной температуре.

Закон распределения устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями какого-либо компонента в разных фазах системы при постоянной температуре. Постоянство соотношения не нарушается при изменении концентрации компонента или общего давления в системе.

4. СКОРОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Скорость технологического процесса есть величина результирующая скоростей прямой, обратной и побочных реакций, а также диффузии * исходных веществ в зону реакции и продуктов из этой зоны.

* Имеется в виду как молекулярная, так и турбулентная диффузия.

Рассмотренные закономерности равновесия позволяют определить лишь максимально возможный (теоретический) выход продукта. Однако теоретический выход в производственных процессах, ограниченных временем, обычно не достигается вследствие уменьшения суммарной скорости реакции

$$u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$$

по мере снижения концентрации исходных веществ. В необратимых процессах, т. е. при $\vec{u} = 0$, скорость реакции стремится к нулю ($u \rightarrow 0$) при полном израсходовании одного из исходных реагентов.

В обратимых процессах $u \rightarrow 0$ при $\vec{u}_1 = \vec{u}_2$, т. е. при достижении равновесия. Согласно закону

действия масс в изолированной системе количество полученного продукта G изменяется с течением времени по восходящей логарифмической кривой, нанесенной на рис. 20, по аналогичной кривой изменяется и выход продукта x . Скорость реакции, выраженная количеством полученного продукта за единицу времени (нисходящая кривая), составляет в начале процесса значительную ординату, а через некоторое время — лишь ординату u_n . При приближении к равновесию или при снижении концентрации исход-

ных веществ в необратимых процессах скорость реакции стремится к нулю. Производственный процесс нецелесообразно вести со столь малой скоростью, поэтому его и не доводят до равновесия. Кривые на рис. 20 ориентировочно выражают кинетику процесса во времени как для химических реакций, так и для любой межфазной массопередачи, протекающей в аппаратах периодического действия (в изолированной системе) или в проточных аппаратах, близких по режиму к аппаратам идеального вытеснения (см. стр. 65).

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

Скорость процесса рассчитывают на основе выхода продукта x (см. формулу IV,8) за время τ или через константу (коэффициент) скорости процесса k . Выход продукта может выражаться в зависимости от условий степенью превращения, равновесным выходом и фактическим выходом.

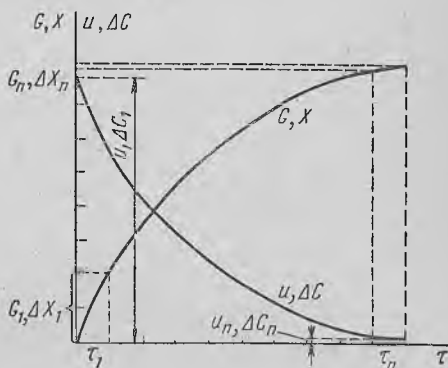


Рис. 20. Кинетика процесса по закону действия масс ($P, t = \text{const}$):

G — общее количество полученного продукта;
 x — выход продукта; u — скорость процесса;
 ΔC — движущая сила процесса, τ — время

Выход от теоретического, или фактический выход, $x_{\text{ф}}$ определяет степень приближения процесса к равновесию и имеет наиболее важное значение для оценки скорости производственного процесса. Выходом от теоретического называется *отношение количества фактически полученного продукта $G_{\text{ф}}$ к количеству его, которое получилось бы при состоянии равновесия $G_{\text{р}}$* . Выход от теоретического всегда меньше единицы и лишь в пределе стремится к единице.

Выход часто выражают в процентах, например

$$x_{\text{ф}} = \frac{G_{\text{ф}}}{G_{\text{р}}} 100 = \frac{G_{\text{ф}}}{G_{\text{м}} x_{\text{р}}} 100. \quad (\text{IV}, 32)$$

Для необратимых процессов в формулу (IV,32) подставляют вместо $G_{\text{р}}$ величину $G_{\text{т}}$ — количество продукта, которое получилось бы при полном превращении в продукт того из исходных веществ, которое имеется в недостатке по стехиометрии реакции. При стехиометрическом соотношении исходных компонентов $G_{\text{т}} = G_{\text{м}}$, т. е. в этом случае выход от теоретического совпадает со степенью превращения. Для необратимого процесса $x_{\text{р}} = 1 = x_{\text{т}}$.

Для обратимых процессов всегда $x_{\text{ф}} > x$ — степени превращения [см. уравнение (IV,8) и (IV,32)].

По аналогии с энергетическим понятием — коэффициент полезного действия — выход от теоретического в данном аппарате нередко называют к. п. д. аппарата η . В многополочных аппаратах определяют к. п. д. каждой полки, например к. п. д. тарелки ректификационной колонны.

Уравнения (IV,8) и (IV,32) дают лишь понятие о том или ином виде выхода; действительное вычисление величины выхода производится различно в зависимости от вида процесса или химической реакции. Рассмотрим для примера вычисление выхода продукта для модельной реакции (IV,1)



1. Если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических соотношениях и реакция необратима, то

$$G_{\text{Д}_\text{т}} = G_{\text{м}} = G_{\text{А}} + G_{\text{В}}$$

и теоретический выход:

$$x_{\text{т}} = \frac{G_{\text{Д}_\text{т}}}{G_{\text{А}} + G_{\text{В}}} = 1, \quad (\text{IV}, 33)$$

а выход от теоретического равен степени превращения:

$$x = x_{\text{ф}} = \frac{G_{\text{Д}_\text{ф}}}{G_{\text{А}} + G_{\text{В}}} = \frac{G_{\text{Д}_\text{ф}}}{G_{\text{А}_0} + G_{\text{В}_0} + G_{\text{Д}_\text{ф}}}, \quad (\text{IV}, 34)$$

где $G_{\text{А}}$ и $G_{\text{В}}$ — количества исходных веществ до реакции; $G_{\text{А}_0}$ и $G_{\text{В}_0}$ — количества исходных веществ, оставшихся в реакционной смеси

после реакции, т. е. на выходе из аппарата; $G_{D\phi}$ — количество полученного продукта.

Однако для вычисления x_ϕ в газовых или жидких гомогенных системах необязательно замерять весовые количества исходных веществ и продуктов реакции, а можно подставлять в формулу концентрации оставшихся исходных веществ и продукта в конечной смеси. Количество любого вещества G в данном объеме v равно произведению концентрации этого вещества C на объем, т. е.

$$G_{A_0} = C_{A_0}v, \quad G_{B_0} = C_{B_0}v, \quad G_{D\phi} = C_{D\phi}v.$$

Таким образом, измерив концентрацию реагирующих веществ C_{A_0} и C_{B_0} , а также концентрацию получающегося продукта $C_{D\phi}$ на выходе из аппарата, можно представить степень превращения как отношение весовых концентраций:

$$x_\phi = \frac{C_{D\phi}}{C_{A_0} + C_{B_0} + C_{D\phi}}. \quad (\text{IV}, 35)$$

2. Если в рассматриваемой необратимой реакции (IV,1) взят избыток какого-либо вещества, допустим А, против теоретического, то в этом случае при прочих равных условиях увеличивается выход по веществу В и уменьшается по веществу А. Данным свойством широко пользуются в инженерной практике, когда из двух реагирующих веществ одно — В — является дорогостоящим или дефицитным, а другое — А — дешевым и легкодоступным *. Увеличивая концентрацию дешевого вещества А в зоне реакции, добиваются более полного использования дорогого В, т. е. повышают выход готового продукта по В (рис. 21).

Избыток А приводит к повышению выхода по В лишь до определенного предела, т. е. от x_c при стехиометрическом соотношении компонентов примерно до $x_{\max}$. Этот предел для необратимых процессов наступает при значении $x_{\max}$, близком к единице, а для обратимых — при $x_{\max} \rightarrow x_p$. Дальнейшее повышение избытка А будет равносильно увеличению балласта. Практически избыток А устанавливается исходя из экономических подсчетов и соответствует выходу $x < x_{\max}$.

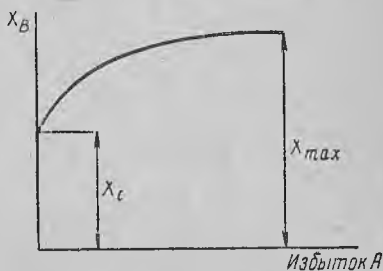


Рис. 21. Влияние избытка вещества А на выход продукта D по веществу В в реакции $mA + nB \rightarrow pD$ ($\tau, P, t = \text{const}$)

* Дешевым и доступным реагентом является вода, поэтому она берется в большом избытке для многих процессов, например для гидратации. Обычно берется в избытке также кислород воздуха для окислительных процессов.

Выходы продукта по А и по В для реакции (IV,1) рассчитываются по следующим уравнениям:

$$x_A = x_{FA} = \frac{G_{D\Phi}}{G_A + G'_B} \quad \text{и} \quad x_B = x_{FB} = \frac{G_{D\Phi}}{G'_A + G_B}, \quad (\text{IV},36)$$

где G'_B — количество вещества, рассчитанное по стехиометрическому соотношению на основе фактического расхода вещества А; G'_A — количество вещества, рассчитанное по фактическому количеству вещества В.

Если рассматривается газовая реакция синтеза, то вместо весовых количеств в формулах (IV,36) подставляют парциальные давления или объемные концентрации соответствующих газов.

3. Если реакция (IV,1) обратима и реагирующие компоненты А и В введены в систему в стехиометрическом соотношении (например, синтез аммиака из H_2 и N_2), то выход от теоретического больше степени превращения, так как количество продукта реакции в состоянии равновесия $G_{Dp} < G_A + G_B$:

$$x_p = \frac{G_{D\Phi}}{G_{Dp}} = \frac{G_{D\Phi}}{(G_A + G_B) x_p}. \quad (\text{IV},37)$$

Такого типа уравнение можно вывести для определения выхода, как правило, зависит

Рис. 22. Влияние порядка реакции на рост выхода продукта x по времени τ :

0; 1; 2 — порядок реакции

выхода по реакции любого вида. Выход, как правило, зависит от многих параметров:

$$x = \varphi(T, P, \tau, C_A, C_B, C_D, n \dots), \quad (\text{IV},38)$$

где T — температура; P — давление; τ — время; C_A, C_B, C_D — концентрации исходных веществ и продуктов реакции; n — порядок реакции, равный сумме показателей степени при концентрациях исходных веществ в кинетическом уравнении.

Зависимость выхода продукта от времени приведена на рис. 22. Однако характер кривых $x = f(\tau)$ сильно зависит от других параметров, входящих в зависимость (IV,38). Изменения характера кривых в зависимости от порядка реакции представлены на рис. 22.

Теоретическое вычисление выхода трудно, так как он является сложной нелинейной функцией многих переменных. Обычно выход готового продукта определяют на основе практических данных и применяют эту величину для сравнительной оценки нескольких

одинаковых производств, осуществляемых по разным технологическим схемам или на различных предприятиях.

Выход готового продукта наряду с расходными коэффициентами (т. е. расходом сырья на единицу массы готового продукта) и себестоимостью продукции в значительной степени характеризует степень совершенства того или иного технологического процесса и в основном определяет его экономику. Чем ближе выход к единице, чем ближе расходные коэффициенты к стехиометрическим, тем совершеннее организовано производство, и, следовательно, тем лучше его экономические показатели.

Для количественной оценки интенсивности работы различных аппаратов и для технологического расчета производственных процессов лучше пользоваться константой скорости процесса k , которая в гетерогенных процессах называется коэффициентом массопередачи. Константа скорости процесса в отличие от x не зависит от времени τ и концентрации реагирующих веществ C , а ее зависимость от температуры во многих случаях легко определяется по уравнению Аррениуса (см. стр. 193).

Основные формулы скорости процесса. Скорость химико-технологического процесса выражается производными различных величин по времени. Для аппаратов периодического действия и проточных аппаратов с режимом, близким к идеальному вытеснению, скорость процесса можно выражать как величину дифференциальную. Во многих случаях суммарную скорость процесса u удобно представлять дифференциалом увеличения количества продукта G во времени τ :

$$u = \frac{dG}{d\tau}. \quad (IV,39)$$

Формула (IV,39) определяет производительность аппарата и имеет такую же размерность, например $кг/ч$ (см. I,1). Ее применение удобно при проектировании аппаратов, расчете их размеров.

Для гомогенных сред скорость процесса можно выразить также увеличением концентрации продукта C во времени:

$$u = \frac{dC}{d\tau}. \quad (IV,40)$$

Такое выражение удобно тем, что оно не связано с размерами применяемого аппарата, поскольку величина $dC/d\tau$ остается неизменной при любом объеме реактора. При этом закономерность изменения скорости, представленная на рис. 20, сохранится, но абсолютная величина скорости и размерность ее изменится по сравнению с размерностью, полученной по уравнению (IV,39). Выражая концентрацию продукта в газовой или жидкой среде через $кг/м^3$, получают размерность u , аналогичную размерности интенсивности процесса, например $кг/м^3 \cdot ч$ (см. I,2).

Часто u выражают дифференциалом выхода продукта во времени:

$$u = \frac{dx}{d\tau}. \quad (\text{IV},41)$$

В этом случае размерность скорости обратна времени, например $1/\text{ч}$ или ч^{-1} . Выражение (IV,41) применимо для гомогенных и гетерогенных процессов.

В ряде процессов находят более удобным выражать u через изменение количества исходного вещества или концентрации его в гомогенной среде или же по степени превращения основного компонента сырья. Тогда применяют выражения

$$u = -\frac{dG_{\text{исх}}}{d\tau}, \quad u = -\frac{dC_{\text{исх}}}{d\tau}, \quad u = -\frac{dx}{d\tau}. \quad (\text{IV},42)$$

Для аппаратов с режимом, близким к полному смешению, скорость процесса выражается соотношением конечных величин

$$u = \frac{G}{\tau} \quad \text{или} \quad u = \frac{C}{\tau} \quad \text{или} \quad u = \frac{x}{\tau}. \quad (\text{IV},43)$$

Основные формулы скорости процесса для гомогенных реакций согласно закону действия масс:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kv\Delta C \quad (\text{IV},44)$$

или

$$u = \frac{dC}{d\tau} = k\Delta C. \quad (\text{IV},45)$$

Для гетерогенных процессов, т. е. при фазовом переходе вещества, уравнение массопередачи записывается аналогично уравнению Ньютона для теплопередачи:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C. \quad (\text{IV},46)$$

Для гомогенных и гетерогенных процессов применимо равенство

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C. \quad (\text{IV},47)$$

В уравнениях (IV,43) (IV,46) величинами, определяющими скорость процесса, служат константа скорости процесса (реакции) в гомогенных средах или коэффициент массопередачи в гетерогенных; ΔC — движущая сила процесса; v — реакционный объем; F — поверхность соприкосновения реагирующих веществ.

Рассмотрим сущность независимых переменных k , ΔC , v , F , определяющих скорость процесса.

Константа или коэффициент скорости процесса k является сложной величиной, зависящей не только от

химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических свойств, конструкции аппарата, скоростей потоков реагирующих масс или степени перемешивания компонентов в гомогенной среде. Для гидродинамически подобных систем k в общем виде является величиной равнодействующей констант скоростей; прямой реакции k_1 , обратной реакции k_2 , побочных реакций k'_n, k''_n , а также коэффициентов переноса (диффузии) исходных веществ в зону реакции D_1, D_2 и продуктов реакции D'_1, D'_2 :

$$k = f(k_1, k_2, k'_n, k''_n, \dots, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2 \dots). \quad (\text{IV}, 48)$$

Кроме того, k зависит от конструктивных параметров аппарата и режима его работы [см. (VI,3)].

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

$$k = f(k_1, k_2, k'_n, k''_n, \dots). \quad (\text{IV}, 49)$$

Процесс протекает в кинетической области.

Для гетерогенных процессов именно диффузия во многих случаях лимитирует скорость процесса и определяет коэффициент массопередачи:

$$k = f(D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots), \quad (\text{IV}, 50)$$

т. е. процесс протекает в диффузионной области.

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

$$k = \frac{D_1}{\delta}, \quad (\text{IV}, 51)$$

где δ — толщина диффузионного слоя. Однако следует отметить, что δ является функцией многих параметров и поэтому трудна для определения.

Для необратимых процессов, протекающих в кинетической области, может быть

$$k = k_1. \quad (\text{IV}, 52)$$

Исходя из (IV,51) и (IV,52), предложено определять k в переходной области от кинетической к диффузионной по уравнению

$$k = \frac{k_1 D / \delta}{k_1 + D / \delta} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D}. \quad (\text{IV}, 53)$$

Однако равенство (IV,53) справедливо лишь при постоянстве определяющих процесс конструктивных и режимных параметров реактора, т. е. для реактора данной конструкции при постоянстве скоростей потоков реагирующих масс и их физических свойств.

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

Поверхность соприкосновения взаимодействующих веществ в гетерогенной системе определяется гидродинамическими условиями процесса. При сильном перемешивании поверхность соприкосновения в системах Г—Т и Ж—Т в пределе равна поверхности всех твердых частиц, омываемых газом или жидкостью. В системах Г—Ж и Ж—Ж (несмешивающиеся) при сильной турбулизации их определение истинной поверхности соприкосновения невозможно вследствие взаимного проникновения фаз в виде вихревых струй, пузырьков, капель и пленок.

Если действительную поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз трудно определить, то при расчетах подставляют в формулу (IV,46) условную величину, численно равную, например, площади сечения аппарата, площади всех его полок, поверхности насадки омываемой жидкостью и т.п. Влияние перемешивания на поверхность соприкосновения переносится в этом случае на константу скорости процесса, которая становится также условной величиной.

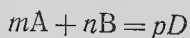
При этом следует учитывать, что перемешивание фаз для увеличения поверхности соприкосновения может привести одновременно и к возрастанию константы скорости процесса благодаря замене медленной молекулярной диффузии турбулентной диффузией (конвекцией).

В ряде случаев, когда трудно определить поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз, проводят расчет на единицу реакционного объема v , т. е. применяют для расчета гетерогенных процессов формулу (IV,44).

Таким образом величины, определяющие скорость процесса k , v , F , не зависят от концентраций взаимодействующих веществ и потому, при прочих постоянных условиях, могут оставаться неизменными в течение всего процесса. Уменьшение скорости процесса во времени соответствует снижению движущей силы его.

Движущая сила процесса ΔC . Для гомогенных реакций ΔC определяется по закону действия масс, как произведение концентраций реагирующих веществ в данный момент (текущих концентраций).

Для модельной реакции (IV,1)



движущая сила может выражаться различно в зависимости от соотношения констант скоростей прямой k_1 [см. (IV,2)] и обратной k_2 ,

[(см. (IV,3)] реакций, т. е. от степени приближения к состоянию равновесия.

Если реакция (IV,1) необратима, т. е. $k_2 = 0$ или протекает слева направо и находится в состоянии, далеком от равновесия, т. е. константа равновесия $K \rightarrow 0$, то скорость реакции u

$$u = \frac{dG_D}{d\tau} = k\Delta C = \underbrace{kC_A^m C_B^n}_{\Delta C}. \quad (IV,54)$$

Если реакция обратима и константа равновесия K [см. (IV,5)] имеет значительную величину, то можно записать с учетом равновесных концентраций исходных веществ скорость суммарной реакции

$$u = \frac{dG_D}{d\tau} = k\Delta C = k \underbrace{(C_A - C_A^*)^m (C_B - C_B^*)^n}_{\Delta C}. \quad (IV,55)$$

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

$$u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2 = \frac{dG_D}{d\tau} = k_1 \underbrace{C_A^m C_B^n}_{\Delta C_1} - k_2 \underbrace{C_D^p}_{\Delta C_2}, \quad (IV,56)$$

где C_A, C_B, C_D — текущие действительные концентрации; C_A^*, C_B^* — равновесные концентрации веществ А, В и D.

Общий порядок необратимой (прямой) реакции (IV,54) и суммарной (IV,55) одинаков и равен $(m + n)$. Порядок реакции по компоненту А равен m и по В — n . В формуле (IV,55) движущая сила по компоненту А равна $(C_A - C_A^*)^m$ и по В — $(C_B - C_B^*)^n$. В общем случае частную движущую силу по одному из исходных веществ можно представить разностью действительной (текущей) концентрации этого вещества C_d и равновесной концентрации его C^* в степени, соответствующей порядку реакции по данному компоненту:

$$\Delta C = (C_d - C^*)^n. \quad (IV,57)$$

В уравнениях (IV,54) — (IV,57) введены текущие концентрации, которые непрерывно и нелинейно меняются в ходе реакции. Такие формулы удобны для анализа механизма процесса.

Для вычисления скорости реакции движущая сила процесса выражается через начальные концентрации реагирующих веществ и степени превращения их.

Для массопередачи движущая сила в данный момент описывается выражением

$$\Delta C = C - C^*, \quad (IV,58)$$

где C — текущая действительная концентрация компонента в передающей фазе, например в газовой фазе при абсорбции; C^* — равно-

весная концентрация в передающей фазе, например при абсорбции — парциальное давление поглощаемого компонента над раствором.

В аппаратах периодического действия, так же как и в проточных аппаратах, близких по режиму к аппаратам идеального вытеснения, уравнения (IV,57) и (IV,58) применимы лишь для качественного определения движущей силы. Вычисление средней движущей силы процесса в течение всего времени пребывания взаимодействующих

веществ в аппарате при помощи формул (IV,57) и (IV,58) невозможно, так как C_d , C и C^* в течение процесса непрерывно меняется по логарифмическому закону.

Для гетерогенных процессов массопередачи изменение концентрации компонентов различно в прямоточных, противоточных и перекрестных процессах; соответственно различны и формулы для вычисления средней движущей силы. Рассмотрим эти типы процессов.

Применительно к газо-жидкостной гетерогенной системе направление движений реагирующих фаз в аппарате показано на рис. 23. Как видно из рис. 23, прямоток характеризуется движением реагирующих фаз в одном направлении, противоток — навстречу, а перекрестный ток — под углом друг к другу.

Характер изменения движущей силы процесса при прямо- и противотоке изображен на рис. 24. Здесь C_n и C_k — начальная и конечная

концентрации абсорбируемого компонента в газе; C_n^* и C_k^* — начальное и конечное равновесное парциальное давление абсорбируемого компонента над его раствором в жидкости. Эти концентрации и парциальные давления могут выражаться в различных единицах измерения: $г/м^3$, $моль/м^3$, $атм$ и т. п.

Движущая сила процесса ΔC при прямотоке изменяется неравномерно во времени, которое определяется длиной пути совместного движения реагентов в аппарате. Для рассматриваемого случая время пребывания определяется высотой насадки башни H (время пропорционально высоте аппарата); ΔC велика на входе в аппарат и стремится к нулю на выходе. Таким образом, и скорость процесса при прямотоке различна в различных точках аппарата. Этим объяс-

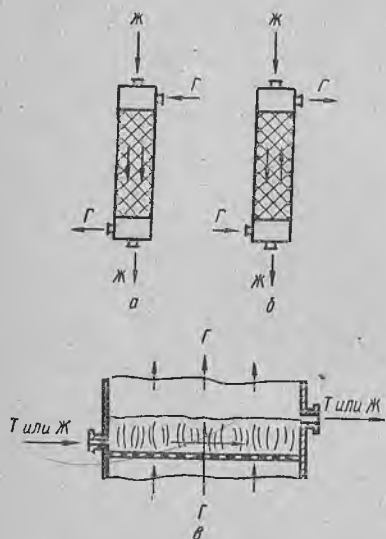


Рис. 23. Направление движения потоков в двухфазной системе Г—Ж:

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

имется большая неравномерность процессов при прямоточном движении компонентов, по сравнению с противоточным.

При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше. Если для прямотока при одном и том же значении ΔC в конце процесса $C_k^* < C_k$ (см. рис. 24), то при противотоке $C_k^* > C_k$, и это значит, что при противотоке выход продукта значительно больше. Поэтому на практике всегда стремятся осуществить процесс по принципу противотока. Прямоток же применяют вынужденно. Так, при распылении мелкоизмельченного твердого материала или жидкости в потоке взаимодействующего с ними газа можно применять прямоток, но при этом обеспечивается большая поверхность соприкосновения фаз. Такие процессы применяются,

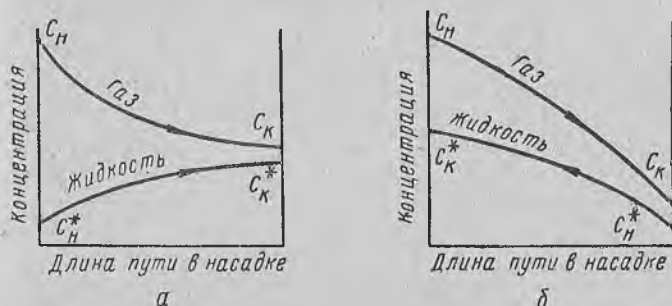


Рис. 24. Изменение концентраций при абсорбции компонента газовой смеси жидкостью в башне с насадкой:

а — прямоток; б — противоток

например, в производстве серной кислоты, при крекинге нефтепродуктов и т. п. Сушку огнеопасных материалов также осуществляют в прямоточных сушильных аппаратах, так как при соприкосновении высушенного материала с горячими газами, что могло быть при противотоке, возможно воспламенение и даже взрыв.

Как видно из рис. 24, концентрация реагирующих веществ при прямо- и противотоке изменяется в течение процесса по логарифмическим кривым. Соответственно средняя движущая сила процесса $\Delta C_{ср}$ вычисляется как средняя логарифмическая из начальной ΔC_N и конечной ΔC_K движущей силы по уравнению

$$\Delta C_{ср} = \frac{\Delta C_N - \Delta C_K}{2,3 \lg \frac{\Delta C_N}{\Delta C_K}} \quad (IV, 59)$$

Для процесса абсорбции формула (IV, 59) принимает вид:

а) при прямотоке

$$\Delta C_{ср} = \frac{(C_N - C_N^*) - (C_K - C_K^*)}{2,3 \lg \frac{C_N - C_N^*}{C_K - C_K^*}} \quad (IV, 60)$$

б) при противотоке

$$\downarrow \Delta C_{\text{ср}} = \frac{(C_{\text{н}} - C_{\text{к}}^*) - (C_{\text{к}} - C_{\text{н}}^*)}{2,3 \lg \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}^*}{C_{\text{к}} - C_{\text{н}}^*}}. \quad (\text{IV},61)$$

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

$$\Delta C_{\text{ср}} = \frac{(C_{\text{н}} - C_{\text{н}}^*) - (C_{\text{к}} - C_{\text{к}}^*)}{2,3 \lg \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{н}}^*}{C_{\text{к}} - C_{\text{к}}^*}} - \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{2}. \quad (\text{IV},62)$$

Однако в инженерной практике обычно вычисляют условную движущую силу процесса в перекрестном токе по формуле (IV,61). При этом $\Delta C_{\text{ср}}$, вычисленная по (IV,61), меньше, чем по (IV,62), но условный коэффициент массопередачи, определяемый из опытных данных по формуле (IV,46), решенной относительно k , будет во столько же раз больше. Таким образом, при проектировании и вычислении скорости процесса или количества продукта по уравнению (IV,46) будут получаться одинаково точные результаты при определении k как по формуле (IV,61), так и по (IV,62). Важно, чтобы применялась одна и та же формула (IV,61) или (IV,62) как при определении $\Delta C_{\text{ср}}$ на основе экспериментальных данных, так и при проектировании.

Равенство (IV,59) справедливо и для десорбции. Однако для десорбции обязательно $C^* > C$, поэтому в формулах, подобных (IV,60), (IV,61) и (IV,62), будут соответствующие разности $C^* - C$.

При массопередаче в системах Г—Т, Г—Ж и Ж—Ж формулы для расчета движущей силы аналогичны (IV,59) — (IV,62).

В многополочных аппаратах со взвешенным слоем и в барботажных колоннах комбинируются перекрестный ток на каждой полке с противотоком по высоте аппарата. В этих случаях $\Delta C_{\text{ср}}$ вычисляется по уравнению (IV,61).

Аппараты с перекрестным током обычно обеспечивают наивысшую интенсивность процесса вследствие одновременного повышения ΔC , F и k по сравнению с противотоком.

Движущая сила процессов в периодически действующих и в проточных аппаратах идеального вытеснения снижается в ходе процесса в соответствии с законом действия масс по логарифмическим кривым.

Иной характер течения процесса в аппаратах с сильным перемешиванием, близких по режиму к аппаратам полного смешения (см. стр. 65). В таких аппаратах продукты превращения полностью перемешаны с исходными веществами во всем реакционном про-

странстве за исключением незначительного участка по высоте (или длине) реакционного объема на входе в аппарат. Почти весь реакционный объем данного аппарата работает при условиях конечной концентрации исходных веществ ($C_{ср} = C_k$) и конечного выхода продукта, т. е. при пониженной движущей силе процесса. В результате выход продукта для процессов, протекающих в кинетической области при прочих равных условиях в аппарате полного смешения, ниже, чем в аппарате вытеснения (рис. 25).

Для необратимых процессов в аппаратах полного смешения можно принять

$$\Delta C_{ср} = \Delta C_k. \quad (IV,63)$$

Следовательно, скорость необратимого процесса в аппарате полного смешения (IV,43) можно выразить уравнениями:

$$\frac{G}{\tau} = kv\Delta C_k \quad \text{или} \quad \frac{x}{\tau} = k\Delta C_k, \quad (IV,64)$$

где ΔC_k равно произведению конечных концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих стехиометрии реакции. Для модельной реакции (IV,1):

$$\Delta C_k = C_{AK}^m C_{BK}^n,$$

где C_{AK} и C_{BK} — концентрации исходных веществ А и В на выходе из аппарата.

Из рассмотрения рис. 25, относящегося к данной высоте H или величине v — реакционного объема, можно бы прийти к выводу, что уменьшение H (или v) не вызовет снижения x . Однако согласно формулам (IV,64) значение x должно понижаться с уменьшением τ или пропорциональных ему величин v , H . Как видно из рис. 26, при понижении высоты слоя от H_2 до H_1 выход продукта снижается с x_2 до x_1 . Причем для необратимых процессов величина x пропорциональна H при условии одинаково полного перемешивания в аппаратах разной высоты (что практически трудно достигимо).

Для обратимых процессов при полном смешении ΔC_k в уравнениях (IV,64) равно произведению разностей конечных концентраций реагирующих веществ ($C_k - C_k^*$) в соответствующих степенях.

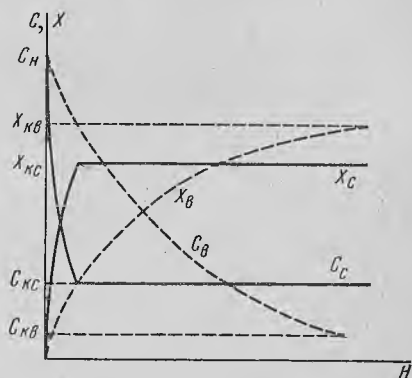


Рис. 25. Изменение концентрации исходного вещества С и выхода продукта по высоте (длине) реакционного объема H в аппарате полного смешения и идеального вытеснения:

$x_{кв}$ — конечная степень превращения в аппарате вытеснения; $x_{кс}$ — конечная степень превращения в аппарате смешения; $C_{кв}$ — конечная концентрация в аппарате вытеснения; x_v — степень превращения в аппарате вытеснения; x_c — степень превращения в аппарате смешения; C_n — начальная концентрация; C_c — концентрация в аппарате смешения; C_v — концентрация в аппарате вытеснения; $C_{кс}$ — конечная концентрация в аппарате смешения

Для модельной реакции (IV,1)

$$\Delta C_k = (C_{AK} - C_{AK}^*)^m \cdot (C_{BK} - C_{BK}^*)^n.$$

Равновесные концентрации C^* вычисляются по известным константам равновесия из преобразованных формул вида (IV,5). Например, для модельной реакции (IV,1) при данной температуре

$$C_A^* = \sqrt[m]{\frac{1}{K} \frac{(C_B^*)^p}{(C_A^*)^n}} \quad \text{и} \quad C_B^* = \sqrt[n]{\frac{1}{K} \frac{(C_B^*)^p}{(C_A^*)^m}}. \quad (\text{IV},65)$$

Уравнения (IV,44) — (IV,47) и (IV,64) служат основой для кинетических расчетов в химической технологии.

При лабораторных и опытно-промышленных исследованиях, а также при обследовании существующих производств обычно определяют константу скорости процесса k .

Так, например, подставляя в (IV,44) вместо текущей концентрации ΔC среднюю концентрацию $\Delta C_{\text{ср}}$, вычисленную по соответствующей формуле (IV,53), (IV,58), (IV,59) — (IV,63), получаем

$$k = \frac{G}{\tau F \Delta C_{\text{ср}}}. \quad (\text{IV},66)$$

Коэффициент массопередачи измеряется обычно в килограммах вещества, перешедшего из одной фазы в другую через 1 м^2 поверх-

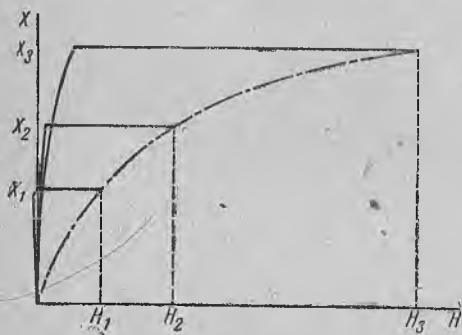


Рис. 26. Зависимость выхода продукта от высоты (длины) отдельных слоев (или отдельных аппаратов) полного смешения для обратимого процесса

ности раздела реагирующих фаз за время 1 ч при средней разности действительной и равновесной концентрации, равной 1 атм или 1 кг/м^3 газовой или жидкой фазы. Следовательно, размерность k в (IV,66) будет $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ или $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{кг/м}^3 = \text{м/ч}$. Если расчет гетерогенного или гомогенного процесса ведется на единицу реакционного объема v , т. е. по формуле (IV,44), то при измерении G в килограммах, τ — в часах, $\Delta C_{\text{ср}}$ — в кг/м^3 получают k в $\text{кг/м}^3 \times \text{ч} \cdot \text{кг/м}^3 = \text{ч}^{-1}$. Так же можно определить размерность k при расчете по любому уравнению.

При проектировании аппаратов и заводов определяемой величиной в уравнениях (IV,44) — (IV,47) и (IV,64), (IV,66) служит τ при известном опытном или расчетном значении определяющих величин. Зная τ (ч) и расход реагентов V ($\text{м}^3/\text{ч}$), легко определить реакционный объем v (м^3)

$$v = \tau V. \quad (\text{IV},67)$$

5. СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА

Одной из основных задач технолога является использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса и соответствующего повышения производительности аппаратуры. Анализ путей интенсификации химико-технологических процессов производится при помощи уравнений (IV,45) — (IV,47), согласно которым для повышения скорости процесса следует найти способы увеличения определяющих величин ΔC , k и F . Затем выбирают наиболее рациональные из этих способов, т. е. требующие наименьших производственных затрат для достижения заданной интенсивности процесса.

Увеличение движущей силы процесса ΔC может быть достигнуто увеличением концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье), повышением давления, регулированием температуры процесса, отводом продуктов реакции из реакционного объема.

Как было показано, движущая сила химических реакций процессов абсорбции, адсорбции и конденсации выражается через разности действительных C и равновесных C^* концентраций реагирующих веществ ($C - C^*$). Поэтому увеличение движущей силы процесса может осуществляться или увеличением C , или уменьшением C^* , или одновременным соответствующим изменением обеих величин.

А. Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье приводит к повышению C и пропорционально росту скорости процесса. Способ увеличения концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала.

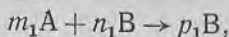
Увеличение содержания полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком и газообразном — концентрированием. Увеличение концентрации взаимодействующих веществ — это один из самых распространенных приемов для интенсификации процессов.

Б. Повышение давления влияет как на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов), так и на состояние равновесия. Эффективность повышения давления зависит от агрегатного состояния обрабатываемых веществ. Наиболее сильно влияет давление на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твердыми телами. В меньшей степени давление сказывается на процессах в жидкой и твердой фазах. В гомогенных процессах, происходящих в газовой фазе или же в гетерогенных с участием газообразных компонентов, повышение давления приводит к уменьшению объема газовой фазы и соответствующему увеличению концентрации взаимодействующих веществ. Таким образом, повышение давления равносильно росту концентрации реагентов.

Численно влияние давления определяется кинетическими уравнениями. По аналогии с (IV,45) можно выразить скорость гомогенного процесса в газовой фазе формулой

$$u = \frac{dp_{\text{пр}}}{d\tau} = k\Delta p, \quad (\text{IV},68)$$

где $p_{\text{пр}}$ — парциальное давление продукта в газовой смеси; Δp — движущая сила процесса. Для модельной реакции (IV,1)



если она необратима или протекает вдали от состояния равновесия:

$$\Delta p = p_A^{m_1} p_B^{n_1}, \quad (\text{IV},69)$$

где общий порядок реакции $n = m_1 + n_1$. Парциальное давление каждого компонента пропорционально общему давлению P :

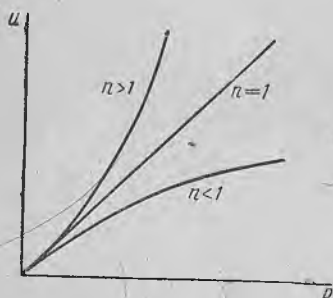
$$p_A = aP \quad \text{и} \quad p_B = bP,$$

следовательно,

$$u = \frac{dp_{\text{пр}}}{d\tau} = \beta P^n, \quad (\text{IV},70)$$

где β — коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и движущей силы процесса; P — безразмерное давление, т. е. отношение фактического давления к нормальному (1 атм).

Рис. 27. Влияние давления на скорость газовых реакций различного порядка



Таким образом, скорость реакции газовых компонентов пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции. Давление наиболее сильно интенсифицирует реакции высокого порядка, что показано на рис. 27. Однако с ростом давления может меняться порядок реакции n и уменьшаться k .

Для адсорбции, абсорбции, конденсации и других процессов перехода газового компонента в твердую или жидкую фазу по аналогии с (IV,46)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta p, \quad (\text{IV},71)$$

если процесс необратим или далек от равновесия, то

$$\Delta p = p_r,$$

где p_r — действительная концентрация компонента в газовой фазе. Следовательно, $n = 1$ и, преобразуя (IV,71) в формулу, подобную

(IV,70), имеем

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_1 F P, \quad (\text{IV},72)$$

т. е. скорость этих процессов прямо пропорциональна давлению.

Поэтому в промышленности широко применяют повышенное давление для ускорения абсорбции и увеличения концентрации компонента в жидкости соответственно закону распределения.

Для процессов десорбции газов и испарения жидкостей, обратных рассмотренным, ускорение процесса и повышение выхода достигается снижением давления, т. е. применением вакуума.

Для обратимых процессов в газовой фазе, протекающих вблизи от состояния равновесия, движущая сила в уравнении (IV,68) применительно к модельной реакции (IV,1) выражается формулой

$$\Delta p = (p_A - p_A^*)^{m_1} \cdot (p_B - p_B^*)^{n_1}. \quad (\text{IV},73)$$

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

$$K_N = K_0 P^{-\Delta N}. \quad (\text{IV},74)$$

Для модельной реакции (IV,1)

$$\Delta N = p_1 - (m_1 + n_1).$$

Формула (IV,74) выражает количественно принцип Ле-Шателье. Из нее видно, что с увеличением давления P для реакций, идущих с уменьшением объема (ΔN величина отрицательная), константа равновесия увеличивается, а равновесные концентрации исходных компонентов p_A^* и p_B^* соответственно уменьшаются. Обратное явление происходит при повышении давления для реакций, идущих с увеличением объема.

Анализ уравнений (IV,68), (IV,73) и (IV,74) показывает, что для обратимых газовых реакций, протекающих с уменьшением объема, скорость реакции и выход продукта будут увеличиваться с повышением давления как за счет увеличения действительных концентраций (парциальных давлений) компонентов p_A и p_B , так и за счет понижения равновесных парциальных давлений p_A^* и p_B^* , т. е. сдвига равновесия в сторону продукта. Выход продукта по такой реакции непрерывно увеличивается при повышении давления (рис. 28). Однако градиент увеличения выхода с повышением давления непрерывно снижается, поэтому высокие давления применять невыгодно, особенно в тех случаях, когда газовая смесь содержит значительные количества инертных примесей.

Рациональное давление колеблется для различных процессов от одной до нескольких сотен атмосфер. Многие важные производ-

ственные процессы, такие, как синтез аммиака, метанола, производство бензина гидрированием тяжелого топлива и ряд других реакций газовых компонентов, которые проходят с уменьшением объема, осуществлены в промышленности только благодаря применению высоких давлений свыше 100 атм.

Для обратимых газовых реакций, идущих с увеличением объема, давление сказывается положительно вдали от состояния равновесия за счет роста действительных концентраций исходных компонентов p_A и p_B . Однако при приближении к равновесию выход продукта проходит через максимум и затем снижается (см. рис. 28). Это вызвано уменьшением K_N (см. IV,74) и соответственным снижением равновесных концентраций исходных компонентов (p_A^* и p_B^*) в формуле (IV,73). Значение оптимального давления $p_{\text{опт}}$ колеблется от долей атмосферы до нескольких атмосфер в зависимости от характера реакции, ее порядка n и от заданной степени превращения x .

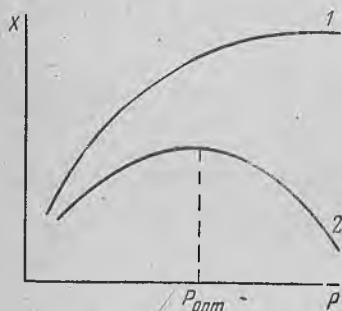


Рис. 28. Зависимость выхода продукта от давления для обратимой газовой реакции (τ , t , C_A , $C_B = \text{const}$):

1 — $\Delta N < 0$; 2 — $\Delta N > 0$

Так, для расчета оптимального давления в процессах дегидрирования углеводородов предложена формула

$$P_{\text{опт}} = \frac{n}{n+1} \frac{K_p (1-x^2)}{x^2}. \quad (\text{IV},75)$$

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

Сжимаемость газов при высоких давлениях сильно уменьшается, так что дальнейшее повышение давления становится невыгодным. Поэтому для процессов с участием газовой фазы применяются давления порядка десятков и сотен атмосфер. Для процессов полимеризации и других синтезов в жидкой фазе эффективны давления в тысячи атмосфер. Полимеризацию этилена осуществляют при давлениях до 2000 ат, при этом по мере полимеризации происходит переход от газовой к жидкой и затем — твердой фазе. Сжатие газов осуществляется компрессорами.

В твердофазных процессах, ввиду незначительной сжимаемости твердых тел, эффективными являются лишь сверхвысокие давления, вызывающие перестройку электронных оболочек атомов, деформацию молекул и сдвиг фазового равновесия. Так, из углерода, раство-

ренного в металлических расплавах при сверхвысоких давлениях до 100 тыс. ат и температурах до 2400° С, производят искусственные алмазы.

В. Регулирование температуры процесса как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах *.

Движущая сила процессов абсорбции, адсорбции, конденсации выражается как

$$\Delta C = C - C^*.$$

Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового парового компонента над ней, т. е. C^* , и соответственно увеличивают движущую силу ΔC и общую скорость процесса u . Снижение температуры в проточных аппаратах чаще всего достигается подачей жидкости, предварительно охлажденной в холодильниках. Применяют также холодильные элементы (трубы, змеевики), помещенные непосредственно в аппарате, или охлаждение стенок аппарата.

Движущая сила процессов десорбции и испарения выражается как

$$\Delta C = C^* - C.$$

Сдвиг равновесия и увеличение скорости этих процессов достигается повышением температуры жидкости перед подачей ее в аппарат (в теплообменниках, трубчатых печах и других типах нагревателей) или непосредственно в аппаратах горячими газами, острым или глухим паром.

Одновременная регулировка температуры и давления позволяет увеличить движущую силу процесса за счет обоих составляющих.

Г. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны увеличивает суммарную скорость обратимой реакции $u = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$ за счет уменьшения $\bar{u}_2$ или увеличивает движущую силу гетерогенного процесса $\Delta C = C - C^*$ за счет снижения или полного устранения величины C^* . Если реакция протекает в газовой фазе, то отвод продукта в жидкую (или твердую) фазу означает уменьшение C^* вплоть до нуля.

Из газовой смеси продукт реакции может отводиться конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией. Во многих производствах для этого газовую смесь выводят из реакционного аппарата, а затем после отделения продукта (конденсации, абсорбции) вновь вводят в аппарат — получаются циклические (круговые) процессы, например, синтез аммиака, синтезы спиртов и т. п. В этих случаях реакция в газовой фазе происходит стадиями. В каждой стадии концентрация продукта C^* возрастает до макси-

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

мально допустимой величины, а затем снижается до величины, близкой к нулю, при абсорбции (в меньшей мере при конденсации) затем цикл может повторяться многократно.

Из жидкой смеси продукт реакции отводится в зависимости от его свойств осаждением в виде кристаллов, десорбцией (испарением) в виде паров или адсорбцией на твердом поглотителе.

Осаждение кристаллов с последующим возвратом маточного раствора в процесс часто применяется в технологии минеральных солей, например, в производстве хлористого калия, сульфата аммония и в других производствах.

Десорбция паров растворенного вещества используется для повышения емкости (ΔC) растворителя при очистке газов и в технологии органических веществ; примером такого процесса может служить десорбция бензола из солярового масла при переработке коксового газа.

При адсорбции продукта на твердом поглотителе после его насыщения он извлекается из реактора и регенерируется путем выделения продукта при нагревании или методом экстракции.

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

А. Повышение температуры приводит к сильному увеличению констант скоростей реакций и в меньшей степени к увеличению коэффициентов диффузии (см. IV, 48). В результате суммарная скорость любого процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большие значения приобретают скорости обратной или побочных реакций, точнее увеличиваются константы скорости k_2 , k'_n , k''_n (см. IV, 48).

Влияние температуры реагирующих масс на константу скорости реакции для большинства процессов, идущих в кинетической области, определяется формулой Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{IV}, 76)$$

которая для применения в расчетах логарифмируется и обычно преобразуется к виду:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{IV}, 77)$$

где k_0 , k_1 , k_2 — константы скорости реакции при соответствующих абсолютных температурах; e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации реагирующих веществ, т. е. наименьшая энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы произошла реакция, дж/моль ; R — газовая постоянная, равная $8,3 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$.

Используя уравнение (IV,77) при известных значениях E , k_1 и T_1 можно найти k_2 при любой температуре T_2 и затем определить температурный коэффициент скорости реакции β :

$$\beta = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (\text{IV},78)$$

Для химических реакций величина β в обычных условиях изменяется от 1,5 до 10^* . Чем больше энергия активации, тем выше температурный коэффициент. Диффузионные процессы имеют малую энергию активации, поэтому и скорость их растет с повышением температуры на 10°C всего лишь в 1,1—1,3 раза.

При известном температурном коэффициенте реакции уравнение (IV,77) используется для вычисления энергии активации. При этом следует иметь в виду, что температурный коэффициент не постоянен, а уменьшается с ростом температуры. В ряде случаев уравнение Аррениуса дается в виде

$$\lg k = B - \frac{A}{T}$$

с постоянными коэффициентами A и B , которые, естественно, справедливы только для данной реакции в пределах практического постоянства температурного коэффициента. Коэффициент $B = \lg k_0$ обычно определяется экспериментально, а $A = E/2,3R$ или вычисляется или определяется экспериментально. Как видно из уравнений (IV,76) и (IV,77), скорость прямой реакции должна все время увеличиваться при повышении температуры. Однако в производственной практике имеется много причин, ограничивающих возможность интенсификации процесса путем повышения температуры. Для всех обратимых экзотермических процессов, протекающих с выделением тепла (т. е. $+Q_p$), с повышением температуры уменьшается величина константы равновесия согласно формулам (IV,26) — (IV,30), соответственно снижается равновесный выход продукта и при некотором повышении температуры кинетика процесса вступает в противоречие с термодинамикой его; несмотря на повышение скорости прямого процесса выход ограничивается равновесием (рис. 29). При низких температурах действительный выход x определяется скоростью прямого процесса u_1 (k_1) и потому

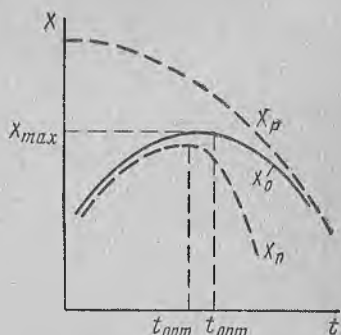


Рис. 29. Зависимость выхода продукта от температуры для экзотермических обратимых процессов ($t, P, C_A, C_B = \text{const}$):

x_p — равновесный выход продукта;
 x_0 — выход продуктов при отсутствии побочных реакций;
 x_n — выход продукта при наличии побочных реакций

* По приближенному правилу Вант-Гоффа $\beta = 2-4$.

растет с повышением t ; при высоких температурах скорость обратного процесса $\bar{u}_2 (k_2)$ увеличивается сильнее, чем $\bar{u}_1$; выход x_0 , ограниченный равновесием, снижается с ростом t . Для данных условий процесса, т. е. при $\tau, P, C_1, C_2 = \text{const}$, имеется оптимальная технологическая температура $t_{\text{опт}}$, которой соответствует наибольшая скорость $u = u_1 - u_2$ и максимальный выход продукта x .

Для эндотермических процессов высокие температуры более благоприятны, чем для экзотермических, так как с повышением температуры повышается и константа скорости [см. уравнение (IV,76)] и константа равновесия [см. уравнения (IV,26) — (IV,30)]. Однако и в этом случае выход повышается по затухающей кривой

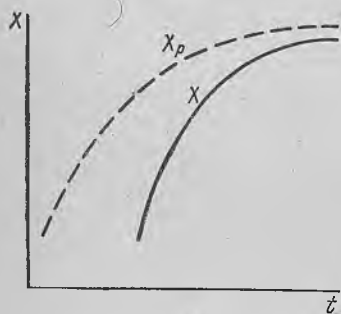


Рис. 30. Зависимость выхода продукта от температуры для эндотермических обратимых реакций ($t, P, C_A, C_B = \text{const}$)

рис. 30. Следовательно, и в этом случае беспредельное повышение температуры нецелесообразно.

В ряде процессов, особенно в технологии органических веществ, повышение температуры ограничивается возникновением побочных реакций с большим температурным коэффициентом, чем в основной реакции. В этом случае выход продукта может сильно снижаться по типичной кривой x_p (см. рис. 29) еще до приближения к состоянию равновесия. Такой характер имеют кривые синтеза метанола, высших спиртов и многих других продуктов органического синтеза.

Сильное повышение температуры во многих производственных процессах оказывается вредным, так как приводит к удалению реагирующих веществ из зоны реакции, например за счет десорбции компонентов из жидкой реакционной среды, или к уменьшению поверхности соприкосновения газов с твердыми веществами вследствие спекания в агломераты твердых зернистых материалов.

Повышение температуры во многих случаях ограничивается термостойкостью конструктивных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты, а также затратами энергии на повышение температуры, особенно в эндотермических процессах. Таким образом, регулирование температуры необходимо как для увеличения константы скорости k , так и для повышения движущей силы процесса ΔC [см. уравнения (IV,44) — (IV,47)].

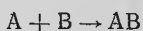
Б. Применение катализаторов приводит к сильному повышению константы скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса ΔC .

Катализаторы ускоряют химические реакции вследствие замены одностадийного процесса, требующего большой энергии активации E двух- или более стадийным процессом, в каждой последователь-

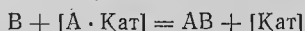
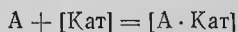
ной стадии которого требуется энергия активации e_1 , e_2 значительно меньшая, чем E .

Схему каталитического синтеза можно представить следующими уравнениями:

а) без катализатора реакция протекает медленно в одну стадию



которая требует большой энергии активации E . В присутствии катализатора она разделяется на две последовательные быстрые стадии:



с меньшими значениями энергии активации e_1 и e_2 .

В тех случаях, когда катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, промежуточное соединение $[A \cdot \text{Кат}]$ может существовать в виде отдельного химического компонента, который можно обнаружить химическим анализом. Если же катализатор является твердым веществом, то поверхностное промежуточное соединение $[A \cdot \text{Кат}]$ или продукт активированной адсорбции, образуемый катализатором с жидкими или газовыми компонентами, не является трехмерным телом и его нельзя определить химическим анализом. Однако и в этом случае между катализатором и реагирующими веществами происходит электронный обмен, т. е. имеется химическая связь.

Энергию активации каталитических реакций E_k можно вычислить из уравнения Аррениуса (IV,77). Однако для твердых катализаторов в этом случае получается не истинная, а кажущаяся энергия активации, которая больше истинной на величину теплоты адсорбции реагирующих веществ (вещества A) на катализаторе.

Применение катализаторов во многих производствах ограничивается их нестойкостью в условиях необходимого технологического режима, т. е. потерей активности при повышенных или пониженных температурах, а также вследствие действия примесей, содержащихся в исходных материалах.

Катализаторы не ускоряют диффузионные процессы, поэтому их применение целесообразно только для процессов, идущих в кинетической области.

В. Перемешивание увеличивает коэффициент массопередачи или константу скорости процесса вследствие замены молекулярной диффузии конвективной, т. е. снижения диффузионных сопротивлений, препятствующих взаимодействию компонентов. Следовательно, усиление перемешивания взаимодействующих веществ целесообразно применять для процессов, идущих в диффузионной области до тех пор, пока общая константа скорости процесса k [см. формулы (IV,48) — (IV,50)] не перестанет зависеть от коэффициентов переноса D , т. е. вплоть до перехода процесса из диффу-

зионной области в кинетическую, где k выражается формулой (IV, 49).

Дальнейшее усиление перемешивания в проточных аппаратах снижает движущую силу процесса и скорость реакции (см. рис. 25).

В гомогенных процессах усиление перемешивания содействует выравниванию концентраций исходных веществ во всем объеме и увеличению числа столкновений реагирующих молекул.

В гетерогенных системах Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж при отсутствии перемешивания фаз массопередача полностью определяется скоростью молекулярной диффузии передаваемого компонента в неподвижном слое жидкости или газа, прилегающем к поверхности соприкосновения фаз.

При перемешивании толщина неподвижных слоев или ламинарных слоев, в которых жидкость или газ текут спокойно, параллельно поверхности соприкосновения, уменьшается; происходит завихрение (турбулизация) спокойных параллельных струй; медленная молекулярная диффузия заменяется быстрой турбулентной. В то же время перемешивание, как правило, увеличивает поверхность соприкосновения реагирующих фаз, поэтому способы перемешивания рассматриваются ниже, как способы создания большой поверхности соприкосновения фаз F .

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

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

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

А. В системе газ — жидкость (Г—Ж) основные способы создания поверхности соприкосновения (большой площади F) и соответственно принципы устройства аппаратов можно разделить на четыре класса.

1. Развитие поверхности жидкой фазы распределением жидкости в виде тонкой пленки на поверхности насадочных тел (насадки), заполняющих реакционный объем аппарата. Соответствующие аппараты называются насадочными башнями или колоннами (рис. 31). Жидкость разбрызгивается по сечению колонны, смачивает всю поверхность насадки, стекая по ней вниз противотоком взаимодействующему с ней газу; в некоторых случаях применяется прямоток. Элементы насадки должны иметь развитую поверхность.

Применяется насадка различной формы; наиболее часто — кольца из стали или керамики (в зависимости от агрессивности среды) с равными высотами и внешним диаметром d : $h \times d = 100 \times 100$ или 50×50 или 25×25 мм.

Площадь соприкосновения F газа с жидкостью для расчетов принимают равной всей поверхности насадки, покрытой пленками жидкости. Соответствующую массопередачу называют пленочной.

Башни с насадками просты в устройстве, работают не интенсивно, но устойчиво. Это наиболее распростра-

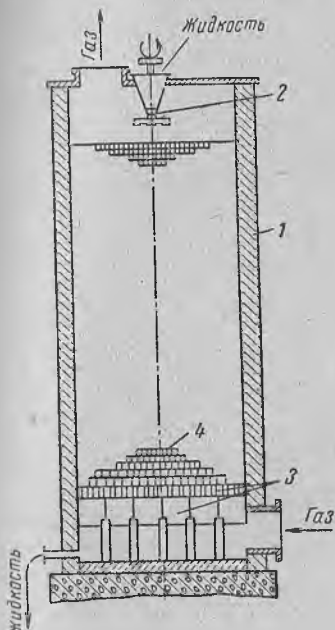


Рис. 31. Башня с насадкой:

1 — корпус футерованный; 2 — разбрызгиватель жидкости; 3 — колосниковая решетка; 4 — насадка (кольца)

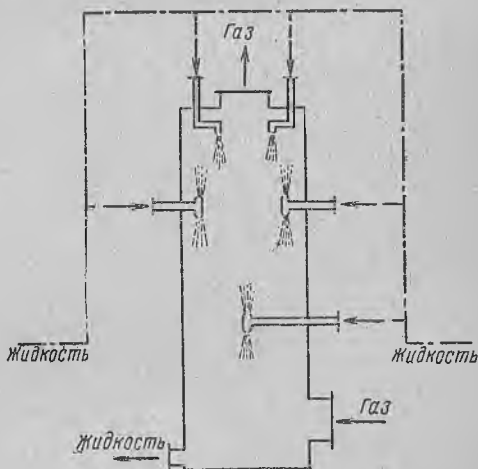


Рис. 32. Башня с разбрызгиванием жидкости

ненные в промышленности аппараты для взаимодействия газов с жидкостями, в частности они широко применяются в производстве серной, азотной и соляной кислот, некоторых солей, при химической переработке топлива, в органическом синтезе и т. п.

2. Развитие поверхности жидкой фазы за счет диспергирования, т. е. разбрызгивания, распыления ее пневматическим или механическим способом в объеме или потоке газа, проходящего через полую камеру или башню (рис. 32). Соответствующие аппараты называются башнями с разбрызгиванием или камерами с распылением жидкости. Площадь соприкосновения F равна поверхности всех капель, на которых и происходит массопередача, называемая капельной.

Такие башни могут работать интенсивнее насадочных, но вследствие трудности постоянного тонкого распыления жидкости они не устойчивы в работе и мало применяются в промышленности.

3. Развитие поверхности взаимодействия фаз за счет диспергирования газа в объеме жидкости, путем барботажа, т. е. пропуска-

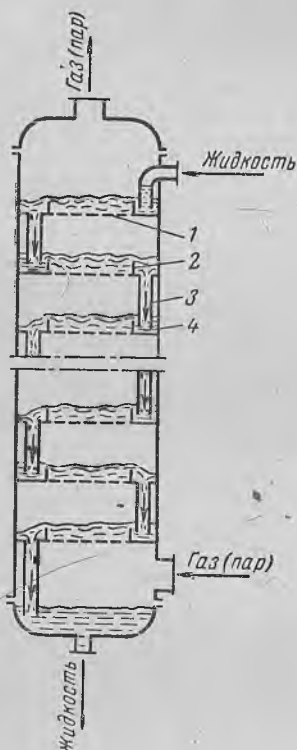


Рис. 33. Ситчатая барботажная колонна:

1 — ситчатая тарелка (решетка);
2 — сливной порог; 3 — переливная труба; 4 — гидравлический затвор

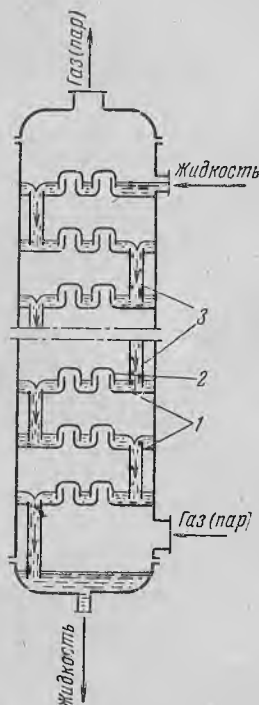


Рис. 34. Колпачковая барботажная колонна:

1 — колпачковая тарелка;
2 — колпачок; 3 — переливная труба

ния (пробулькивания) пузырьков газа через слой жидкости в колоннах с ситчатыми полками (решетками) (рис. 33) или колпачковыми тарелками (рис. 34). Площадь соприкосновения фаз равна поверхности всех пузырьков, соответственно массопередачу можно назвать пузырьковой. Колпачковая или ситчатая колонна может иметь от одной до нескольких десятков полок (тарелок). На каждой полке фазы взаимодействуют по принципу перекрестного тока (см. рис. 24), но по высоте колонны соблюдается принцип противотока (см. рис. 23).

Барботажные колонны работают интенсивнее башен с насадками, но создают значительное гидравлическое сопротивление потоку газа, поэтому применяются реже башен с насадками. Главная область применения: процессы дистилляции и ректификации, в технологии органических веществ. Для абсорбции и нагрева применяются как колонны, так и одноступенчатые барботеры. Последние представляют собой емкости, содержащие жидкость, в которую погружены колокола или трубы. Газ или пар поступает внутрь колоколов или труб и пробулькивает через слой жидкости.

Площадь соприкосновения в аппаратах первого, второго и третьего типов сохраняется лишь при сравнительно спокойном прохождении газа. В. В. Кафаров, А. Н. Плановский, П. А. Семенов и другие ученые доказали, что при пропускании газа с большой скоростью поверхность пленок становится не гладкой, а волнообразной, сферическая форма каплей и пузырьков газа также нарушается*; происходит взаимное проникновение фаз через граничные пленки. Протекает интенсивная турбулентная массопередача, при которой трудно учесть площадь соприкосновения.

4. Создание взвешенного слоя подвижной пены при пропускании газа снизу вверх через решетку пенного аппарата (рис. 35) и находящуюся на ней жидкость с такой скоростью, при которой силы трения газа о жидкость уравнивают массу последней. В результате образуется взвешенный слой подвижной пены в виде быстро движущихся пленок струй и каплей жидкости, тесно перемешанных с пузырьками и струями газа. Лишь при сильном увеличении скорости газа взвешенный слой подвижной пены начинает разрушаться и уноситься в виде потока взвеси каплей. При сильном же уменьшении количества пропускаемого газа происходит явление барботажа.

Применяются однополочные (см. рис. 35) и многополочные пенные аппараты. Полка пенного аппарата может работать по принципу

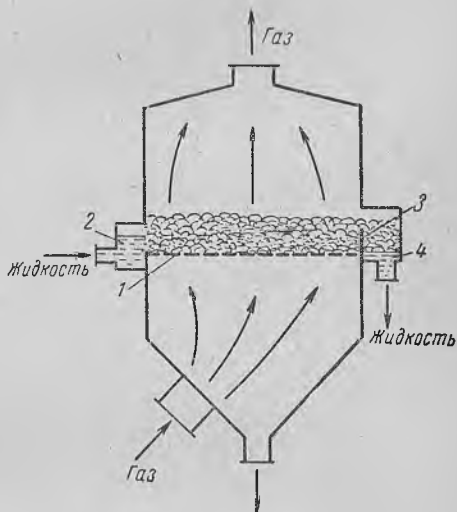


Рис. 35. Пенный аппарат:

1 — решетка; 2 — приемная коробка; 3 — сливной порог; 4 — коробка для разрушения пены

* В. В. Кафаров. Основы массопередачи. Изд-во «Высшая школа», 1963.

перекрестного тока (см. рис. 24) газа и жидкости. Применяются также многополочные аппараты без переливных труб, в которых вся поступающая жидкость постепенно протекает через отверстия решетки навстречу газу с верхней полки на следующую нижнюю, образуя с газом на каждой полке пенный слой.

В пенных аппаратах получается наибольшая (из всех четырех типов аппаратов) поверхность соприкосновения газа с жидкостью; вследствие сильного перемешивания фаз и непрерывного обновления поверхности жидкости устраняются диффузионные сопротивления и возрастает коэффициент массопередачи (и теплопередачи). Пенные аппараты разработаны лишь в последние годы и ныне внедряются в производство.

Б. В системах газ — твердое (Г—Т) и жидкость — твердое (Ж—Т) большая площадь соприкосновения фаз достигается прежде всего измельчением твердого материала или применением пористых кусков и гранул (зерен) его, в которых внутренняя поверхность пор может в сотни раз превышать наружную поверхность кусочка. Таким образом, для увеличения поверхности соприкосновения необходимо, во-первых, повысить дисперсность материала или пористость его кусков. Второй задачей является создание в аппарате таких условий, при которых вся или большая часть поверхности твердых частичек омывается потоком газа или жидкости. Основные способы развития поверхности можно разделить на 4 класса.

1. Перемешивание измельченного твердого материала механическими мешалками на полках аппарата, омываемых сверху газом или жидкостью. При перемешивании обновляется поверхность соприкосновения и производится передвижение твердого материала по полкам. Для расчетов условно принимается поверхность, равная площади всех полок. Типичными реакторами такого типа в системе газ — твердое являются обжиговые печи, применяемые в сернокислотной промышленности, цветной металлургии, солевой промышленности (рис. 36). Для системы жидкость — твердое типичным аппаратом является ацетиленовый генератор.

В механических полочных реакторах соблюдается противоток газа (жидкости) с твердым материалом как на каждой полке, так и в целом по всем полкам. Однако материал на полках расположен толстым слоем и перемешивание его с газом (жидкостью) не интенсивное. К тому же механические полочные аппараты сложны в устройстве и дороги в эксплуатации, поэтому они вытесняются аппаратами с другими способами перемешивания.

2. Перемешивание тонко измельченного твердого материала в объеме (в потоке) газа или жидкости, при котором площадь соприкосновения достигает предельной величины, равной общей поверхности всех твердых частиц.

Реакторы для создания таких условий в системе газ — твердое обычно представляют собой полые камеры, в которых при помощи

пневматических сопел распыляется тонкоизмельченный материал (рис. 37), осаждающийся в потоке взаимодействующего с ним газа. Применяются печи для обжига с нижним распылением материала и камеры сжигания топлива с боковой подачей материала. В контактных аппаратах, действующих по такому принципу, зерна катализатора падают в камеру навстречу потоку газа.

В системе газ — твердое и жидкость — твердое применяется также распыление мелкодисперсного материала в турбулентном потоке газа или жидкости с образованием взвеси, движущейся вместе с потоком снизу вверх по принципу прямотока.

В системе жидкость — твердое наиболее часто применяется перемешивание фаз в смесителях при помощи механических (рис. 38) или пневматических (рис. 39) мешалок, имеющих различное перемешивающее устройство в зависимости от свойств и концентрации твердой фазы и жидкости.

3. Пропускание потока газа или жидкости через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, лежащего на колосниках или решетках (рис. 40, а, б). При этом газ или жидкость омывает ту часть поверхности кусков, которая не соприкасается с соседними кусками. Такой слой задерживает твердые частицы, содержащиеся в потоке газа или жидкости, и называется *фильтрующим*. К такому типу реакторов относятся колосниковые топки, ионитовые фильтры (см. рис. 12), шахтные печи и полочные контактные аппараты.

Гидравлическое сопротивление реакторов с фильтрующим слоем сильно возрастает по мере уменьшения кусков твердого материала, поэтому твердый материал нельзя измельчать. В реакторах с большой высотой неподвижного слоя H_n от 10 до 40 м (домны, известковообжигательные печи, газогенераторы) применяют куски размером не менее 25 мм. В контактных аппаратах, выщелачивателях спека,

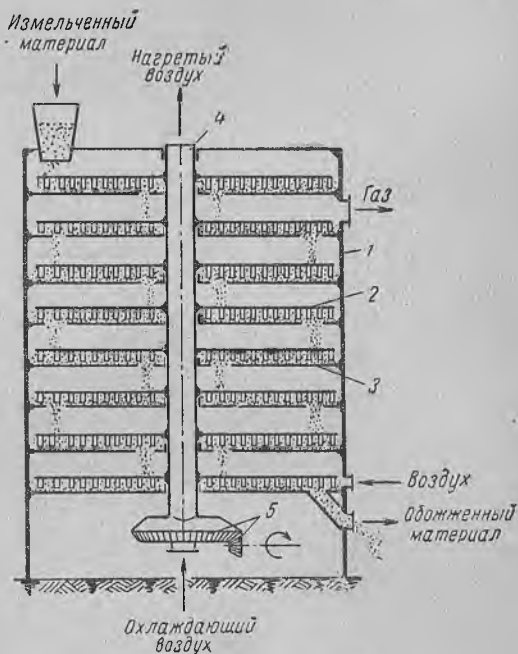


Рис. 36. Механическая полочная печь:

1 — корпус стальной футерованный; 2 — гребки; 3 — полки (своды); 4 — вращающийся вал, охлаждаемый воздухом; 5 — шестерни для вращения вала

ионитовых фильтрах при H_n от 0,1 до 5 м применяют зерна, таблетки, гранулы размером 4—15 мм. Внешняя поверхность таких кусков, зерен и т. п. невелика, поэтому в большинстве случаев применяют специально изготовленные пористые материалы, у которых внутренняя поверхность пор в десятки, сотни и тысячи раз превосходит их внешнюю поверхность.

Через фильтрующий слой малой высоты пропускают поток реагентов сверху вниз (см. рис. 40, а) с большой скоростью, позволяющей турбулизировать поток и устранить внешнEDIFFУЗИОННЫЕ сопротивления.

В аппаратах с большим слоем и крупными кусками поток газа (жидкости) проходит снизу вверх (см. рис. 40, б).

Реакторы с фильтрующим слоем твердого зернистого материала про-

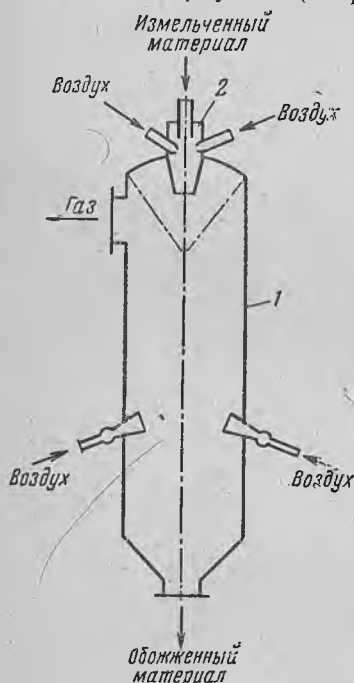


Рис. 37. Камера для обжига или сжигания тонкоизмельченного материала:

1 — корпус; 2 — распылительное устройство

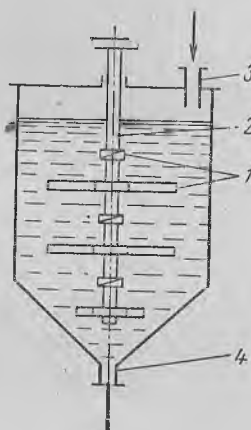


Рис. 38. Механическая лопастная мешалка:

1 — лопасти; 2 — вал; 3 — загрузка исходных веществ; 4 — выгрузка продукта

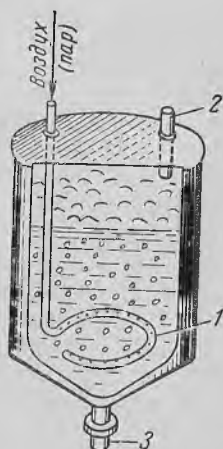


Рис. 39. Пневматическая мешалка (барботер):

1 — барботажная труба; 2 — загрузка; 3 — выгрузка

сты по устройству, надежны в работе и являются наиболее распространенным классом аппаратов в системе газ — твердое; в системе жидкость — твердое чаще применяют мешалки (см. рис. 38, 39). Однако работают такие реакторы недостаточно интенсивно, так как скорость процесса обычно определяется диффузией реагентов в порах кусков твердого материала, т. е. процесс идет во внутридиффузионной области. Кроме того, температура по слою всегда значительно изменяется, соответственно меняется интенсивность процесса. Поэтому в ряде производств аппараты фильтрую-

него слоя вытесняются реакторами с кипящим слоем (КС) твердого мелкозернистого материала (см. стр. 267, 299).

4. Перемешивание во взвешенном (кипящем, псевдоожигенном) слое. Взвешенный слой (см. рис. 40, в) образуется при пропускании газа или жидкости снизу вверх через слой измельченного твердого материала с такой скоростью w_{cp} , при которой частицы взвешиваются, плавают и пульсируют в потоке газа или жидкости, но не покидают пределов взвешенного слоя.

В гидродинамическом отношении взвешенный слой в системе газ — твердое подобен пенному слою.

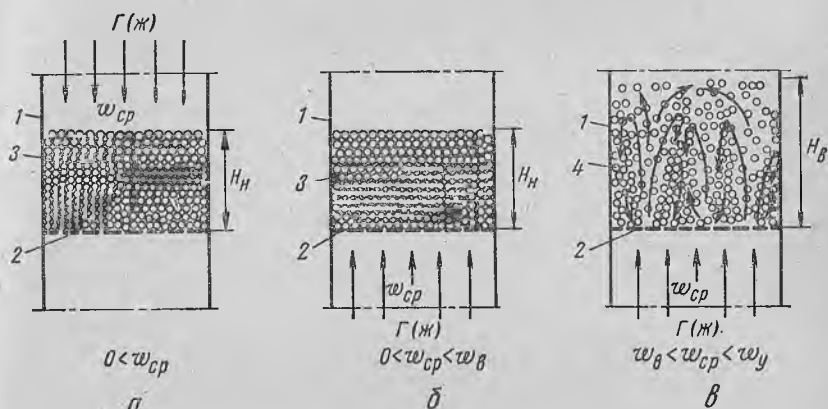


Рис. 40. Фильтрующий (а, б) и взвешенный (в) слои:

1 — корпус аппарата; 2 — распределительная решетка; 3 — неподвижный (фильтрующий) слой; 4 — взвешенный (псевдоожигенный) слой

При малых линейных скоростях газа (жидкости) зерна твердого материала лежат на решетке, образуя неподвижный слой (см. рис. 40, б). При увеличении линейной скорости до критической величины w_v сила трения потока зерна уравнивает их массу, зерна отрываются от решетки и взвешиваются в потоке; при этом высота слоя H_v увеличивается по сравнению с H_n настолько, что истинная скорость газа, отнесенная к свободному сечению (между частицами), остается постоянной при значительном увеличении линейной скорости газа (жидкости), рассчитанной на полное сечение аппарата. Вследствие постоянства истинной скорости гидравлическое сопротивление взвешенного слоя, в отличие от неподвижного, не возрастает при увеличении линейной скорости потока, рассчитанной на полное сечение реактора, так же как и в пенном слое.

В системе Ж—Т линейная скорость жидкости, соответствующая образованию взвешенного слоя, незначительна (от нескольких миллиметров до десятка сантиметров в секунду), поэтому реакторы

со взвешенным слоем твердых зерен в жидкости мало производимы и применяются редко.

В системе Г—Т применяются линейные скорости $w_{\text{ср}}$ от нескольких сантиметров до 1—2 м/сек. Скорость газа, соответствующая уносу зерен из слоя

$$w_y = 10w_b - 15w_b,$$

а рабочие скорости

$$w_{\phi} = 1,5w_b - 4w_b.$$

Вследствие применения мелких зерен поверхность соприкосновения F во взвешенном слое больше, чем в неподвижном, внутренняя диффузия не тормозит процесса. Благодаря турбулентному движению зерен твердого материала интенсифицируются процессы тепло- и массообмена, устанавливается постоянная температура в слое: константа скорости k во взвешенном слое выше, чем в неподвижном. Однако по степени перемешивания реакторы неподвижного слоя близки к идеальному вытеснению, а взвешенного — к полному перемешиванию. Поэтому движущая сила процесса ΔC во взвешенном слое меньше, чем в неподвижном, причем эта разница возрастает с повышением степени превращения. Снижение движущей силы можно сократить секционированием взвешенного слоя, т. е. применением многополочных аппаратов.

При сравнении двух типов аппаратов, например реакторов с неподвижным и взвешенным слоем, анализируют интенсивность их работы по формуле

$$\frac{dG_{\text{пр}}}{d\tau} = kF\Delta C.$$

Если степень увеличения kF во взвешенном слое больше, чем степень снижения ΔC , применение его интенсифицирует процесс. При этом следует учитывать и другие преимущества или недостатки взвешенного слоя.

По внешнему виду взвешенный слой в системе Г — Т напоминает кипящую жидкость, поэтому он называется кипящим. Твердая фаза во взвешенном слое приобретает свойства текучести подобно жидкости, отсюда еще одно его название «псевдооживленный».

В системе двух несмешивающихся жидкостей также создается взвешенный слой тяжелой жидкости в поднимающемся потоке более легкой, т. е. образуется взвешенный слой подвижной эмульсии, аналогичной подвижной пене.

При медленном движении легкой жидкости снизу вверх навстречу потоку тяжелой жидкости, обладающая большим поверхностным натяжением, движется в виде капель в слое другой жидкости. Происходит явление, сходное с барботажем.

Наиболее часто развитие поверхности соприкосновения двух несмешивающихся жидкостей достигается в механических или пневматических смесителях (см. рис. 38 и 39).

В системе Т — Т применяется перемешивание при помощи механических и пневматических мешалок, а также вращающихся барабанов. Вращающиеся барабаны широко применяются для создания и обновления поверхности соприкосновения также и в системах Г — Т, Ж — Т, Г — Ж.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Производство химических продуктов складывается из целого ряда химических и физических процессов, которые могут происходить одновременно (параллельно) в одних и тех же аппаратах или последовательно. Последовательное описание или изображение процессов и соответствующих им аппаратов называется технологической схемой производства. Технологические схемы производства

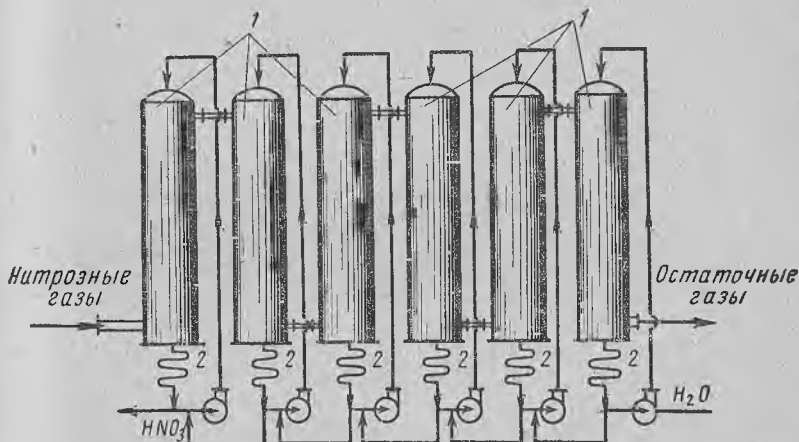


Рис. 41. Абсорбция нитрозных газов водой в производстве азотной кислоты по схеме с открытой цепью:

1 — абсорбционные башни; 2 — кислотные холодильники

делятся на два типа: 1) с открытой цепью; 2) циклические (циркуляционные, круговые).

Схема с открытой цепью состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или одна из взаимодействующих фаз проходят лишь один раз (проточная схема). Если степень превращения в одном аппарате невелика, то приходится последовательно включать в схему несколько однотипных аппаратов. Примером процесса с открытой цепью по газовой фазе может служить технологическая схема отделения (участка, цеха) кислотной абсорбции нитрозных газов в производстве разбавленной азотной кислоты, которая приведена на рис. 41. Степень абсорбции

окислов азота в каждой башне относительно невелика, но в шести последовательных башнях суммарная степень извлечения окислов азота из газов достигает приблизительно 92%. Оставшиеся нитрозные газы поглощаются щелочью в последующих башнях. Подобные же схемы включают в себя производства серной и соляной кислот, некоторых минеральных солей и ряда органических продуктов.

По открытой схеме строят производства, которые включают в себя необратимые и обратимые процессы, идущие с большим выходом продукта. Если же выход продукта в одном аппарате составляет 4—5% (синтезы спиртов) или до 20% (синтез аммиака) и реагирующая смесь содержит лишь незначительные количества (обыч-

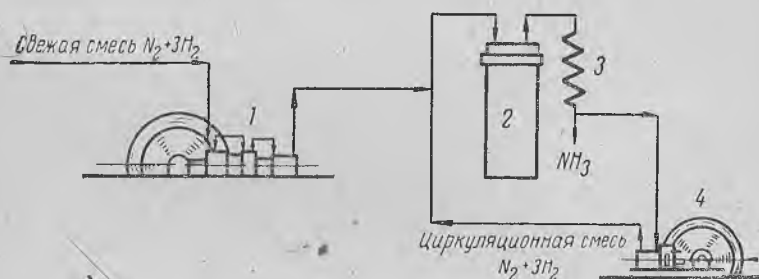


Рис. 42. Циркуляционная схема синтеза аммиака:

1 — компрессор высокого давления; 2 — колонна синтеза; 3 — холодильник-конденсатор аммиака; 4 — циркуляционный насос

но инертных) примесей, то целесообразно строить производство по циклической схеме.

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих масс или одной из фаз в гетерогенном процессе вплоть до достижения заданной степени превращения исходных веществ. Типичными примерами циклической схемы могут служить современный синтез аммиака (рис. 42), синтезы спиртов, моторного топлива и пр. Во всех таких производствах за один цикл в аппарате достигается небольшая степень превращения, но реагирующая смесь многократно циркулирует через аппарат после выделения продукта вплоть до практически полного превращения. К циркулирующей смеси добавляется вновь такое количество свежих исходных материалов, которое равно расходу их на получение продукта за один цикл, с учетом потерь.

Величина потерь определяется количеством балластных примесей в исходной газовой смеси (например, метана и аргона в азотоводородной смеси для синтеза аммиака). В процессе расходуются основные исходные компоненты, а балластные примеси накаплива-

ются в газовой смеси и для их удаления приходится периодически выбрасывать часть циркулирующей газовой смеси.

В гетерогенных процессах часто применяются комбинированные схемы, в которых одна из реагирующих фаз проходит последовательно ряд аппаратов и оставшаяся часть ее выбрасывается, а вторая фаза циркулирует через некоторые аппараты схемы.

Так, например, при переработке коксового газа парогазовая фаза проходит последовательно через все аппараты по схеме с открытой цепью, а охлаждающие и абсорбционные растворы циркулируют в отдельных аппаратах. К циркулирующим растворам относятся надсмольная вода; маточный раствор (серная кислота) в аппаратах улавливания аммиака из газа; поглотительное масло в аппаратах абсорбции — десорбции сырого бензола. По схеме, открытой в отношении газовой фазы и циклической по жидкой фазе, работают системы очистки газовых смесей от сероводорода, сернистого ангидрида, углекислого газа и окиси углерода. При крекинге в кипящем слое катализатора или с движущимся катализатором парогазовая смесь протекает через аппараты один раз, а твердая фаза (катализатор) циркулирует через него многократно.

7. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Знание основных закономерностей химической технологии особенно необходимо при организации и разработке новых химических производств. Промышленные установки и аппараты разрабатываются на базе опыта действующих производств или на основе лабораторных исследований с использованием соответствующих закономерностей химической технологии.

При организации нового производства необходимо произвести ряд расчетов, которые можно разделить на технологические, выполняемые инженерами-технологами: конструктивные, которые производят инженеры-конструкторы; и технико-экономические, выполняемые инженерами-экономистами. Эти виды расчетов тесно связаны друг с другом.

В проектировании участвует большой круг специалистов. Химическое производство обычно связано с потреблением электрической энергии, воды, пара, воздуха на сантехнические нужды (вентиляция); для любого производства необходимы здания и сооружения, поэтому в проектировании участвуют инженеры-энергетики, сантехники, строители и т. п.

Совокупность всех видов расчетов, чертежей и схем или макетов составляет проект нового производства.

Проектирование обычно осуществляется в две стадии в соответствии с правительственным или ведомственным заданием на проектирование.

Первая стадия — проектное задание — включает выбор и обоснование места строительства и метода производства, источников сырья и энергии, разработку принципиальной технологической схемы, расчеты основных процессов и аппаратов, определение производственных штатов, строительных объемов и себестоимости продукции. Основу проектного задания составляют технологические расчеты. Однако только техникоэкономическое сравнение различных способов производства на базе разного сырья и энергии с применением тех или иных процессов и аппаратов позволяет установить оптимальные показатели. Таким образом, технолог рассчитывает несколько вариантов производства, отдельных процессов и соответствующих аппаратов для выбора наилучших.

Проектное задание, утвержденное в соответствующих инстанциях, служит основанием для второй, завершающей стадии проектирования.

Вторая стадия — рабочие чертежи — выполняется детально по всем разделам. Рабочие чертежи, схемы и другая проектная документация, выполняемая на второй стадии проектирования, поступают непосредственно на строительную площадку для осуществления строительства цехов и монтажа технологического оборудования, коммуникаций и средств автоматизации.

Иногда проектирование ведется в три стадии. Тогда второй стадией проектирования является технический проект, более полный, чем проектное задание, но не включающий в себя ряд вариантов, которые отпали при техникоэкономическом обосновании в проектном задании.

Технологические расчеты начинаются, как правило, с выбора метода производства, поскольку в задании на проектирование обычно указывается лишь общая мощность завода (цеха). Для выбора метода производства проводится сравнительная оценка существующих и вновь предлагаемых методов с точки зрения качества продукции, расхода сырья и энергии, уровня механизации и автоматизации процесса, санитарно-технических условий труда, наличия побочных продуктов и отходов производства. Решающую роль в окончательном выборе того или иного способа играет, разумеется, экономика. Наилучшие экономические показатели обычно дает тот способ, в котором наиболее полно используется сырье, применены высокоинтенсивные процессы и аппараты с полной механизацией и автоматическим контролем и управлением. Для разработки такого способа необходимо использовать новейшие достижения науки и техники.

Выбрав способ производства, технолог намечает основные параметры технологического режима и типы аппаратов и составляет технологическую схему, которая включает в себя все основные аппараты и коммуникации между ними, а также транспортные устройства для подачи сырья и вывода готовой продукции. Схема уста-

новки контрольно-измерительных приборов (КИП) и автоматизации выполняется обычно отдельно от основной технологической схемы. В новом производстве должны быть приняты интенсивные процессы и высокопроизводительные аппараты, надежные в работе, простые в обслуживании, выполненные из легко доступных и по возможности дешевых конструкционных материалов.

При выборе процессов и аппаратов обычно приходится сравнивать несколько вариантов. Так, для обжига серного колчедана в мировой практике применяется пять типов печей с различными способами перемешивания твердой и газовой фаз и каждый из этих типов в каких-либо условиях имеет преимущества перед другими. Для извлечения сероводорода из различных газовых смесей применяется свыше десяти способов и каждый из них рационален в соответствующих условиях.

Для обеспечения надежности работы всей установки и отдельных аппаратов технолог должен ознакомиться с новейшими исследованиями в данной области и опытом работы аналогичных аппаратов и приборов в других производствах. Наилучшие результаты дает совместная работа проектантов и исследователей, когда исследователи уточняют необходимые параметры по заданиям проектантов и совместно с ними на опытных установках или аналогичных проектируемых производственных аппаратах.

Составив технологическую схему производства и определив основные направления потоков сырья, полупродуктов и готовой продукции, приступают к составлению материального и энергетического балансов. Далее производят расчет основных реакционных аппаратов, определяют производительность и время пребывания реагентов в каждом аппарате, основные размеры. При этом используют методы моделирования процессов и аппаратов.

При расчетах уточняют оптимальные параметры технологического режима, которые были намечены ранее. В зависимости от агрессивности среды, температуры и давления в аппарате выбирают основные конструкционные материалы, из которых следует изготавливать аппараты.

Определив основные размеры и производительность аппаратов, находят далее, исходя из общей производительности проектируемого производства, количество однотипных параллельно работающих аппаратов.

Дальнейшие расчеты по конструкции аппаратов и отдельных узлов ведут конструкторы, однако тип аппарата и размеры реакционного пространства определяют технологи. Последовательность отдельных стадий проектирования и объем их в различных случаях могут сильно изменяться.

В тех случаях, когда для какой-либо операции промышленность химического машиностроения выпускает стандартные аппараты определенной производительности и конструкции, естественно, нет необходимости проводить конструктивные расчеты. Задачи проек-

тантов-механиков сводятся к выполнению расчетов и чертежей по монтажу аппаратов, арматуры и коммуникаций к ним.

В технологическом расчете комплексно решаются вопросы гидродинамики, тепло- и массопередачи и химической кинетики для нахождения наиболее экономически рациональных параметров технологических процессов и аппаратов. Расчеты материальных потоков сочетаются с тепловыми расчетами, так как рациональное использование тепла нередко оказывается решающим при сравнении конкурентной способности различных способов производства данного продукта.

Материальный и энергетический балансы составляются как при проектировании новых производств, так и для анализа работы существующих.

Материальный баланс — вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате взаимодействия. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию — приход, равна массе полученных веществ — расходу.

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций.

В производственных процессах даже между главными компонентами сырья кроме основной происходят побочные реакции; кроме того, побочные реакции возникают за счет примесей. Обычно учитывают не все происходящие реакции и полученные побочные продукты, а лишь имеющие наиболее существенное значение, т. е. материальный баланс имеет приближенный характер. Допускается, что приход материалов не точно равен расходу.

Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного состава, то приходится сравнивать (балансировать) массу основных компонентов и примесей во всех видах поступающего сырья, согласно анализам, с массой основного продукта, побочных продуктов и отходов производства.

Материальный баланс непрерывно-действующих проточных реакторов составляется, как правило, для установившегося режима, при котором общая масса веществ, поступивших в аппарат за данный период времени, равна массе веществ, вышедших из аппарата. Количество же всех веществ в аппарате постоянно, т. е. накопления или убыли суммарного количества веществ не происходит.

Определение массы веществ производится отдельно для твердой, жидкой и газовой фаз, поэтому балансы выражаются обычно формулой

$$G_{\text{т}} + G_{\text{ж}} + G_{\text{г}} = G'_{\text{т}} + G'_{\text{ж}} + G'_{\text{г}}, \quad (\text{IV}, 79)$$

где $G_{\text{т}}$, $G_{\text{ж}}$, $G_{\text{г}}$ — соответственно массы твердых, жидких и газообраз-

ных материалов, поступающих в производство или на данную операцию (в аппарат), т. е. приход материалов; G'_T , $G'_ж$ и G'_r — массы продуктов производства.

В практических примерах могут отсутствовать какие-либо фазы (твердая, жидкая или газообразная) и существовать по несколько веществ одной какой-либо фазы, так что формула (IV,79) соответственно упрощается или усложняется. Масса основного продукта обычно задается при проектировании или замеряется в существующем производстве, определяют же из уравнений материального баланса количества сырья или побочных продуктов, которые затруднительно измерить в существующем производстве или задать при проектировании.

Материальный баланс чаще всего составляют из расчета расхода сырья и получения побочных продуктов на единицу (килограмм, тонна, кг-моль) основного продукта; иногда балансы относят к единице массы сырья или к единице времени (час, сутки, месяц). Во всех случаях в результате составления материального баланса вычисляются расходные коэффициенты по сырью.

При составлении полного баланса данной операции обычно решают систему уравнений типа (IV,79) с двумя или тремя неизвестными, при этом могут быть использованы и формулы для вычисления равновесного и фактического выхода продукта или скорости процесса (количества полученного вещества). Часто в конце расчета приводят таблицу баланса.

Нередко составляют баланс для какой-либо одной фазы гетерогенного процесса, происходящего в реакторе. Тогда, вследствие перехода веществ из одной фазы в другую, масса веществ, поступающих в реактор в составе данной фазы (например, газовой), не равна массе веществ, выходящих из реактора. В реакторе происходит накопление или убыль количества веществ в данной фазе. В этом случае общее уравнение материального баланса, например для газовой фазы, принимает вид

$$G_r + G_{гн} = G'_r + G_{гy}, \quad (IV,80)$$

где количества веществ, накопившихся в реакторе $G_{гн}$ или убывших из газовой фазы $G_{гy}$, рассчитываются по основным кинетическим уравнениям массопередачи (IV,44) и (IV,46). При этом в многокомпонентных системах может одновременно происходить передача некоторых компонентов в газовую фазу и одновременная массопередача (абсорбция, адсорбция, конденсация) из газовой фазы. Таким образом, в уравнении (IV,80) может быть несколько членов $G_{гн}$ и $G_{гy}$.

Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно в химико-технологических процессах составляется тепловой баланс, применительно к которому закон сохранения энергии формулируется сле-

дующим образом: приход тепла в данной производственной операции должен быть равен расходу его в той же операции.

Тепловой баланс составляют по данным материального баланса и тепловых эффектов химических реакций и физических превращений, происходящих в аппарате, с учетом подвода тепла извне и отвода его с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс, как и материальный, выражают в виде формул таблиц и диаграмм (см. стр. 302). Тепловой баланс рассчитывают по уравнению вида

$$Q_T + Q_{ж} + Q_r + Q_{ф} + Q_p + Q_{п} = Q'_T + Q'_{ж} + Q'_r + Q'_ф + Q'_p + Q'_{п}, \quad (IV,81)$$

где $Q_T, Q_{ж}, Q_r$ — количества тепла, вносимые с поступающими в аппарат твердым, жидким, газообразным материалами соответственно; $Q'_T, Q'_{ж}, Q'_r$ — количества тепла для выходящих материалов; $Q_{ф}$ и $Q'_ф$ — тепло физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ($Q'_ф$) тепла; Q_p и Q'_p — тепло экзо- и эндотермических (Q'_p) реакций; $Q_{п}$ — количество тепла, подводимого в аппарат извне; $Q'_{п}$ — потери тепла в окружающую среду и отвод его через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины $Q_T, Q_{ж}, Q_r$ и $Q'_T, Q'_{ж}, Q'_r$ в технологии называют тепло-содержанием материалов. Обычно теплосодержание вычисляется отдельно для каждого вида поступающего и выходящего материала по формуле

$$Q = Gct, \quad (IV,82)$$

т. е. как произведение количества материала G , средней теплоемкости его c и температуры t , отсчитанной от какой-либо заданной точки, обычно от 0°C .

Для газов теплоемкости можно определить при данной температуре $T^\circ \text{C}$ (или $t^\circ \text{C}$) по формуле

$$c_p = a_0 + a_1 T \pm a_2 T^2 \quad [\text{дж/кг-моль} \cdot \text{град}], \quad (IV,83)$$

коэффициенты которой a_0, a_1, a_2 приведены в технической литературе (справочники, пособия по химической технологии, учебники физической химии и т. п.).

Обычно приходится иметь дело со смесями веществ, поэтому в формуле (IV,82) подставляется теплоемкость смеси $c_{см}$, которая вычисляется по закону аддитивности. Например, для смеси трех материалов, имеющих теплоемкости c_1, c_2 и c_3 , при количествах материала в смеси G_1, G_2, G_3 :

$$c_{см} = \frac{G_1 c_1 + G_2 c_2 + G_3 c_3}{G_1 + G_2 + G_3}. \quad (IV,84)$$

Для твердых веществ в большинстве случаев справедливы правила, согласно которым атомные теплоемкости элементов одина-

ноны * и близки к 27 дж/г-атом·град, а молярные теплоемкости равны сумме атомных теплоемкостей, входящих в молекулу элементов. В теплосодержание жидкости иногда включают также теплоту плавления, а для газов еще и теплоту парообразования, если эти процессы происходят в рассчитываемых аппаратах. Однако тепло процессов кристаллизации и конденсации лучше учитывать в следующей статье совместно с теплом, выделяющимся при других физических процессах: абсорбции и адсорбции газов, растворения твердых веществ и жидкостей и т. п.

Суммарное тепло физических процессов выражается уравнением

$$Q_{\Phi} = G_1 r_1 + G_2 r_2 + G_3 r_3 + \dots \quad (IV, 85)$$

где G_1, G_2, G_3 — количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате; r_1, r_2, r_3 — соответственная теплота фазовых переходов (конденсации, кристаллизации, растворения и т. п.). Количество членов в правой части уравнения (IV,85) соответствует числу индивидуальных компонентов, изменивших фазовое состояние.

Также рассчитывается расход тепла на физические процессы, происходящие с поглощением тепла Q_{Φ} : десорбцию газов, парообразование, плавление, растворение и т. п.

Тепло экзотермических реакций Q_p можно вычислять для каждой реакции (основной и побочной) из уравнения реакции. Например, для реакции синтеза



тепло реакции между веществами А и В рассчитывается как произведение количества молей полученного продукта D на тепловой эффект реакции q_p . В статье прихода общее количество тепла реакций Q_p равно сумме теплот, полученных по всем экзотермическим реакциям. Таким же образом рассчитывается расход тепла Q_p на проведение эндотермических реакций. Во всех случаях по справочникам или экспериментальным путем определяется тепловой эффект каждого процесса q_p и умножается на количество полученного продукта.

Тепловой эффект реакции можно определить по закону Гесса, как разность между теплотами образования всех веществ в правой части уравнения и теплотами образования всех веществ, входящих в левую часть уравнения. Например, для уравнения (IV,86) изобарный тепловой эффект будет

$$q_p^0 = q_{\text{обр}D} - (q_{\text{обр}A} + q_{\text{обр}B}). \quad (IV, 87)$$

Изобарные теплоты образования из элементов различных веществ $q_{\text{обр}}^0$ (или ΔH^0) приведены в виде стандартных таблиц во многих справочниках.

* Исключения представляют следующие элементы:

Элемент	Н	В	С	О	F	Si	P	S
Атомная теплоемкость, дж/г-атом·град	14,4	13,9	7,5	14,6	20,9	20,2	22,6	16,8

В качестве стандартных условий приняты: температура 25° С, давление 1 атм и для растворенных веществ концентрация 1 моль на 1 кг растворителя. Газы и растворы предполагаются идеальными.

Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры обычно используют степенные ряды, полученные Нернстом путем интегрирования формулы Кирхгофа

$$q_p = q_p^0 - \int_0^T \Delta c_p dT \quad (IV,88)$$

с подстановкой коэффициентов из формулы (IV,83). Уравнение Нернста имеет вид

$$q_p = q_p^0 + \Delta a_0 T \pm 1/2 \Delta a_1 T^2 \pm 1/3 \Delta a_2 T^3, \quad (IV,89)$$

где Δa_0 , Δa_1 и Δa_2 — разности соответственных коэффициентов уравнения (IV,83) для продуктов реакции и исходных веществ. Численные значения этих коэффициентов приведены для отдельных реакций в справочниках и руководствах по соответствующим производствам.

Подвод тепла в аппарат Q_{Π} можно учитывать по потере тепло-содержания теплоносителя, например греющей воды

$$Q_{\Pi} = Gc(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}}), \quad (IV,90)$$

пара

$$Q_{\Pi} = Gr, \quad (IV,91)$$

или же по одной из формул теплопередачи через греющую стенку

$$Q_{\Pi} = k_r F (t_r - t_x) \tau, \quad (IV,92)$$

где k_r — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплопередачи; t_r — средняя температура греющего вещества (воды, пара и т. п.); t_x — средняя температура нагреваемого (холодного) материала в аппарате; r — теплота испарения; τ — время.

По формулам теплопередачи также можно рассчитать отвод тепла от реагирующей массы в аппарате или потерю тепла в окружающую среду Q_{Π} . Эту статью расхода тепла часто вычисляют по изменению теплосодержания хладагента, например охлаждающего воздуха или воды.

Моделирование химико-технологических процессов и реакторов необходимо осуществлять при проведении исследований, на стадии проектирования производств и для оптимизации работы (определения оптимальных параметров технологического режима) действующих аппаратов и установок.

При организации нового производства моделирование связывает исследовательскую работу с проектной, позволяя переходить от лабораторного исследования к производственному осуществлению процесса.

Моделирование какого-либо физического явления, в том числе и химико-технологического процесса, — это осуществление явления, подобного прототипу (образцу). Подобными называются такие явления, для которых соотношения сходственных, характеризующих их величин, постоянны *.

Основными величинами, характеризующими химико-технологические процессы и определяющими их скорость, являются концентрации исходных веществ и продуктов взаимодействия в реакционном объеме C_1, C_2, C_3 ; коэффициенты эффективной диффузии компонентов системы D_1, D_2, D_3 ; температура в реакционном объеме t и давление P ; степень перемешивания взаимодействующих фаз, которая может определяться относительными линейными скоростями движения фаз $\omega_r, \omega_{ж}, \omega_t$; активность применяемого катализатора A_k ; плотности компонентов системы $\rho_r, \rho_{ж}, \rho_t$; коэффициенты вязкости — динамические μ или кинематические ν ; поверхностное натяжение или силы адгезии на фазовой границе σ ; геометрические характеристики взаимодействующей системы: высота реакционного объема H , основной размер сечения аппарата, например диаметр D_a или длина пути жидкости (твердого сыпучего материала) в перекрестном потоке с газом (жидкостью) L , и т. п.

Таким образом, первая задача моделирования — это математическое определение функциональной связи скорости процесса u или константы скорости k , или выхода продукта x с перечисленными определяющими их величинами, например

$$u = f(C_1, C_2, C_3, \dots, D_1, D_2, D_3, \dots, t, P, \omega_r, \omega_{ж}, \omega_t, A_k, \rho_r, \rho_{ж}, \rho_t, \mu, \sigma, H, D_a). \quad (IV, 93)$$

Эта связь представляется в виде системы уравнений или графических зависимостей и частных соотношений.

Обычно кинетические характеристики процесса тесно связаны с характеристиками теплообмена в данном аппарате, поэтому полное моделирование аппарата включает и моделирование теплопроводности и теплопередачи.

При всестороннем моделировании целого производства или какой-либо операции с определением оптимальных параметров основной характеристикой является себестоимость продукта или стоимости переработки в данном аппарате. Количество определяющих параметров сильно увеличивается; решающее значение приобретают расходные коэффициенты по сырью, топливу, электроэнергии и другие экономические показатели.

Применяются различные приемы моделирования химико-технологических процессов и реакционных аппаратов; их можно ориентировочно разделить на три метода:

1) математическое моделирование,

* Общая сущность подобия и моделирование физических процессов химической технологии рассматривается в курсе процессов и аппаратов химической технологии.

- 2) физическое моделирование,
- 3) моделирование методом масштабного перехода на основе частных соотношений.

Математическое моделирование процесса включает в качестве первого этапа выражение этого процесса в виде математической записи, связывающей основные параметры, влияющие на процесс, с учетом граничных условий и затем составление алгоритма (программы решения), необходимого для получения конечных уравнений связи между параметрами.

Второй этап математического моделирования заключается в том, что при помощи алгоритма изменяются различные параметры в необходимом направлении, выбираются оптимальные условия и устанавливается адекватность (соответствие) модели изучаемому объекту.

В отличие от физического моделирования, при котором исследование технологического процесса происходит в самой физической модели с изменением масштабов (размеров) ее, математическое моделирование производится на вычислительной машине. Машина — средство математического моделирования.

Применение для моделирования аналоговых машин основано на принципе аналогии, согласно которому возможно моделирование по аналогии дифференциальных уравнений, относящихся к явлениям разного класса. Принцип аналогии с давних пор использовался в экспериментальных исследованиях без применения вычислительных машин. Так, при экспериментальных трудностях исследования процесса абсорбции агрессивных компонентов моделирование проводят на основе изучения теплопередачи от газа к жидкости, используя аналогию дифференциальных уравнений скорости процесса:

$$\text{теплопередачи } \frac{dQ}{d\tau} = k_T F \Delta t; \quad (\text{IV}, 94)$$

$$\text{и массопередачи } \frac{dG}{d\tau} = k F \Delta C,$$

где k_T и k — коэффициенты тепло- и массопередачи; Δt и ΔC — движущая сила процесса, определяемая разностью температур и концентраций; F — поверхность соприкосновения газовой и жидкой фаз.

В других случаях влияние какого-либо параметра режима на процесс теплопередачи определяется на основе влияния этого параметра на модельный процесс абсорбции (или десорбции) в легко доступной системе, газ — жидкость, например в системе CO_2 — раствор NaOH . Оба процесса тепло- и массопередачи характеризуются аналогичными критериями и представляются графически однотипными функциональными зависимостями.

Применяя вычислительные машины для математического моделирования химико-технологических процессов, используют воз-

возможность составления такой блок-схемы машины, при которой электрические явления в машине и химические явления в моделируемом объекте описываются аналогичными уравнениями.

Таким образом, система дифференциальных уравнений, полностью описывающих химико-технологический процесс, в совокупности с электронной вычислительной машиной представляет собой математическую модель процесса и позволяет определять оптимальные параметры процесса в производстве на основе лабораторных опытов.

Удобно осуществлять моделирование при помощи аналоговых электронных машин, которые позволяют быстро исследовать влияние различных параметров на процесс. Примерная последовательность моделирования: сначала химико-технологический процесс исследуют и выполняют его математическое описание, затем составляют блок-схему моделирующей системы, по которой производится набор функциональных блоков. Функциональный блок совершает определенную операцию: дифференцирование, интегрирование, умножение, суммирование и т. п. В результате первоначальная система уравнений, описывающая технологический процесс, преобразуется в систему уравнений в напряжениях тока. Напряжения тока моделируют изменение параметров технологического режима в реакционном объеме.

Таким образом, набранная электронная схема является моделью процесса. Результаты решения можно записать самопишущим прибором. Обычная ошибка вычисления составляет 5—10%, что вполне допустимо при технических расчетах; при сложных вычислениях погрешности сильно увеличиваются. Для решения сложных задач применяются цифровые вычислительные машины.

При полном моделировании необходимо определять зависимость характеризующей процесс величины (u , k или x) от гидродинамических и кинетических параметров.

В большинстве случаев химико-технологические процессы осложнены теплопередачей.

Влияние гидродинамических параметров (ω , ρ , μ , σ , H , h , D_a , d , P , t и др.) * может определяться тремя группами уравнений. Во-первых, это уравнение движения вязкой жидкости для одной, двух или трех осей: x , y , z . Для оси x уравнение можно записать так:

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_x}{\partial \tau} + \frac{\partial \omega_x}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial \omega_x}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial \omega_x}{\partial z} \omega_z \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left[\omega_x \left(\frac{\partial^2 \omega_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega_x}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{3} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right], \quad (\text{IV}, 95)$$

где $\frac{\partial \omega_x}{\partial x}$, $\frac{\partial \omega_y}{\partial y}$, $\frac{\partial \omega_z}{\partial z}$ — изменение средней скорости потока по направ-

* Температура t , давление P , размер кусков (зерен) твердого материала d , высота реакционного объема h и скорости движения фаз ω являются одновременно и кинетическими параметрами.

лениям соответствующих координатных осей реактора; $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ — изменение скорости движения по оси x , которое связано с действием сил сжатия и растяжения, возникающих в жидкости при ее течении (θ — сложная величина) *.

Во-вторых, уравнение неразрывности потока

$$\frac{\partial (\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w_z)}{\partial z} = 0. \quad (\text{IV}, 95a)$$

В-третьих, уравнения краевых условий, которые описывают характеристики взаимодействия на входе ($H = 0$), выходе, у стенок аппарата, на границе фаз (в частности, определение влияния h , δ , σ) и т. п. Точная формулировка этой группы уравнений представляет собой наибольшую трудность.

Так, одно из краевых условий — начальная концентрация целевого продукта или степень превращения — обычно записывается просто при $H = 0$, $x_n = 0$, но в циркуляционных процессах оно может быть сложной функцией параметров технологического процесса в предшествующем аппарате. Например, концентрация аммиака в циркуляционной газовой смеси, поступающей в аппарат, является сложной функцией температуры и давления в предшествующем холодильнике — конденсаторе аммиака. Соответственно степень превращения на входе в колонну синтеза аммиака будет

$$x_n = f(t_k, P_k, V_c/V_n), \quad (\text{IV}, 96)$$

где t_k и P_k — температура и давление в конденсаторе; V_c/V_n — соотношение объемов свежей и циркуляционной газовой смеси соответственно.

Влияние кинетических параметров (C , A_k , D , t , P , ω) в общем случае определяется совокупностью многих уравнений. В число этих уравнений могут входить формулы материального баланса [см. уравнения (IV,79), (IV,80)] для каждой фазы гетерогенной системы совместно с уравнениями массопередачи [см. уравнения (IV,46), (IV,47)]. Для гомогенных систем общие уравнения материального баланса [см. уравнение (IV,79)] сочетаются с кинетическими зависимостями [см. уравнения (IV,44) и (IV,45)]. Необходимо также учитывать влияние температуры на константу скорости процесса [см. уравнение (IV,73) и (IV,74)], константу равновесия [см. уравнения (IV,26) — (IV,29)] и действие перемешивания на движущую силу процесса [см. уравнение (IV,64)], константу скорости и поверхность соприкосновения. Нередко возникает необходимость учитывать влияние давления [см. уравнение (IV,70)]. Наконец, математически формулируются краевые условия, которые связывают качество исходных материалов и продуктов (прежде всего концен-

* Уравнения течения вязкой жидкости, как и другие формулы гидродинамики, рассматриваются в курсе процессов и аппаратов.

грани компонентов) с технологическим режимом предыдущей и последующей операций по технологической схеме. Например, для полного синтеза аммиака начальная концентрация аммиака является функцией температуры и давления в конденсаторе [см. уравнение (IV,96)]. Как правило, кинетические уравнения приходится решать совместно с уравнениями теплопроводности и теплопередачи [типа (IV,92)].

В результате для моделирования интенсивности работы аппарата и выхода продукта в одном реакционном объеме необходимо решать совокупность десятков уравнений. Часто моделируемая химико-технологическая операция совершается в секционированном (например, многополочном) аппарате или батарее аппаратов, т. е. в нескольких последовательно расположенных реакционных объемах. Тогда расчет последовательно повторяется по каждой секции и, в целом, для моделирования операции приходится решать десятки и сотни уравнений. Применение электронно-вычислительных машин позволяет быстро справиться с этой задачей. Однако полное математическое моделирование химико-технологических процессов, операций и соответствующих им реакторов производится пока что лишь для небольшого числа хорошо изученных процессов. В большинстве же случаев химико-технологические процессы еще недостаточно изучены для полного математического описания и математическое моделирование или совсем невозможно, или применимо для решения частных задач моделирования в совокупности с методом физического моделирования.

Физическое моделирование осуществляется составлением критериальных уравнений на основе общего метода подобия или анализа размерностей * с последующим решением их на основе экспериментальных данных. Физическое моделирование можно осуществлять как при полном, так и при частичном математическом описании процесса. Для составления критериального уравнения методом анализа размерностей входящих в него величин достаточно представить определяемые характеристики процесса (u , k , x и т. п.) как функции определяющих параметров по типу функциональной связи [см. уравнение (IV,93)]. Степень влияния каждого параметра находится экспериментально и выражается показателями степени при критериях, в которые входит данный параметр.

Первичные критериальные уравнения, полученные подобным преобразованием дифференциальных уравнений и критериальных зависимостей, могут содержать безразмерные комплексы и симплексы самого различного вида; однако в большинстве случаев их легко преобразовать в известные общепринятые комплексы и симплексы, характеризующие то или иное явление в исследуемом объекте. Такое преобразование разумно, так как позволяет сравнивать

* Общие сведения о методе подобия и анализе размерностей даются в курсе процессов и аппаратов.

и совместно применять вновь полученные критериальные уравнения с ранее известными.

Для характеристики химико-технологических операций и реакторов часто применяются следующие критерии *:

1. Геометрические критерии — Γ , выражаются симплексами

$$\frac{D_a}{H} \text{ или } \frac{L}{H}; \frac{d}{D_a}; \frac{h}{D_a}; \frac{h}{d}; \frac{\Sigma d^2}{D_a^2}, \quad (\text{IV}, 97)$$

где d и h могут иметь самые разнообразные значения. Например, d может означать размер куска твердого материала в фильтрующем слое или зерна в кипящем слое, диаметр канала между кусками или зернами, диаметр кольца насадки, отверстий в ситчатой тарелке, диаметр капли жидкости в потоке газа или газового пузырька в жидкой или твердой сыпучей среде и т. п. Геометрическое подобие реакторов различного размера, так называемое масштабирование, — это один из сложнейших этапов моделирования. Главная трудность возникает потому, что скорость элементарного акта химической реакции не зависит от масштаба аппарата и при постоянстве технологических параметров одинакова в любом элементарном объеме реактора, но гидродинамическая обстановка и, в первую очередь, степень перемешивания реагирующих масс определяется размерами аппарата и геометрией его. Усиление перемешивания снижает движущую силу процесса и поэтому может понизить общую скорость его даже в том случае, когда процесс протекает в кинетической области. Степень выравнивания температуры в реакционном объеме также является функцией степени перемешивания реагирующих масс. Следовательно, размеры аппарата могут не влиять на интенсивность его работы только при полном перемешивании, к которому в отдельных случаях приближаются процессы во взвешенном слое ($\Gamma - Т$) и пенном слое ($\Gamma - Ж$).

2. Гидродинамические критерии:

Рейнольдса $Re = \frac{\omega l}{\nu}, \quad (\text{IV}, 98)$

Фруда $Fr = \frac{\omega l}{g l}, \quad (\text{IV}, 99)$

Архимеда $Ar = \frac{g l^3}{\nu^2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}, \quad (\text{IV}, 100)$

Эйлера $Eu = \frac{\Delta P}{\rho_2 \omega^2} \quad (\text{IV}, 101)$

и др.

В этих критериях в качестве значения линейной скорости ω подставляют или истинную скорость потока в свободном сечении реактора, например в каналах между зернами твердого материала, или

* Общепринятые критерии, выражающие гидродинамическое, диффузионное, тепловое и геометрическое подобие взаимодействующих систем и аппаратов, рассматриваются в курсе процессов и аппаратов химической технологии.

же (чаще) фиктивную скорость, рассчитанную на полное сечение аппарата.

В некоторых случаях подставляют линейную скорость течения газа в отверстиях, прорезях, щелях. В других случаях в критерии включают окружную скорость вращения или скорость течения жидкости по горизонтальной полке аппарата. В качестве линейного размера l используют соответствующий физическому подобию линейный размер: D_a, d, H, h и т. п. Ускорение силы тяжести g является величиной постоянной, но включается в критерии для сохранения их физического смысла и безразмерности. В критериях (IV,100) и (IV,101) ρ_1 означает плотность тяжелой фазы (Т, Ж), ρ_2 — плотность более легкой фазы (Ж, Г), ΔP — перепад давления в какой-либо части реактора постоянного свободного сечения.

Гидродинамическое моделирование реакторов может осуществляться отдельно от кинетического и предшествовать ему. В этом случае определяемыми являются критерии Эйлера или Рейнольдса. Критерий Эйлера характеризует гидравлическое сопротивление потоку и в простейшем случае может быть определен из уравнения

$$Eu = cRe^m \Gamma^n, \quad (IV,102)$$

где Γ — один из геометрических симплексов [см. уравнение (IV,97)].

Критерий Рейнольдса характеризует степень перемешивания реагирующих масс и в простейшем случае определяется решением несложных уравнений типа

$$Re = cAr^m Fr^n \Gamma^p. \quad (IV,103)$$

Для существования подобия модели и моделируемого образца необходимо и достаточно, чтобы характеризующие их определяемые критерии выражались через одинаковые определяющие критерии с равными показателями степени (m, n, p и т. п.) и коэффициентами c .

3. Д и ф ф у з и о н н ы е к р и т е р и и, наиболее часто применяемые для характеристики реакторов

Пекле
$$Pe' = \frac{\omega l}{D}, \quad (IV,104)$$

Прандтля
$$Pr' = \frac{Pe'}{Re} = \frac{\nu}{D}. \quad (IV,105)$$

Критерий Прандтля в ряде литературных источников называют критерием Шмидта Sc или Герстера.

Критерий Нуссельта

$$Nu' = \frac{kl}{D} \quad (IV,106)$$

применяется как определяемый критерий. Предложен также критерий, включающий общую скорость процесса u , проходящего в диффузионной области:

$$K_D = \frac{ul^2}{DC}, \quad (IV,107)$$

где C — концентрация продукта или исходного вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г-моль}/\text{м}^3$, а u соответственно выражается в $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ или $\text{г-моль}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$. Для гомогенных процессов этот критерий можно представить как

$$K'_D = \frac{uD_a^2}{DC}, \quad (\text{IV}, 108)$$

для гетерогенных с участием твердой фазы

$$K''_D = \frac{ud^2}{DC}, \quad (\text{IV}, 109)$$

где d — диаметр куска или зерна, элемента насадки, обтекаемых газом или жидкостью. Для систем Г — Ж и Ж — Ж d — размер капли жидкости, пузырька газа и т. п.

4. Кинетические критерии могут быть различными в зависимости от условий проведения химико-технологического процесса. В качестве определяемых применяют комплексы, содержащие основные величины, характеризующие скорость процесса

Дамкелера $Da = \frac{u\tau}{C}, \quad (\text{IV}, 110)$

который для гомогенных процессов представляют как

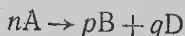
$$Da' = \frac{uH}{wC}, \quad (\text{IV}, 111)$$

а для гетерогенных

$$Da'' = \frac{u}{Vl}, \quad (\text{IV}, 112)$$

где H — высота или длина реакционного пространства; V — объемная скорость учитывается в кубических метрах реагирующей смеси на 1 м^3 реакционного объема в течение часа.

Для реакции



например, для некоторых реакций, протекающих при крекинге углеводородов,

$$u = k\tau C^{n-1},$$

следовательно,

$$Da = k\tau C^{n-1}, \quad (\text{IV}, 113)$$

где k — константа скорости реакции ч^{-1} ; C — концентрация, мол. доли; n — порядок реакции; Маргулиса

$$Ma' = \frac{k}{w}, \quad (\text{IV}, 114)$$

где k — константа скорости реакции, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{кг}/\text{м}^3 = \text{м}/\text{сек}$.

Дьяконов предложил и применил этот критерий в различных выражениях для ряда случаев независимо от Маргулиса, назвав его критерием контакта K_0 , в некоторых литературных источниках его называют критерием Дьяконова Di .

Для характеристики процессов, протекающих при условиях, близких к равновесию, применяют предложенный Дьяконовым критерий равновесности Pa . Для реакции



$$Pa' = \frac{K}{\frac{C_A^m C_B^n}{C_D^p}}, \quad (IV, 115)$$

где K — константа равновесия; $C_{A,B,D}$ — концентрации веществ. Для массопередачи этот критерий можно выразить как

$$Pa'' = \frac{1}{1-x}, \quad (IV, 116)$$

где x — степень фазового перехода в долях единицы.

В качестве определяемого критерия можно применять также α — степень превращения или фазового перехода компонента [см. формулы (IV,32) — (IV,37)].

Все критерии в зависимости от поставленной задачи могут применяться в качестве как определяемых, так и определяющих.

В качестве определяющих применяются также многие другие симплексы и комплексы. Так, для систем с участием газовой фазы влияние концентрации (парциального давления) активного компонента на скорость газовой реакции, абсорбции, адсорбции, десорбции и т. п. можно выражать в зависимости от условий одним из следующих симплексов:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{p}{P}, \quad S_2 = \frac{\Delta P}{P} = \frac{P - p}{P}, \\ S_3 &= \frac{p_n}{p_p}, \quad S_4 = \frac{p_k}{p_p}, \end{aligned} \quad (IV, 117)$$

где p — парциальное давление или концентрация основного реагента или компонента, переходящего из одной фазы в другую; p_n — парциальное давление основного реагента или компонента в начале процесса (на входе в аппарат); p_k — парциальное давление основного реагента или компонента в конце процесса (на выходе из аппарата); p_p — равновесное парциальное давление компонента.

При изменении концентрации исследуемого компонента в газовой смеси от 0 до 100% S_1 линейно изменяется от 0 до 1, S_2 от 1 до 0; S_3 и S_4 могут изменяться от 0 до ∞ .

Аналогичные симплексы можно применять и для жидкостей.

Для газовых и жидкостных систем применимы также симплексы

$$S_5 = \frac{C_a}{C_a}, \quad S_6 = \frac{C_0 - C_a}{C_a}, \quad S_7 = \frac{100 - C_a}{100}, \quad (IV, 118)$$

где C_a — концентрация активного компонента; C_{ii} — концентрация инертных газов или растворителя в растворе. При изменении C_a от 0 до 100% значения симплексов изменяются: S_5 от 0 до ∞ , S_6 от 1 до $-\infty$; S_7 — от 1 до 0 (S_7 — аналогично S). Влияние температуры характеризуется общеизвестным критерием Аррениуса

$$Arn = \frac{E}{RT}, \quad (IV, 119)$$

а активность катализатора A_k — симплексом констант скоростей реакции без катализатора k и с применением катализатора k_k :

$$A_k = \frac{k_k}{k}. \quad (IV, 120)$$

Собственно критерием являются коэффициенты уравнений, которые связывают входящие в них величины; они могут применяться и при математическом моделировании.

При моделировании кинетики процесса приходится решать критериальные уравнения, включающие значительное количество определяющих критериев, например

$$Ma = C Re^l Ar^m. Fr^n. \Gamma^p. Pr^q. Arn^s. S^t. \Gamma_z^u, \quad (IV, 121)$$

где Re характеризует влияние перемешивания, турбулизации как на гидродинамику, так и на кинетику процесса; гидродинамические критерии Ar , Fr и Γ взяты из уравнения (IV, 103); Pr — диффузионный критерий, а Arn и S — кинетические критерии, определяющие скорость процесса в данном случае. В качестве Γ_2 используется симплекс геометрических размеров, непосредственно влияющих на кинетику процесса, например, в качестве Γ_2 могут применяться отношение размера куска или зерна твердого материала к высоте его слоя в реакторах с твердыми реагентами или контактных аппаратах; отношение диаметра поры к радиусу зерна при моделировании адсорбционных и каталитических процессов на пористых зернах; отношение диаметра колпачков к шагу между ними в барботажных колонках и т. п.

Для осуществления в производстве нового процесса с применением метода физического моделирования необходимо сначала методом подобного преобразования дифференциальных уравнений или анализом размерностей найти общий вид критериального уравнения типа (IV, 121), затем экспериментально определить коэффициент C и показатели степеней при критериях и только после проверки на укрупненной установке применять критериальное уравнение в проектировании для моделирования интенсивности процесса.

При раздельном описании гидродинамики и кинетики можно получить простое кинетическое уравнение. Так, абсорбция хорошо

растворимых газов (например, HCl , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ водой) в пенном слое при 20°C выражается уравнением

$$Ma = 2,76 \sqrt[3]{H_{\text{уд}} Pr \Gamma}, \quad (\text{IV}, 122)$$

но гидродинамический критерий $H_{\text{уд}}$, представляющий собой отношение высоты пенного слоя к высоте исходного слоя жидкости, является сложной функцией определяющих его критериев:

$$H_{\text{уд}} = a Re_r^{0,6} Re_{\text{ж}}^{0,25} We^{-1,3} \Gamma_1^{0,6} \Gamma_2^{0,5}, \quad (\text{IV}, 123)$$

где критерий Вебера

$$We = \frac{\sigma}{\rho h^2} \quad (\text{IV}, 124)$$

характеризует влияние поверхностного натяжения σ при данной плотности жидкости ρ и высоте ее слоя на решетке h .

Физическое моделирование менее точно, чем математическое. Во-первых, в критериальных уравнениях искомый критерий всегда определяется *одночленом* произведения определяющих критериев, тогда как соответствующие явления описываются *многочленами* дифференциальных уравнений. Во-вторых, в уравнения вносятся неточности при экспериментальном определении показателей степеней при критериях. В-третьих, критериальные уравнения применимы лишь в тех пределах изменения определяющих параметров, которые исследованы на модельных установках.

Наконец, при исследовании моделирования находят, что в ряде случаев для процессов, проходящих в кинетической области, физическое моделирование не позволяет осуществлять переходы от лабораторных установок малого масштаба к крупным заводским аппаратам вследствие несовместимости условий подобия физических и химических составляющих процесса. В результате при физическом моделировании приходится обычно после длительных лабораторных опытов проводить уточняющие опыты на укрупненных (пилотных) установках и затем в полупромышленном масштабе. Так определяются коэффициенты масштабного перехода от лаборатории к производству. Таким образом, от теоретической формулировки нового процесса до его производственного осуществления проходят многие годы.

Моделирование методом масштабного перехода на основе частных соотношений применяется в тех случаях, когда нет ни полного математического описания процесса, ни критериальных уравнений. Пока что такое положение характерно для многих производственных процессов, особенно в технологии органических веществ.

Для моделирования таких процессов используют соответствующие технологические параметры таких же подобных или аналогичных производств, сочетая их с табличными или графическими

результатами лабораторных исследований. При этом применяются отдельные (частные) соотношения, которые должны быть одинаковыми в модели и образце. В частности, постоянное соотношение объемных скоростей реагирующих масс модели и образца V_m/V_o соответственно; постоянство соотношения потоков материалов, поступающих в аппарат, например газа G и жидкости L (G/L); одинаковое значение отношения действительной линейной скорости ω к критической $\omega_{кр}$, где под $\omega_{кр}$ понимают скорость начала взвешивания (псевдооживления) зерен при применении взвешенного слоя, скорость уноса частиц (капель) в аппаратах с распылением твердого материала или разбрызгиванием жидкости, скорость газа, соответствующую прекращению стекания жидкости по насадке и затоплению башен с насадкой и т. п.; равенство отношений сечения аппарата и свободного сечения ситчатой полки, выражаемое через диаметр аппарата D_a и диаметр отверстия решетки d_0 : $D_a^2/\Sigma d_0^2$ и т. п.

Применяются также отдельные критерии, упомянутые при описании физического моделирования.

Моделирование методом подбора и применения частных соотношений и критериев требует большого опыта и искусства со стороны проектантов. Во многих случаях, когда проектанты не имеют большого опыта, приходится принимать коэффициенты запаса реакционных объемов в 2 или более раза. Таким образом, математическое описание процессов и математическое моделирование является народнохозяйственной задачей, решение которой уменьшает затраты на строительство новых производств и снижает себестоимость продукции.

ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Гомогенные процессы, т. е. процессы, протекающие в однородной среде (жидкие или газообразные смеси, не имеющие поверхностного раздела, отделяющих части системы друг от друга), сравнительно редко встречаются в промышленности. Чисто гомогенную систему получить трудно. Любое вещество содержит следы различных примесей, находящихся в другой фазе. Например, 1 мл дистиллированной воды имеет от 20 000 до 30 000 частиц пыли.

Для многих промышленных процессов (окисление, горение и др.) воздух считается гомогенной средой, а для процесса окисления аммиака на платиново-родиевом катализаторе тот же воздух из-за наличия в нем пылинок, капелек влаги и т. п. является гетерогенной средой. Исходное сырье, используемое в промышленности, всегда имеет примеси. При этом инородные примеси часто влияют на ход процесса как катализаторы и ингибиторы.

Поэтому лишь условно можно принять за гомогенные те производственные процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. Граница между гомогенными и гетерогенными системами проходит по коллоидам и тонким аэрозолям, которые называются микрогетерогенными системами. И хотя нельзя найти резкого разграничения между гетерогенными взвесями и коллоидными растворами с одной стороны и между коллоидными и истинными растворами — с другой, все же условно это разделение можно провести на основе величины частиц дисперсной фазы. Так, грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии), которые можно отнести к гетерогенным, имеют частицы, диаметр которых превышает $0,1 \mu$; у коллоидных систем размер частиц колеблется от 1 мк до $0,1 \mu$. А истинные растворы (молекулярно- и монодисперсные системы), к которым относятся растворы солей, кислот, оснований и т. п., содержат частицы меньше 1 мк .

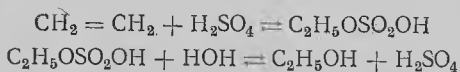
Уменьшение размеров коллоидных частиц до молекул приближает микрогетерогенные коллоидные растворы к максимально развитой поверхностью к истинным, т. е. их можно считать гомогенной системой. Тогда как суспензии (например, глина, взмученная в воде, известковое молоко и др.) и эмульсии (например, мельчайшие капли масла в воде) относятся уже к гетерогенным системам. В гомогенных системах реакции, как правило, проходят

гораздо быстрее, чем в гетерогенных. Так, даже при тщательном перемешивании двух несмешивающихся жидкостей число столкновений молекул взаимодействующих веществ несравнимо меньше, чем в гомогенных системах.

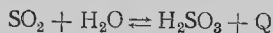
Осуществление и управление гомогенными процессами, протекающими в гомогенной среде, значительно облегчается. Да и аппаратура, как правило, гораздо проще. Поэтому многие промышленные гетерогенные процессы включают в качестве этапа гомогенный химический процесс в газовой или жидкой фазе.

Для гомогенизации системы при проведении химической реакции в однородной среде в промышленности нередко используют поглощение газов или конденсацию паров, растворение или плавление твердых материалов и получают таким образом жидкую среду, в которой быстро протекают реакции. В других случаях применяют испарение жидкостей или выделение из них в газовую фазу нужных компонентов и проводят реакции в газовой фазе.

Так, в башенном методе получения серной кислоты после поглощения окислов азота гомогенно идет образование нитрозилсерной кислоты. В этом же способе используется и газовая реакция окисления двуокиси серы в трехокись при каталитическом действии газообразных окислов азота. При сернокислотной гидратации этилена процесс начинается с физической абсорбции этилена серной кислотой, а затем как гомогенная стадия в жидкости осуществляется образование этилсерной кислоты и ее последующий гидролиз



Рассмотрим операцию производства варочной кислоты при сульфитной варке целлюлозы. Здесь взаимодействуют твердое (CaCO_3), жидкое (H_2O) и газообразное (SO_2) вещества. Из шести стадий этого гетерогенного процесса две идут гомогенно в жидкой среде после предварительного растворения SO_2 в H_2O и CaCO_3 в H_2SO_3 :



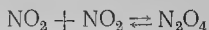
и



Так проводятся многие реакции синтеза (ассоциация, полимеризация, обмен, присоединение, замещение), разложения (деполимеризация, крекинг) и некоторые другие. Целесообразно здесь дать краткую характеристику некоторых из перечисленных реакций.

Ассоциацией называется соединение некоторого числа одинаковых молекул в более крупные частицы. Ассоциация молекул происходит как в индивидуальных веществах в жидком и газообразном состоянии, так и в растворах. Например, газообразная

диоксида азота в определенных условиях дает четырехокись азота



что и используется при прямом синтезе концентрированной азотной кислоты (см. стр. 356). В этом случае процесс лишь начинается как гомогенный, а затем переходит в гетерогенный. Ассоциация угольной кислоты



идет в газообразном состоянии, а бензойной кислоты

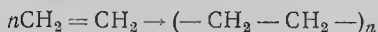


в растворе.

Уменьшение температуры и рост давления и концентрации увеличивают степень ассоциации и, наоборот, при повышении температуры и снижении давления и концентрации полученный комплекс диссоциирует, т. е. процесс является обратимым.

П о л и м е р и з а ц и е й называют процесс соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу (макромолекулу) того же состава. Следовательно, при полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов.

К полимеризации склонны ненасыщенные соединения, молекулы которых имеют двойные и тройные связи, а также насыщенные соединения циклического строения, содержащие в цикле гетероатом. В первом случае полимеризация идет за счет разрыва двойной связи, а во втором — в результате размыкания цикла с образованием гетероцепного линейного полимера. Полимеризация непредельных углеводородов идет с выделением тепла (экзотермический процесс) и уменьшением общего числа молекул в системе, т. е. с уменьшением объема, например



Поэтому повышение давления и понижение температуры способствует ходу процесса. Полимеризация является наиболее широко применяемой реакцией для синтеза высокомолекулярных соединений и получения на их основе многочисленных и разнообразных синтетических материалов. Наибольшее промышленное применение нашли полимеры этилена, дивинила и их производных. В ряде случаев полимеризация начинается как гомогенный процесс, но приводит к появлению полимера в виде новой фазы.

П р и д е п о л и м е р и з а ц и и происходит отщепление мономерных единиц от цепи макромолекулы.

В промышленности широко используется гомогенная реакция диссоциации электролита на ионы. При высокой температуре диссоциирует и аммиак



Эта реакция в газовой фазе начинается при 900—1000° С.

Крекинг — метод деструктивной переработки, являющийся частным случаем пиролиза для жидкостей и газов.

Пиролиз — это термическая переработка горючих материалов при температуре 400—1500° С без доступа воздуха (сухая перегонка). При пиролизе в результате воздействия высокой температуры органические вещества расщепляются с образованием свободных радикалов, предельных и непредельных углеводородов меньшего молекулярного веса, чем исходные; образовавшиеся молекулы и радикалы вступают в реакции изомеризации, конденсации, полимеризации и пр. На результаты пиролиза влияют температура, давление и продолжительность нагревания.

Все процессы пиролиза имеют огромное значение в народном хозяйстве. Различные виды крекинга с успехом применяются для переработки нефти, нефтепродуктов и таких газов, как метан, этан и др.

Процессы крекинга углеводородов, полимеризация, да и многие другие химические реакции протекают по **цепному механизму**. Зарождение цепи, т. е. появление радикалов, обладающих свободными валентностями, происходит вследствие иницирующего действия некоторых высокоактивных веществ или света, радиоактивных излучений, высокой температуры и т. п. Развитие цепи протекает самопроизвольно, так как образовавшиеся свободные радикалы или атомы взаимодействуют с молекулами, в результате чего получают продукты реакции и новые радикалы или свободные атомы. Скорость простой цепной реакции выражается формулой

$$u_{\text{ц}} = nv, \quad (V, 1)$$

где n — число образовавшихся свободных радикалов; v — число звеньев цепи, т. е. длина ее. Для определения скорости разветвленной цепной реакции формулы уже будут сложнее.

Цепные реакции затухают из-за обрыва цепи, т. е. вследствие насыщения свободных валентностей радикалов при столкновении их между собой, с молекулами примесей, со стенками аппарата, а также со специально вводимыми веществами, которые называются регуляторами или ограничителями роста цепи.

2. ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Гомогенные процессы в газовой фазе широко применяются в технологии органических веществ. Для осуществления этих процессов органическое вещество испаряется и затем его пары обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, сернистым ангидридом, окислами азота и т. п. Значительное применение получил парофазный пиролиз, в котором химические реакции разложения осуществляются в паровой фазе, хотя процесс в целом, как и предыдущие, следует отнести к гетерогенным, поскольку хими-

ческим реакциям в паровой фазе предшествует испарение углеводородов. Гомогенность процесса условна также и потому, что в результате пиролиза, как правило, образуется некоторое количество черного углерода.

Хлорирование углеводородов или их производных осуществляется при получении органических растворителей, ядохимикатов и разнообразных продуктов органического синтеза. В зависимости от применяемых средств иницирования различают следующие методы хлорирования: термическое, фотохимическое и каталитическое. Первые два метода — гомогенные.

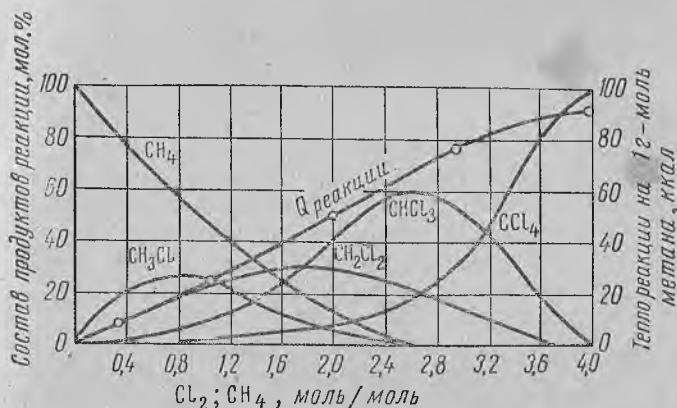


Рис. 43. Зависимость состава продуктов хлорирования метана (без хлористого водорода) и тепла реакции от объемного отношения хлора к метану

При термическом хлорировании энергия активации равна приблизительно 20 ккал/моль (84 кдж/моль). Процесс осуществляется при температуре 250—400° С. Чем менее реакционноспособны углеводороды, тем выше температура. При хлорировании метана последовательным замещением его водородных атомов получается смесь четырех производных (см. рис. 43):



Изменяя условия процесса: соотношение исходных продуктов, режим хлорирования, можно направить реакцию в сторону

преимущественного образования того или иного хлорпроизводного. Так, хлористые метил и метилен получаются при большом избытке метана ($\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 3 - 8 : 1$) при $400-450^\circ \text{C}$. Большой избыток метана в реакционной смеси одновременно позволяет отводить тепло из зоны реакции.

Хлорирование осуществляют в специальном реакторе (см. рис. 44), стальной корпус которого футерован шамотным кирпичом. В верхней части имеется насадка в виде фарфоровых колец. После предварительного разогрева аппарата сжиганием горючего газа (смесь метана с воздухом), в результате чего футеровка и насадка аккумулируют тепло, по керамической трубе, конец которой опущен во внутренний керамический цилиндр, подается исходная газовая смесь, которая также заранее подогревается до $120-250^\circ \text{C}$. Продукты реакции отводятся из верхней части аппарата и направляются на разделение.

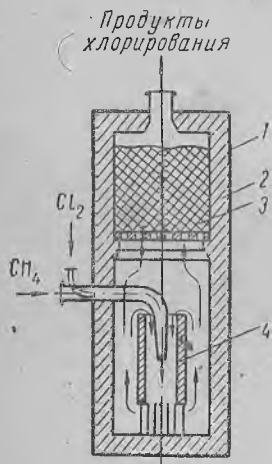


Рис. 44. Аппарат для хлорирования метана:

- 1 — стальной кожух; 2 — шамотная футеровка; 3 — насадка (фарфоровые кольца); 4 — внутренний керамический цилиндр

В промышленности применяют и двухстадийный процесс. Сперва термическим хлорированием метана в газовой фазе получают CH_3Cl и CH_2Cl_2 и затем фотохимическим жидкофазным хлорированием доводят процесс до образования CHCl_3 и CCl_4 .

Фотохимическое хлорирование углеводородов осуществляется по цепному механизму с большой скоростью при невысоких температурах в жидкой или паровой фазе, и направление этой реакции часто бывает иное, чем при термическом хлорировании. Энергия активации фотохимического хлорирования гораздо ниже и равна

$10-15 \text{ ккал/моль}$ ($42-63 \text{ кдж/моль}$).

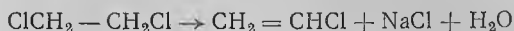
Сульфохлорирование, т. е. одновременное действие сернистого ангидрида и хлора на предельные углеводороды ($\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$), используется для производства моющих средств. Это типичная цепная реакция, которую действием ультрафиолетового света удается селективно направить в сторону образования сульфохлорида. Для подавления реакции хлорирования в углеродной цепи процесс ведут при температуре не выше $20-25^\circ \text{C}$, применяя 10%-ный избыток SO_2 ($\text{SO}_2 : \text{Cl}_2 = 1,1 : 1$). В производственных условиях число превращенных молекул на 1 поглощенный квант света из-за недостаточной чистоты исходных веществ не превышает 2000—3000.

Для производства одного из важнейших мономеров — хлористого винила из дихлорэтана применяется дегидрохлорирование:

рование путем пиролиза в газовой фазе



или щелочью в жидкой фазе



Термический пиролиз дихлорэтана проводят при 480—500° С в реакторе, состоящем из двух вставленных друг в друга труб. Во внутренней трубе установлены горелки, а пары дихлорэтана движутся по кольцевому пространству между трубами.

Интерес представляет получение хлористого винила высокотемпературным хлорированием этилена. В этом случае с повышением температуры выше 300° С реакция замещения водорода на хлор начинает преобладать над реакцией присоединения хлора по двойной связи, при этом получают хлористый винил с высоким выходом.

Гомогенно (в жидкой или паровой фазе) осуществляются и процессы нитрования. При парофазном нитровании исходные реагенты можно смешивать в любых соотношениях и процесс ведется при высоких температурах (400—420° С). При этом возрастает скорость реакции, более полно используется азотная кислота или окислы азота и резко снижается выход полинитросоединений. Во избежание образования взрывчатых смесей углеводород подают в нитратор с большим молярным избытком (3 : 1) по отношению к парам азотной кислоты или окислам азота.

Значительный избыток углеводорода обеспечивает полное использование азотной кислоты. Ее конверсия в нитропарафины, как правило, колеблется в пределах 20—40%, а остальная часть кислоты расходуется на побочные реакции окисления углеводорода. Степень конверсии зависит не только от молярного соотношения азотной кислоты и углеводорода, но и от времени пребывания смеси в зоне реакции и от температуры реакции.

Снижение температуры ниже оптимальной ведет к неполному превращению азотной кислоты, а повышение температуры уменьшает степень конверсии в результате разнообразных побочных реакций. При повышении давления оптимальная температура снижается, скорость реакции парофазного нитрования возрастает, т. е. растет производительность реакционного аппарата, но конечная степень конверсии почти не увеличивается.

Пиролиз органических соединений природных газов, нефтепродуктов, каменноугольной смолы чаще всего объясняется радикально-цепным механизмом. По этой теории первая стадия разложения углеводорода в гомогенной среде (термический крекинг, электрокрекинг и т. п.) происходит в энергетически * наиболее

* Энергия разрыва связей С — С уменьшается к центру молекулы. Так, для разрыва связи С₁ — С₂ требуется 72 ккал/моль; С₂ — С₃ — 64 ккал/моль, а для С₃ — С₄ — 63 ккал/моль.

слабом месте у центра молекулы с образованием двух свободных радикалов: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и др. Более тяжелые радикалы: пропил $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$

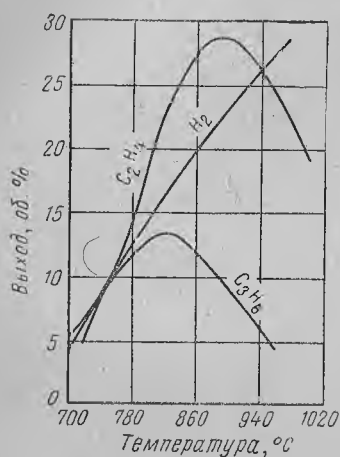


Рис. 45. Зависимость выходов продуктов пиролиза пропана от температуры процесса

Изменяя температурный режим процесса и длительность пребывания продуктов распада в зоне реакции, можно достигнуть различных соотношений между конечными продуктами (рис. 45, 46).

В газовой среде проводится сжигание серы (в виде пара) с образованием SO_2 , получение окиси азота в условиях низкотемператур-

или бутил $\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$ очень неустойчивы и сразу распадаются с образованием более устойчивых $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, и молекулы непредельного углеводорода. Данные радикалы встречаются с исходными молекулами и продолжают цепь, «вырывая» и образуя новые радикалы. Реакции при пиролизе обычно являются необратимыми, поэтому конечные результаты процесса в значительной мере определяются соотношением скоростей отдельных реакций. Пиролиз углеводородов в большинстве случаев можно приближенно рассматривать как гомогенную некаталитическую мономолекулярную реакцию первого порядка, идущую в газовой фазе. Скорость такой реакции не зависит от давления, а ее температурная зависимость описывается уравнением Аррениуса (IV, 76).

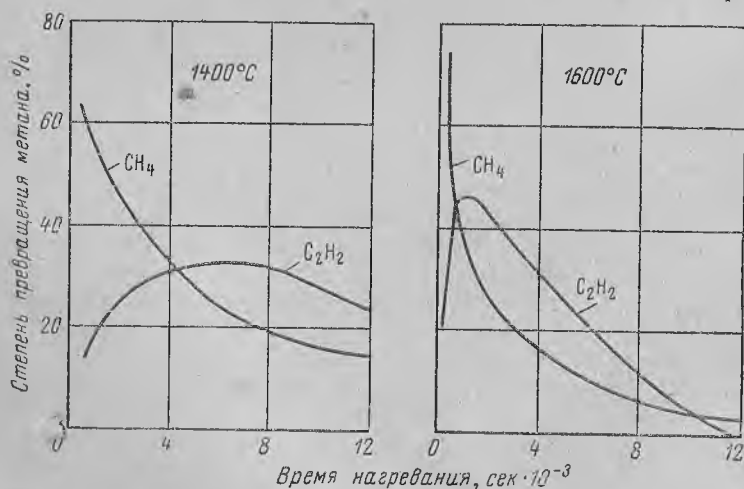


Рис. 46. Зависимость степени превращения метана в ацетилен от времени нагревания

ной (порядка 10 000° С) плазмы или в пламени электрической дуги:



Однако даже при высоких температурах окись азота образуется в небольших количествах.

Вторая стадия производства азотной кислоты — окисление NO до NO₂ тоже идет в газовой фазе по суммарному уравнению реакции

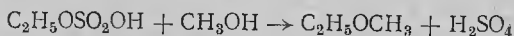


Понижение температуры и повышение давления сдвигает равновесие в сторону целевого продукта и увеличивает суммарную скорость процесса. Примером широко применяемого в промышленности гомогенного газового процесса может служить также синтез хлористого водорода из элементов, который происходит по радикальному механизму.

3. ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

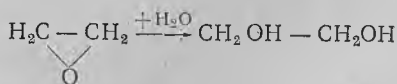
Из большого числа процессов, идущих в жидкой фазе, можно отнести к гомогенным процессы нейтрализации водного раствора кислоты водным раствором щелочи в технологии минеральных солей без образования твердой соли. Например, получение сульфата аммония при взаимодействии аммиачной воды и серной кислоты. По такому же принципу протекают и некоторые обменные реакции, идущие в растворах ($\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$).

В жидкой фазе получают простые и смешанные эфиры из спиртов; так, например, этилсульфат разлагается другим спиртом:

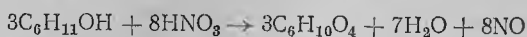


образование некоторых сложных эфиров, процессы гидролиза этилсерной кислоты, изопропилсульфата, хлорпентанов, хлористого алкила и др.

В жидкой фазе проводится щелочная плавка бензолсульфокислоты на фенол, производство этиленгликоля гидратацией окиси этилена:



В гомогенной среде также идут и такие важные процессы, как получение адипиновой кислоты:



синтез метилового эфира метакриловой кислоты из ацетонциангидрина и метилового спирта в присутствии серной кислоты. Полимеризацией образовавшегося эфира затем получают органическое стекло.

Такие эфиры целлюлозы, как этилцеллюлоза и триацетатцеллюлоза, получают на некоторых заводах по гомогенному методу. Для этого при производстве этилцеллюлозы целлюлоза предварительно растворяется в четвертичных аммониевых основаниях, а во втором случае — в состав ацетилирующей смеси вводятся соединения, являющиеся растворителями ацетилцеллюлозы.

Жидкофазная полимеризация в растворах применяется в производстве лаков и некоторых смол. При полимеризации в растворе используется растворитель для мономера и для образующегося полимера. В этом случае реакционная среда легко перемешивается, лучше отводится тепло реакции и, следовательно, легче регулируется температура, повышается скорость полимеризации и получается более однородный продукт.

Скорость роста цепи u выражается уравнением

$$u = \sum_{i=1}^n k_i [\dot{R}_i] [M], \quad (V,2)$$

где k_i — константа скорости присоединения мономера к радикалу при степени полимеризации $n = i$; R_i — концентрация радикалов степени полимеризации i ; M — концентрация молекул мономера.

При образовании полимеров большого молекулярного веса можно принять (при $n \geq 4$), что k не зависит от степени полимеризации радикала. Тогда

$$u = k [\dot{R}] [M], \quad (V,3)$$

где $\dot{R}$ — концентрация всех растущих радикалов.

4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Рассмотрим закономерности химической технологии применительно к гомогенным процессам, т. е. влияние концентраций реагирующих веществ, температуры, давления и перемешивания на скорость процессов в газовой и жидкой средах. Гомогенные процессы, как правило, идут в кинетической области, т. е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции, поэтому закономерности, установленные для реакций, применимы и к процессам, идущим в газовой или жидкой среде.

С точки зрения кинетики, химические реакции можно классифицировать по молекулярности, т. е. по числу молекул, принимающих одновременное участие в элементарном акте химического превращения, и по порядку реакции. Порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции. Чаще всего порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью, так как суммарное стехиометри-

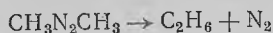
ческое уравнение реакции, как правило, не может показать действительный механизм реакции, которая обычно протекает через ряд последовательных стадий.

По молекулярности реакции подразделяются на моно-, би- и тримолекулярные и по порядку — первого, второго, третьего и дробного порядка.

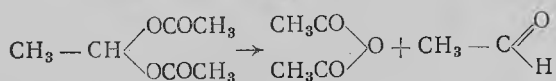
Влияние концентраций реагирующих веществ определяется законом действия масс, который является основным законом химической кинетики.

1. К одномолекулярным (мономолекулярным) относятся: а) реакции внутримолекулярных перегруппировок $A \rightarrow D$, например, изомеризация, инверсия и б) реакции разложения: $A \rightarrow D + D'$.

В виде примеров можно указать разложение азометана



крекинг этана $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$; разложение этилидендиацетата

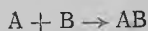


разложение метилэтилового эфира



2. Двумолекулярные (бимолекулярные), в которых элементарный акт осуществляется в результате встречи двух одноименных ($2A$) или разноименных молекул ($A + B$) исходных веществ. Бимолекулярные реакции в свою очередь можно подразделить на:

а) реакции присоединения



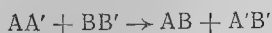
и разложения



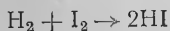
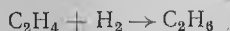
б) реакции замещения или обмена



в) реакции двойного обмена (замещения)



К бимолекулярным реакциям присоединения относятся присоединение атома или радикала к молекуле непредельного соединения и ассоциация насыщенных молекул. Например,



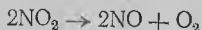
По типу ассоциации происходит соединение окислов азота



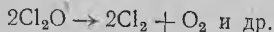
а также диенов с альдегидами или олефинами или между галоидоводородами и олефинами.

Типичные реакции разложения:

двуокиси азота



окси хлора



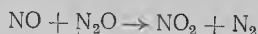
К реакциям замещения или обмена принадлежит большое количество реакций атомов и радикалов с различными молекулами, в частности, реакции изотопного обмена



взаимодействие между радикалами



или между молекулами



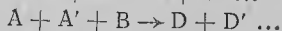
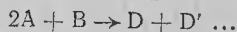
или



Типичная реакция двойного обмена в растворе



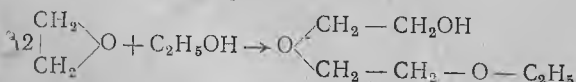
3. Трехмолекулярные, где встречаются и вступают в химическое взаимодействие три молекулы, могут быть реакции присоединения, обменного типа (например, изотопный обмен) и реакции комбинации



Так протекает взаимодействие хлорного железа и хлористого олова в водном растворе:



В производстве этилцеллозольва идет побочная реакция образования моноэтилового эфира диэтиленгликоля:



Следует отметить, что столкновение трех молекул бывает очень редко и особенно в газовой фазе.

Каждому из перечисленных выше типов реакций соответствует свое кинетическое уравнение, связывающее концентрации реагентов со временем. Порядок реакции совпадает с ее молекулярностью только в случае простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакций в одном направлении и содержащих один химический этап.

Зависимость скорости химической реакции от температуры сильно изменяется при возрастании порядка реакции. Характерные кривые нарастания выхода продукта при увеличении средних приведенных концентраций реагирующих веществ показаны на рис. 47. С ростом концентрации исходных веществ скорость реакции до достижения равновесного выхода увеличивается тем сильнее, чем выше порядок реакции.

Рассмотрим некоторые кинетические уравнения, применимые для периодических процессов и процессов в аппаратах идеального вытеснения. Скорость необратимой реакции первого порядка пропорциональна текущей концентрации реагирующего вещества. Если, согласно символике, принятой в физической химии, обозначить через a, a', b, b' — начальные концентрации соответствующих веществ A, A', B, B' ; через x_k — уменьшение концентраций исходных веществ за промежуток времени τ от начала реакции и k — константу скорости реакции, то скорость реакции первого порядка:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x_k), \quad (V,4)$$

откуда после интегрирования

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a - x_k}, \quad (V,5)$$

Выражая скорость реакции в символике, принятой в химической технологии, т. е. через выход продукта (степень превращения) x получим:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1 - x), \quad (V,4a)$$

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{1}{1 - x}. \quad (V,5a)$$

Константа скорости реакции k при постоянной температуре для каждой данной реакции является величиной постоянной, т. е. независи-

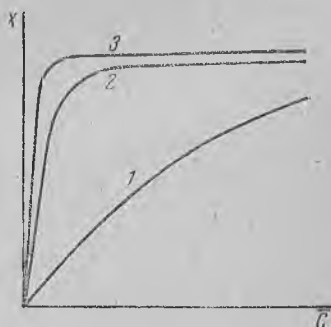


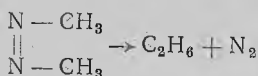
Рис. 47. Влияние средней суммарной концентрации C исходных веществ на выход продукта для реакции первого (1), второго (2) и третьего (3) порядка

мой от начальной концентрации исходного вещества. Размерность константы скорости реакции не зависит от выбора единиц измерения концентрации a и зависит только от принятых единиц времени. Так, если время измеряется в секундах, то размерность k будет сек^{-1} .

В качестве примера такой реакции (мономолекулярная реакция первого порядка) можно привести разложение паров простых эфиров:



По типу реакций первого порядка идут реакции радиоактивного распада, превращение одних изомеров в другие, разложение азометана



Реакции распада и изомеризации ($D \rightarrow A$) сложных молекул в газах и растворах, а также часть бимолекулярных реакций в растворах (гидролиз, кето-энольная таутомерия и т. п.) являются реакциями первого порядка. Крекинг индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций удовлетворительно описывается уравнением реакций первого порядка ($D \rightarrow A + B$). Скорость многих сложных каталитических процессов, в которых лимитирует один этап (например, разложение активного комплекса с образованием продукта), также описывается уравнениями первого порядка, хотя по количеству молей стехиометрического уравнения их следует отнести к би- или трехмолекулярным реакциям.

Скорость реакций второго порядка пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x_k)(b - x_k), \quad (\text{V}, 6)$$

откуда

$$k = \frac{2,3}{\tau(a-b)} \lg \frac{a(b-x_k)}{b(a-x_k)}. \quad (\text{V}, 7)$$

В случае, если начальные концентрации реагирующих веществ равны между собой, т. е. $a = b$ (исходные вещества взяты в эквимолекулярных количествах), то уравнения (V,6) и (V,7) будут иметь следующий вид:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x_k)^2, \quad (\text{V}, 8)$$

и соответственно

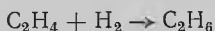
$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x_k}{a(a - x_k)}, \quad (\text{V}, 9)$$

или

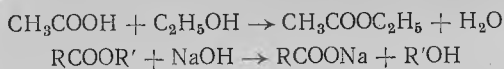
$$k\tau = \frac{x_k}{a - x_k} \cdot \frac{1}{a}. \quad (\text{V}, 10)$$

Следовательно, чтобы вычислить константу скорости при заданных начальных концентрациях реагирующих веществ, необходимо

определить количество прореагировавшего вещества x через определенный промежуток времени τ . И, наоборот, зная k , можно установить уменьшение концентрации реагирующего вещества за любое время τ . Размерность константы зависит от тех единиц, в каких измеряются концентрации. Так, если концентрации выражены в моль/ м^3 , то k имеет размерность $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$. По типу реакций второго порядка происходит взаимодействие простых молекул в газовой среде:



получение и омыление сложных эфиров в растворах (бимолекулярные реакции второго порядка):



По типу реакций второго порядка идут реакции окисления формальдегида перекисью водорода, взаимодействие брома с жирными кислотами, превращение ароматических аминов в диазосоединения и др.

Скорость реакций третьего порядка пропорциональна произведению концентраций трех реагирующих веществ, причем их начальные концентрации могут быть равны между собой $a = b = b'$ или не равны. Скорость реакции в первом случае

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x_k)^3, \quad (\text{V}, 11)$$

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a - x_k)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (\text{V}, 12)$$

Если же $a = b' \neq b$, то

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x_k)^2(b - x_k) \quad (\text{V}, 13)$$

и

$$k = \frac{1}{\tau(b - a)^2} \left[\frac{(b - a)x_k}{(a - x_k)a} + 2,3 \lg \frac{(a - x_k)b}{(b - x_k)a} \right]. \quad (\text{V}, 14)$$

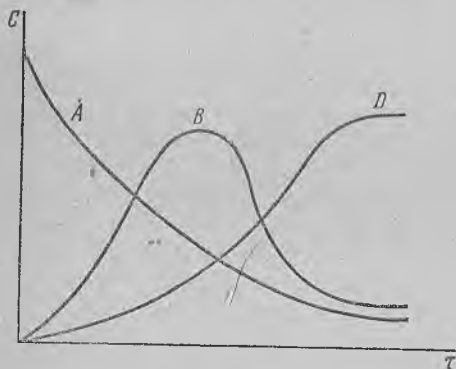
Реакции третьего порядка вследствие низкой скорости их имеют малое практическое значение.

На практике в большинстве случаев имеем дело со сложными реакциями (обратимые, параллельные и последовательные), кинетика которых основана на независимости протекания и одновременно подчинения закону действия масс каждой из них. В результате изменение системы складывается из суммы изменений, внесенных каждой из этих независимых реакций; общий порядок реакции нередко оказывается дробным.

Рассматривая уравнения скорости гомогенных процессов, можно указать и те общие приемы, которые способствуют интенсификации процессов, идущих в жидкой и газовой средах. Из уравнений

(V,4) — (V,14) можно сделать вывод, что скорость реакции наиболее сильно зависит от концентраций тех реагирующих веществ, которые входят в наибольшем количестве в уравнения химических реакций. При этом скорость мономолекулярных реакций с повышением концентраций будет возрастать быстрее, чем скорость реакций более низших порядков. Поэтому при концентрировании, обогащении сырья необходимо учитывать порядок реакции. Например, повышение концентрации исходных веществ в два раза позволяет повысить скорость реакции второго порядка в 4 раза.

Во многих случаях химические превращения происходят в результате протекания параллельных или последовательных (консекутивных) реакций. Если две последовательные реакции ($A \rightarrow B \rightarrow$



$\rightarrow D$) имеют близкие скорости, то концентрация исходного реагента A (рис. 48) изменяется по спадающей кривой. Концентрация промежуточного продукта B проходит через максимум. Концентрация конечного продукта D соответствует S-образной кривой. Эта кривая D характерна также для многих автокаталитических цепных реакций.

Для повышения концентраций реагентов в гомогенных системах применяются следующие методы:

а) для газов: выделение из газовой смеси

в более концентрированном виде, сжатие или сжижение и, наконец, растворение газов для проведения реакции в растворе;

б) для жидкостей: выпаривание, вымораживание, что позволяет получить раствор, более насыщенный реагентами, или же дополнительный ввод реагентов в раствор (особенно при циркуляции слабых растворов).

Повышение температуры увеличивает скорость реакции вследствие возрастания константы скорости согласно уравнению Аррениуса (IV, 73), (IV, 74), (IV, 80).

Уравнение Аррениуса применяется для расчетов также в следующем виде:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (V,15)$$

Но повышение температуры обычно приводит к увеличению скорости и обратной реакции (а иногда и параллельных или вызы-

вает реакции образования побочных продуктов), в результате чего равновесие наступает при низком выходе продукта. Поэтому необходимо найти оптимальные условия, при которых константа равновесия достаточно высока при большой скорости прямой реакции.

Д а в л е н и е влияет на увеличение скорости как прямой, так и обратной реакции пропорционально числу реагирующих молекул. Таким образом, давление влияет в основном через увеличение концентраций реагентов, что практически относится к реакциям, идущим в газовой среде, особенно с уменьшением объема. Давление сдвигает равновесие реакции, если она идет с изменением объема (по принципу Ле-Шателье), и ускоряет реакции вследствие увеличения плотности и, следовательно, концентрации реагирующих веществ. Если не лимитирует равновесие, то влияние давления зависит от порядка реакции:

$$u = \beta P^n, \quad (V,16)$$

где β — коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и концентраций реагирующих веществ; P — безразмерное давление, т.е. отношение фактического давления к нормальному (1 атм); n — порядок реакции. Следовательно, для реакций первого порядка:

$$u = \beta P, \quad (V,17)$$

и для реакций второго порядка:

$$u = \beta P^2. \quad (V,18)$$

Таким образом, чем выше порядок реакции и чем чище исходная газовая смесь, тем целесообразнее применение давления. Применение давления выгодно и потому, что оно позволяет уменьшить диаметр трубопроводов, размеры аппаратов, но при этом увеличивается толщина их стенок.

Давление на скорость реакций в растворах влияет очень мало, но следует иметь в виду, что с увеличением давления быстро возрастает вязкость жидкостей, что может привести к переходу реакции из кинетической в диффузионную область. По тому, как сказывается давление на жидкофазные гомогенные реакции, их можно разбить на три группы: 1) мономолекулярные реакции разложения, замедляемые давлением; 2) нормальные бимолекулярные реакции, ускоряемые давлением; 3) медленные бимолекулярные реакции, значительно ускоряемые давлением.

Перемешивание ускоряет процессы, протекающие в диффузионной области вследствие замены медленной молекулярной диффузии быстрым конвективным переносом реагентов в зону реакции. Особенно эффективно перемешивание жидких гомогенных систем, в которых молекулярная диффузия происходит медленнее, чем в газовых. Например, для мгновенных реакций в растворах (реакция электростатического взаимодействия и нейтрализации зарядов по типу $(H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$ скорость процесса определяется под-

водом реагентов и, следовательно, перемешивание подобных растворов служит эффективным способом увеличения константы k и общей скорости процесса.

Влияние перемешивания на скорость процессов, идущих в кинетической области, зависит от типа процесса. Для периодических гомогенных процессов, протекающих в кинетической области, т. е. для большинства газовых реакций, перемешивание не влияет на скорость, так как каждая молекула газа в обычных условиях и без перемешивания испытывает около 10^{10} столкновений в секунду. В проточных же реакторах скорость реакции при прочих равных условиях снижается с увеличением степени перемешивания вследствие снижения средней движущей силы процесса ΔC вплоть до достижения полного смешения реагентов с продуктами реакции.

5. НЕКОТОРЫЕ ТИПИЧНЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для гомогенных реакций, проводимых в газовых средах, можно использовать реакционные аппараты простого устройства, в частности, полый объем без перемешивания (например, окислительный объем при окислении $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$) или с перемешиванием (например, печь с горелками при синтезе хлористого водорода).

Для процессов в жидкой фазе также используются реакционные емкости без перемешивания (баки, цистерны, котлы) и смесители с механическим (лопастные, пропеллерные, турбинные и специальные виды мешалок), пневматическим, струевым, центробежным и прочими видами перемешивания. Перемешивание обеспечивает не только получение однородных физических смесей, но и интенсификацию многих реакций и идущих при этом процессов тепло- и массообмена. При работе под давлением широко применяются автоклавы. Из вспомогательного оборудования можно отметить цистерны и другие емкости для хранения реагентов, монтажу, насосы, выпарные и теплообменные аппараты различных типов и конструкций и пр.

Кинетические уравнения (V,15) — (V,18) можно использовать только для расчета аппарата периодического действия или проточного аппарата идеального вытеснения, в котором все поступающие частицы (молекулы) движутся с одинаковой скоростью и равномерно вытесняют частицы, находящиеся в аппарате. При этом предыдущие и последующие слои частиц совершенно не смешиваются друг с другом по длине и диаметру аппарата. Однако и для аппаратов идеального вытеснения следует учитывать изменение объема реакционной смеси вследствие протекания химической реакции и изменение температуры. Реакции, осуществляемые в потоке, как правило, не протекают при постоянном объеме; следовательно, появляются

определенные осложнения, связанные с определением времени реакции.

Рассмотрим элементарный объем исходной реакционной смеси, который находится между двумя поршнями, поступательно перемещающимися по длине реактора (рис. 49).

При отсутствии какого-либо изменения плотности реакционной смеси время реакции составляет

$$\tau = \frac{v_p}{G/\rho}, \quad (V, 19)$$

где v_p — полезный (реакционный) объем реактора, m^3 ; G — массовый расход потока, $kg/сек$ ($моль/сек$); ρ — плотность реакционной смеси, kg/m^3 ($моль/m^3$).

При изменении объема смеси во время реакции основное уравнение проточного реактора может быть выражено так:

$$\frac{v_p}{G} = \int_0^v \frac{dv_p}{G} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{\bar{u}}, \quad (V, 20)$$

где $\bar{u}$ — скорость превращения на единицу объема, т. е. скорость реакции в элементарном объеме dv_p (см. рис. 49), $kg/m^3 \cdot сек$ ($моль/m^3 \cdot сек$).

Однако фактически во всех аппаратах в большей или меньшей степени идет перемешивание, снижающее движущую силу процесса и соответственно общую скорость его. Поэтому в формулы нужно вносить соответствующие поправки и включать в систему уравнений, описывающих процесс, краевые условия.

Коэффициенты, учитывающие влияние перемешивания, находятся экспериментально. Наиболее существенное влияние оказывает на скорость процесса перемешивание по длине или высоте аппарата; перемешивание в направлении, перпендикулярном потоку, оказывает гораздо меньшее влияние.

В тех случаях, когда перемешивание сильно уменьшает движущую силу процесса, а для количественного учета его нет необходимых данных, аппараты рассчитывают по второму предельному случаю, противоположному идеальному вытеснению, т. е. как аппараты полного смешения [см. уравнения (IV, 64), (IV, 65)]. При этом следует учитывать, что аппараты, обеспечивающие полное и мгновенное смешивание поступающей смеси с уже находящейся в аппарате, как и аппараты идеального вытеснения, на практике не существуют. Все реальные аппараты занимают промежуточное положение, приближаясь в той или иной степени к какому-либо из перечисленных двух предельных типов.

Сравним характеристики процессов, идущих в этих аппаратах. Изменение движущей силы необратимого процесса ΔC и соответ-

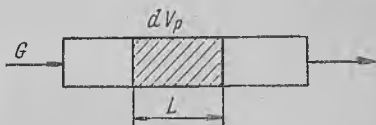


Рис. 49. Элементарный объем проточного реактора вытеснения

ственно скорости его u по длине (высоте) аппарата или по среднему времени пребывания реагирующих молекул в аппарате τ можно показать кривыми на рис. 50.

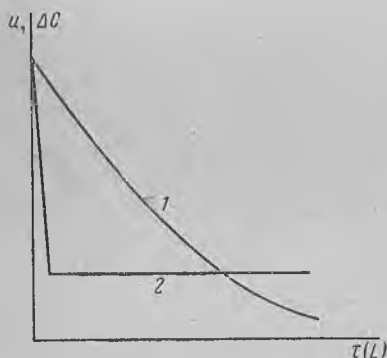
Кривая 1 для аппаратов идеального вытеснения зависит от порядка реакции. Для реакций первого порядка имеем

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

и

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

Для аппаратов полного смешения концентрация во всем объеме одинакова и на графике получается не логарифмическая кривая, а прямая 2, которая для необратимых реакций первого порядка описывается уравнением:



$$\frac{x}{\tau} = k(1-x) \quad (V,21)$$

и

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{x}{1-x} \right). \quad (V,22)$$

Для необратимых реакций второго порядка при эквимольном соотношении реагирующих веществ константа скорости

Рис. 50. Изменение движущей силы (ΔC) и скорости (u) процесса по длине (высоте) аппарата или по среднему времени (τ) пребывания реагирующих молекул в аппарате

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{(1-x)^2}, \quad (V,23)$$

а для реакций третьего порядка соответственно

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{(1-x)^3}. \quad (V,24)$$

В аппарате идеального вытеснения время пребывания всех частиц реагирующей смеси будет одинаковым и равным времени прохождения реакционной смеси через рабочий объем аппарата. Поэтому характер движения частиц здесь не отражается на ходе реакции, средняя скорость которой близка к скорости периодического процесса, но при большей производительности реактора. Гораздо сложнее обстоит дело в аппарате полного смешения. В таких аппаратах снижается степень превращения реагентов из-за проскока их через зону реакции, а также происходит дальнейшее (и весьма нежелательное) химическое превращение полезного продукта реакции, находящегося слишком длительное время в реакционной зоне.

Неравномерность по времени пребывания частиц смеси в реакторе ведет к уменьшению к. п. д. аппарата полного смешения непрерывного действия по сравнению с аппаратами, работающими периодически. Снижение средней концентрации реагирующих веществ в реакционном объеме наиболее сильно сказывается на обратимых процессах.

Количественно снижение движущей силы процесса в аппаратах полного смешения зависит от порядка реакции и степени превращения сырья. Влияние порядка реакции определяется чувствительностью реакций различного порядка и изменением концентрации сырья (см. стр. 95). Чем ниже порядок реакции, тем меньше она замедляется при снижении концентрации и, следовательно, тем меньше будет отрицательное влияние на нее режима полного смешения.

Все реальные аппараты, занимающие промежуточное положение между аппаратами идеального вытеснения и полного смешения, также работают с более низким к. п. д. и меньшей степенью превращения, чем аппараты идеального вытеснения. Следовательно, в реакторах для гомогенных процессов перемешивание необходимо усиливать только до перехода процесса из диффузионной области в кинетическую, дальнейшее же усиление перемешивания поведет к снижению скорости процесса. В некоторых случаях бывает необходимо усиление перемешивания и в кинетической области, например, для устранения местных перегревов реакционной смеси, для усиления теплопередачи между реакционной смесью и теплообменными поверхностями и т. п.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные химико-технологические процессы основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Химические реакции являются одной из стадий гетерогенного процесса и протекают после перемещения реагентов к поверхности раздела фаз, а в ряде случаев и через межфазную поверхность.

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным. Огромное разнообразие гетерогенных процессов затрудняет их классификацию. В соответствии с принятой классификацией некаталитические гетерогенные процессы делят по фазовому состоянию реагентов на процессы в системах Г — Ж, Ж — Т, Г — Т и т. п.

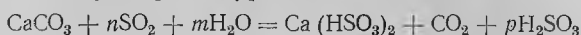
Механизм гетерогенных процессов сложнее гомогенных, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Поэтому скорость гетерогенных некаталитических процессов, как правило, меньше скорости гомогенных процессов.

Поскольку гетерогенный процесс представляет собой совокупность взаимосвязанных физико-химических явлений и химических реакций, то не рекомендуется рассматривать отдельно эти явления и реакции. Однако для количественной характеристики сложного технологического процесса в ряде случаев допустимо расчленение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Такой анализ позволяет, например, установить, в какой области — диффузионной или кинетической — идет процесс и при расчете пренебречь той стадией, которая оказывает малое влияние, если только скорости диффузии и химических реакций не соизмеримы.

Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно, например, отнести испарение без изменения состава, конденсацию, перегонку, растворение и экстрагирование, не сопровождающиеся химическими реакциями, кристаллизацию без гидратации и т. п.

Химические гетерогенные процессы включают в качестве этапов химические реакции, которые идут в одной из фаз после перемещения туда реагентов или на поверхности раздела фаз. В качестве примера рассмотрим одну из стадий производства целлюлозы по сульфитному способу — получение варочной кислоты состава

$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + n\text{SO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$. Этот многофазный процесс, который описывают суммарным уравнением



состоит из ряда стадий, примерная последовательность которых представлена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика стадий процесса получения варочной кислоты в производстве целлюлозы

Номер стадии	Элементарная стадия	В какой фазе происхо- дит стадия	Основной механизм
1	Подвод молекул к поверхности жидкости	Г	Диффузия
2	Абсорбция SO_2	Г—Ж	Массопередача
3	Реакция $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$	Ж	Гомогенная химическая реакция
4	Растворение CaCO_3 по реакции $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 =$ $= \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Ж—Т	Массопередача, сопро- вождаемая гетероген- ной химической реак- цией
5	Десорбция CO_2	Ж—Г	Массопередача
6	Реакция $\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$	Ж	Гомогенная химическая реакция

Важными технологическими показателями промышленных процессов служат равновесный выход продукта, определяемый равновесием при данных условиях и фактический выход продукта, определяемый как равновесием, так и скоростью процесса. Изыскание путей и способов увеличения равновесного и фактического выхода продукта химических процессов является важнейшей задачей химической технологии.

Определение максимального равновесного выхода продукта гетерогенных процессов и возможностей его повышения основано на анализе равновесия в данной гетерогенной системе. На гетерогенные равновесия влияют температура, давление, концентрации реагентов и продуктов реакции.

Равновесие гетерогенных процессов определяется константой равновесия химических реакций, законом распределения компонентов между фазами и правилом фаз.

Равновесие между исходными реагентами и продуктами химической реакции, происходящей в одной из фаз, определяется константой равновесия K_p , K_c или K_N так же, как и для гомогенных процессов. При расчете и моделировании гетерогенных процессов степень приближения к равновесию характеризуется критерием равновесности Pa (см. стр. 131).

Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, который устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями вещества в двух фазах системы при определенной температуре. Постоянство соотношения не нарушается при изменении начальной концентрации компонента или общего давления в системе. На законе распределения основаны такие промышленные процессы, как абсорбция газов жидкостями, десорбция газов, экстрагирование и т. п.

При моделировании процессов массопередачи подобие характеризуется критерием равновесности в следующем виде:

$$Pa = \frac{1}{1 - x_{\phi}}, \quad (VI, 1)$$

где $x_{\phi} = \frac{C_{\phi}}{C_p}$ — фактический выход продукта обратимого процесса массопередачи, выраженный в единицах концентрации компонентов.

Существует несколько формулировок закона распределения для разных фазовых систем; так, частные случаи закона распределения для равновесий в системе Ж—Г известны под названием законов Генри и Рауля.

Равновесие фаз определяется правилом фаз. На основании правила фаз производят расчеты фазовых равновесий в различных гетерогенных системах и определяют количественный эффект изменения температуры, давления, концентрации реагентов.

Скорость гетерогенных процессов характеризуется величиной фактического выхода продукта или коэффициентом скорости процесса в кинетическом уравнении. Фактический выход продукта зависит от множества факторов как химических, влияющих на скорость химических реакций, так и физических и гидродинамических, влияющих на скорость массопередачи. Химическими факторами являются константы скоростей химических реакций. К физическим и гидродинамическим относятся величина межфазной поверхности, коэффициент диффузии и другие физические свойства реагентов и продуктов реакции, геометрические параметры аппаратов, факторы, влияющие на турбулентность системы. Вид общего кинетического уравнения зависит от того, в какой области — кинетической, диффузионной или переходной — идет процесс, т. е. от соотношения констант скоростей его диффузионных и химических стадий.

Гетерогенные процессы, сопровождаемые химической реакцией, могут быть трех типов: 1) когда химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз, этот тип характерен для процессов с участием твердой фазы: Т—Ж; Т—Г; Г—Ж—Т и др.; 2) когда химические реакции протекают в объеме одной из фаз после переноса в нее вещества из другой; такие процессы наиболее распространены и могут идти с участием любых фаз в системах Г—Ж,

Ж—Ж (несмешивающиеся), Т—Ж, Г—Ж—Т и др.; 3) когда реакция происходит на поверхности вновь образующейся фазы; этот тип возможен для процессов взаимодействия твердых фаз.

Если гетерогенный процесс идет в кинетической области, то для первых двух указанных типов справедливы законы кинетики гомогенных процессов. В этом случае скорость процесса лимитируется скоростью химических реакций, описывается кинетическими уравнениями реакций, порядок которых зависит от числа и природы реагентов.

Для кинетики гетерогенных процессов в диффузионной области характерны следующие особенности: а) сравнительно малые величины условной энергии активации; б) сравнительно малое влияние температуры на скорость процесса, что видно хотя бы из значений температурных коэффициентов диффузии, которые для жидкостей и газов колеблются в пределах 1,1—1,5 (если только повышение температуры не меняет фазового состояния реагентов); в) большое влияние турбулизации системы (перемешивания) на скорость процесса.

В общем виде скорость гетерогенного процесса при неполном перемешивании выражается уравнением

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C. \quad (VI,2)$$

Общее кинетическое уравнение (VI, 2) в каждом конкретном случае принимает определенный, иногда сложный вид в соответствии с характером движущей силы ΔC , способами выражения поверхности контакта фаз F , факторами, влияющими на константу скорости процесса k .

Общие приемы повышения скорости технологического процесса u путем увеличения движущей силы, развития межфазной поверхности, увеличения коэффициента скорости процесса указаны выше (см. главу IV, стр. 95).

Увеличение движущей силы гетерогенного химического процесса достигается улучшением физико-химических условий его проведения, т. е. повышением концентрации реагирующих веществ в передающей и принимающей фазах (кинетическая область), повышением концентрации веществ в передающей фазе и понижением его концентрации в принимающей (диффузионная область), проведением процесса при оптимальных температуре и давлении и т. п.

Развитие межфазной поверхности достигается совершенствованием конструкции реакционных аппаратов, а также изменением гидродинамических условий процесса.

Увеличение коэффициента скорости k для процессов в диффузионной области достигается главным образом повышением турбулентности взаимодействующих фаз, в результате которого происходит уменьшение диффузионных сопротивлений и непрерывное обновление межфазной поверхности. Для процессов в кинетической об-

ласти увеличение k производится повышением температуры до оптимального значения и применением катализаторов.

Преимущественное применение тех или иных приемов ускорения гетерогенного процесса определяется природой и характером процесса, например фазовым состоянием реагентов, или стадией, лимитирующей общую скорость процесса или его тепловым эффектом и т. п.

Уравнение (VI, 2) служит основой расчета реакционных аппаратов. Для этого необходимо в первую очередь знать численное значение коэффициента k — наиболее характерного показателя эффективности работы реактора. Основная сложность разнохарактерного влияния многих независимых переменных на скорость процесса учитывается именно коэффициентом скорости k .

Для гетерогенных процессов в переходной области (для двухфазной системы)

$$k = f(k_1, k_2, k'_{\text{поб}}, k''_{\text{поб}}, \dots, D_1, D_2, D'_1, D'_2, \dots, \omega_1, \omega_2, \dots, \sigma, \nu_1, \nu_2, \rho_1, \rho_2, \dots, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3), \quad (\text{VI}, 3)$$

где $k_1, k_2, k'_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочных реакций; D_1, D_2, D'_1, D'_2 — коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции; σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз; ν_1, ν_2 — коэффициенты вязкости фаз; ρ_1, ρ_2 — плотности реагентов; ω_1, ω_2 — линейные скорости потоков; $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ — геометрические характеристики аппарата или его основных деталей (выражаемые, например, соотношением диаметра и высоты или длины аппарата, мешалки, насадки, распределительной решетки и т. п.).

Эта сложная зависимость, как правило, может быть упрощена в результате исключения ряда определяющих факторов для процессов в диффузионной или кинетической области.

Лимитирующую стадию гетерогенного процесса можно определить опытным путем, изучая влияние различных факторов технологического режима на общую скорость процесса. Так, например, если суммарная скорость процесса возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса (стр. 100) и температурный коэффициент $\beta_t = \frac{k_{t+10}}{k_t} > 1,5$, то определяющей стадией является химическая реакция и процесс идет в кинетической области. Если же суммарная скорость процесса возрастает с увеличением скоростей потоков реагирующих фаз или с развитием межфазной поверхности, то определяющей стадией служит массообмен между фазами и процесс идет в диффузионной области, причем скорости потоков влияют только во внешедиффузионной области.

Для гетерогенных процессов наиболее характерна диффузионная область. Однако применение современных интенсивных приемов турбулизации потоков и развития поверхности соприкосновения фаз

и ряде случаев может привести к переводу процесса из диффузионной области в кинетическую.

С другой стороны, при повышении температуры гетерогенный процесс может перейти из кинетической области во внешедиффузионную. На рис. 51 показано влияние температуры и степени турбулентности потока на скорость взаимодействия твердых и газообразных реагентов (обжиг, горение и др.). В области низких температур определяющей стадией является химическая реакция. В этой области скорость процесса возрастает пропорционально температуре. При высоких же температурах скорость реакции настолько возрастает, что процесс переходит в диффузионную область, т. е. лимитирует его общую скорость, степень турбулентности газового потока (его линейная скорость). Такой же вид кривых зависимости общей скорости процесса (или выхода продукта) от температуры и интенсивности перемешивания реагентов (или скорости реагирующих фаз) характерен и для других гетерогенных процессов.

Математическое описание и моделирование химико-технологических гетерогенных процессов производится главным образом при помощи метода подобия, с использованием критериев, характеризующих гидродинамику, физические свойства компонентов, равновесие и кинетику процесса. Однако в настоящее время для количественной характеристики конкретных гетерогенных процессов можно привести лишь более или менее частные критериальные уравнения, применяемые с целым рядом ограничений.

Реакторы для проведения низкотемпературных некаталитических гетерогенных процессов, как правило, не имеют характерных особенностей и аналогичны типовым аппаратам, в которых осуществляют физические процессы. Так, для процессов с участием газов и жидкостей (Г—Ж) применяется в основном колонная аппаратура: башни с насадкой или с разбрызгивающими устройствами, барботажные колонны, газлифты, пенные аппараты. Значительно реже газожидкостные процессы проводят в иных аппаратах, например в трубчатых и змеевиковых аппаратах вытеснительного типа. Процессы с участием жидких и твердых реагентов, а также несмешивающихся жидкостей (Ж—Ж) осуществляют, главным образом, в реакторах с различными перемешивающими устройствами: мешалками различных типов, пневматическим перемешиванием и др.

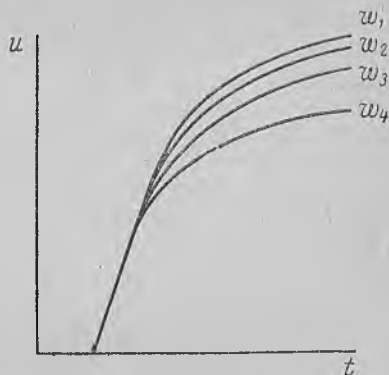


Рис. 51. Влияние температуры t и скорости газа w на общую скорость процесса u ; $w_1 > w_2 > w_3 > w_4$

2. ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ (Г — Ж)

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической и смежных с ней отраслях промышленности. К таким процессам относятся абсорбция и десорбция газов, испарение жидкостей, перегонка жидкостей (дистилляция и ректификация), пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза, ассоциация газовых молекул с образованием жидкостей, полимеризация в газовой фазе с образованием жидких полимеров и т. п.

Абсорбцией называется поглощение газа (или компонента газовой смеси) жидкостью с образованием раствора. Абсорбция происходит при непосредственном соприкосновении жидкости и газа, причем газовые молекулы проникают (диффундируют) в жидкость. В ряде случаев абсорбция сопровождается химическими реакциями в жидкой фазе. Такие процессы называются хемосорбционными.

Абсорбционные и хемосорбционные процессы распространены и применяются в производстве серной, соляной, азотной, фосфорной кислот, аммиака, кальцинированной соды, при переработке коксового газа и газов нефтепереработки, при очистке промышленных газов (коксового, нефтяного, генераторного и др.), в технологии основного органического синтеза (разделение газообразных углеводородов, получение формальдегида, дивинила, получение ацетилена из метана и т. п.), в производстве целлюлозы, при концентрировании газов и т. п. Хемосорбция является важным этапом ряда синтезов в жидкой фазе, например, прямой синтез азотной кислоты происходит путем хемосорбции кислорода раствором четырехоксида азота в азотной кислоте под давлением; процессы оксосинтеза основаны на хемосорбции водорода и окиси углерода жидкими oleфинами с образованием альдегидов и кетонов.

Десорбция — процесс, обратный абсорбции, заключается в выделении из жидкости растворенного в ней газа. В технике десорбция иногда называется отгонкой. При десорбции (отгонке) переход компонентов из раствора в газ происходит или вследствие нагревания жидкости, или в потоке инертного газа или водяного пара. Выделение компонента из жидкости в газ при нагревании (или в потоке водяного пара) происходит благодаря тому, что давление компонента над жидкостью становится выше, чем парциальное давление его в газе.

Десорбция применяется в промышленности почти в таком же масштабе, как абсорбция, так как на практике абсорбцию часто комбинируют с десорбцией для получения в чистом виде поглощенного ранее газового компонента и регенерации поглотительного раствора (абсорбента). Примером может служить извлечение бензола и его гомологов из коксового газа абсорбцией поглотительными маслами с дальнейшей отгонкой ароматических продуктов из раствора

и регенерацией поглотительного масла. В тех же случаях, когда полученный при абсорбции раствор является продуктом производства (кислоты, аммиачная вода, формалин и др.), абсорбция не комбинируется с десорбцией.

Так же, как и абсорбционные процессы, десорбция применяется в производстве соды, в органическом синтезе, при химической переработке твердого и жидкого топлива, при разделении и очистке газовых смесей, при концентрировании газов и т. п.

Испарение растворителя из растворов в химической технологии называют **выпаркой**. Этот же процесс называется **концентрированием**, например концентрирование минеральных кислот и щелочей. Выпарке или концентрированию подвергают раствор, состоящий из летучего растворителя и нелетучего растворенного вещества, чтобы повысить концентрацию раствора. Выпарку ведут при нагревании раствора, чаще всего под вакуумом для понижения упругости паров растворителя.

Конденсация — процесс, обратный испарению; это переход пара или газа в жидкость при охлаждении или сжатии газа. Конденсацию газовых компонентов из газовой смеси при умеренном или глубоком охлаждении в технологии называют сжижением газов.

Процессы конденсации паров и газов применяются при химической переработке твердого топлива (выделение смолы из коксового газа и газов полукоксования); в производстве фосфора, спиртов, аммиака; при разделении на компоненты коксового газа, газов крекинга нефти, крекинга метана и других методом охлаждения и фракционированной конденсации; при получении азота и кислорода глубоким охлаждением воздуха; при освобождении газов от паров воды во многих производственных процессах и т. п.

Перегонка жидких смесей — дистилляция и ректификация более сложные процессы и представляют собой различные сочетания испарения с конденсацией.

Процессы **пиролиза** и, в частности, **крекинга** часто сочетаются с ректификацией продуктов. Как правило, пиролиз и крекинг жидкостей происходит с участием не только жидкой и газообразной, но также и твердой фазы, так как наряду с жидкими и газообразными продуктами образуется сажа или кокс.

Полимеризация в газе с образованием относительно низкомолекулярных жидких полимеров применяется ограниченно. Так, например, получение жидких полупродуктов органического синтеза частичной (оборванной) полимеризацией газообразных олефинов. Полученные таким образом полупродукты применяются для производства синтетических смол, пластификаторов, моющих средств, смазочных масел, полимер-бензина и т. п.

Равновесие в системе Ж—Г характеризуется правилом фаз, указывающим необходимые условия существования данного количества фаз, т. е. число параметров, характеризующих равновесие,

законом распределения компонента между фазами и константой равновесия химических реакций. Для перечисленных процессов характерны главным образом двухфазные системы, содержащие один, два и более компонентов. Фазовое равновесие для этих систем изображается в виде диаграмм состав—свойство, чаще всего состав — температура кипения (см. рис. 18). Так, например, диаграмма состав—температура кипения трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ (см. рис. 19) позволяет определить равновесные составы жидкости и паров кипящих смесей, или температуры кипения смесей заданного состава при равновесии. На анализе этой диаграммы и расчетах при помощи ее основано производство концентрированной азотной кислоты ректификацией смесей разбавленной азотной и концентрированной серной кислот.

Графическое изображение распределения компонентов между фазами при равновесии дается например в координатах $C_{\text{г}}^* - C_{\text{ж}}^*$, где $C_{\text{г}}^*$ — равновесное содержание компонента в газовой фазе; $C_{\text{ж}}^*$ — содержание компонента в жидкой фазе.

Для процессов абсорбции и десорбции равновесие между газами и их растворами в жидкости выражается законом распределения в форме закона Генри

$$p^* = \psi C_{\text{ж}}^*, \quad (\text{VI},4)$$

где p^* — равновесное парциальное давление поглощаемого компонента в газе, *атм*; $C_{\text{ж}}^*$ — равновесная растворимость компонента в жидкости, мольные доли; ψ — постоянная Генри, имеющая размерность давления.

Закон Генри представляет собой следствие из общего принципа Ле-Шателье, так как в результате повышения давления возрастает равновесная растворимость газа в жидкости, поскольку растворение сопровождается уменьшением объема системы.

При расчете абсорбционного (или десорбционного) равновесия чаще выражают состав жидкости и газа в относительных молярных концентрациях и пользуются зависимостью

$$C_{\text{г}}' = \psi C_{\text{ж}}', \quad (\text{VI},5)$$

где $C_{\text{г}}'$ — относительный молярный состав газа при равновесии в *кг-моль* на *кг-моль* *кг-моль* инертного газа;

$$C_{\text{г}}' = \frac{C_{\text{г}}^*}{1 - C_{\text{г}}^*}; \quad (\text{VI},6)$$

$C_{\text{ж}}'$ — относительный молярный состав жидкости при равновесии в *кг-моль* на 1 *кг-моль* растворителя;

$$C_{\text{ж}}' = \frac{C_{\text{ж}}^*}{1 - C_{\text{ж}}^*}, \quad (\text{VI},7)$$

$C_{\text{ж}}^*$ и $C_{\text{г}}^*$ — молярные доли поглощаемого газового компонента

соответственно в жидкости и в газе; ψ — коэффициент распределения,

$$\psi = \frac{C'_g}{C'_j}.$$

Коэффициент распределения ψ — безразмерная величина, используемая в расчетах как критерий подобия.

Для хемосорбционных процессов, когда, например, растворенный газ реагирует с жидкостью, равновесие характеризуется при помощи константы равновесия химической реакции. Так, в простейшем случае, если в жидкой фазе идет обратимая реакция между абсорбируемым компонентом А и активным веществом поглотителя В с образованием продукта D: $A + B \rightleftharpoons D$ и если система следует закону Генри (при небольших концентрациях раствора), то константа фазового равновесия определяется по формуле

$$\psi' = \frac{\psi}{1 + K_c C_B}, \quad (\text{VI},8)$$

где ψ' — константа фазового равновесия с учетом химической реакции; K_c — константа равновесия химической реакции; C_B — концентрация активного вещества поглотителя.

Основной технологический показатель — фактический выход продукта или коэффициент извлечения, или к. п. д. аппарата, для абсорбции определяется как отношение фактического количества поглощенного компонента к равновесному, т. е. показывает степень приближения к равновесию:

$$\eta_a = \frac{C_{нг} - C_{кг}}{C_{нг} - C_g^*}, \quad (\text{VI},9)$$

где $C_{нг}$ и $C_{кг}$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, поступающем в аппарат и выходящем из него; C_g^* — концентрация поглощаемого компонента в газе, которая равновесна со среднелогарифмической концентрацией его в жидкости, т. е.

$$C_g^* = \frac{C_{нг}^* + C_{кг}^*}{2},$$

где $C_{нг}^*$ и $C_{кг}^*$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, равновесные с содержанием его в жидкости до и после аппарата.

Уравнение (VI,9) и аналогичные ему выражения к. п. д. (например, в единицах жидкой фазы) выводятся на основании материального баланса абсорбции. К. п. д. десорбции выводится из материального баланса десорбции и рассчитывается обычно в единицах жидкой фазы

$$\eta_d = \frac{C_{жж} - C_{жк}}{C_{жж} - C_{жк}^*}. \quad (\text{VI},10)$$

Расчеты к. п. д. связаны с равновесными соотношениями, хотя эта величина определяется в основном кинетикой процесса, так

как фактическое количество поглощаемого или десорбируемого компонента зависит от скорости массопередачи.

При составлении критериальных уравнений для характеристики условий равновесия процессов абсорбции и десорбции пользуются критериями равновесности Pa и распределения ψ в форме

$$Pa = \frac{1}{1-\eta} \quad \text{или} \quad Pa = \ln \frac{1}{1-\eta} \quad (\text{VI}, 11)$$

и

$$\psi = \frac{C'_r}{C'_{ж}}$$

Зависимости (VI,4) — (VI,9) показывают, что абсорбционное равновесие можно сдвинуть в сторону увеличения растворимости газа понижением температуры, в результате чего уменьшается равновесная упругость газа над раствором и повышением концентрации поглощаемого компонента в газе $C_{гг}$, или повышением общего давления, что равносильно увеличению $C_{гг}$.

Для этого охлаждают газ и жидкий поглотитель перед абсорбцией в различного рода теплообменниках и отводят тепло абсорбции при помощи внутренних холодильников, размещенных в абсорбере, или охлаждая снаружи абсорбционный аппарат. Иногда отвод тепла абсорбции производят без охлаждения, используя это тепло для испарения воды и концентрирования продукта в самом абсорбере. Этот принцип адиабатической абсорбции применен в производстве соляной кислоты.

В ряде случаев ведут абсорбцию при повышенном давлении. Примерами проведения абсорбции под давлением могут служить очистка азотоводородной смеси от CO_2 и CO и водная абсорбция окислов азота в производстве азотной кислоты.

Поскольку десорбция является процессом, обратным абсорбции, то и приемы сдвига десорбционного равновесия противоположны. Извлечению газа из жидкости способствует повышение температуры и понижение давления. Для этого применяют обогрев десорберов глухим или острым паром и в некоторых случаях ведут десорбцию под вакуумом.

Примером сдвига абсорбционного и десорбционного равновесия в сторону наибольшего выхода продукта (поглощенного или десорбируемого газа) может служить очистка азотоводородной смеси от газообразных примесей перед синтезом аммиака. Особенно характерен в этом смысле узел очистки азотоводородной смеси от окиси углерода. Поглощение окиси углерода ведут в башнях с насадкой медно-аммиачным раствором, связывающим окись углерода с образованием комплексных соединений. Для увеличения растворимости CO сдвигают абсорбционное равновесие применением высоких давлений порядка 120—300 атм и пониженных температур (не выше 20° С).

Для регенерации поглотительного раствора необходимо десорбировать окись углерода из медно-аммиачного раствора. Чтобы снизить растворимость CO , смещают равновесие снижением давления до атмосферного и нагреванием отработанного медно-аммиачного раствора паром в барботажном регенераторе приблизительно до 80°C . Регенерированный поглотительный раствор охлаждают в серии холодильников и при температуре не выше 20°C вновь направляют на абсорбцию CO .

Такие технологические приемы применяются и для других процессов между жидкостями и газами. Снижение давления, повышение температуры, концентрации более летучего компонента в исходной жидкости способствуют увеличению степени испарения, дистилляции и применяются при выпарке, перегонке, ректификации, а также и для других процессов, идущих с поглощением тепла и увеличением объема газообразных продуктов (например, при пиролизе жидкостей). Наоборот, понижение температуры и увеличение давления применяют для повышения равновесного выхода продукта в таких процессах, как конденсация паров, полимеризация в газах и т. п.

Кинетику процессов с участием жидких и газообразных реагентов можно рассмотреть также на примерах абсорбции и десорбции. Для процессов в диффузионной области кинетические уравнения в наиболее общем виде записываются так:

$$\frac{dG}{d\tau} = k_r F (p - p^*), \quad (\text{VI}, 12)$$

или

$$\frac{dG}{d\tau} = k_{\text{ж}} F (C^* - C), \quad (\text{VI}, 13)$$

где G — количество газового компонента, поглощенного за время τ ; p — парциальное давление поглощаемого компонента, *атм*; p^* — парциальное давление компонента, равновесное с жидкостью, *атм*; C — концентрация растворенного газа в жидкости, молярные доли; C^* — концентрация растворенного газа в жидкости, равновесная с газом, молярные доли; k_r и $k_{\text{ж}}$ — коэффициент массопередачи, выраженный соответственно в единицах парциального давления или концентрации жидкой фазы.

При исследовании и описании абсорбционно-десорбционных процессов принято делить газы на хорошо, средне и плохо (трудно) растворимые. Эта классификация учитывает скорость растворения их в жидкостях и концентрацию насыщенных растворов. К хорошо растворимым газам относятся быстро взаимодействующие с жидкостью, образующие с ней соединения, быстро диффундирующие внутрь жидкости от поверхности раздела. Лимитирующим актом абсорбции хорошо растворимых газов является подвод (диффузия) поглощаемого компонента в газе к поверхности раздела (см. стр. 61). При абсорбции среднерастворимых газов скорости диффузии в га-

зовой и жидкой фазах и химических реакций (для хемосорбции) сопоставимы.

Скорость абсорбции плохо растворимых газов определяется скоростью физико-химического взаимодействия с жидкостью (гидратация, сольватация) или скоростью диффузии полученного соединения в жидкой фазе. В этом случае медленным актом является отвод продукта из зоны взаимодействия.

При моделировании абсорбционно-десорбционных процессов расчетные уравнения, как правило, имеют критериальную форму, причем за определяемую величину принимается обычно величина коэффициента массопередачи, например,

$$Nu = f(Re, Ga, Pr, \Gamma), \quad (VI, 14)$$

где $Nu = \frac{kl}{D}$ — диффузионный критерий Нуссельта; $Re = \frac{\omega l}{\nu}$ — гидродинамический критерий Рейнольдса; $Ga = \frac{g l^3}{\nu^2}$ — критерий Галлилея; $Pr = \frac{\nu}{D}$ — диффузионный критерий Прандтля; k — коэффициент массопередачи; l — характерный линейный размер; D — коэффициент диффузии; ω — линейная скорость потока; ν — коэффициент кинематической вязкости.

При массопередаче в турбулентном режиме удобнее пользоваться в качестве определяемого критерием контакта (Маргулиса)

$$Ma = \frac{k}{\omega}.$$

Величина критерия контакта характеризует скорость растворения газов в жидкостях. Так, при турбулентном режиме абсорбции можно принять, что быстро (хорошо) растворимые газы определяются $Ma > 1$, а медленно (плохо) растворимые $Ma < 0,1$. Газы, соответствующие $0,1 < Ma < 1$, можно отнести к средним растворимым в данных жидкостях.

Так, для массопередачи при пенном режиме критериальное уравнение имеет вид

$$Ma = A Re^m Pr^n H_{уд}^p \Gamma^s, \quad (VI, 15)$$

где $H_{уд} = \frac{H}{h_0}$ — удельная высота пенного слоя; H — высота слоя пены; $\Gamma = \frac{h_0}{d_g}$ — симплекс геометрического подобия; h_0 — высота исходного слоя жидкости на тарелке; d_g — эквивалентный диаметр.

Скорость массопередачи и эффективность работы массообменных аппаратов характеризуется помимо k величиной к. п. д. η . Величины k и η взаимосвязаны. Для абсорбции при перекрестном направлении потоков жидкости и газа

$$\eta = \frac{2k_a}{2\omega_r + k_a}. \quad (VI, 16)$$

Количественная характеристика влияния различных параметров на η выражается в виде частных критериальных уравнений. Например, для десорбции (абсорбции) хорошо растворимых газов при пенном режиме

$$Pa = 4,34 \left(\frac{G}{L} \right)^{0,4} Pr^{-0,2} M^{-0,2} \left(\frac{H}{d_s} \right)^{0,45}, \quad (VI,17)$$

где $Pa = \ln \frac{1}{1-\eta}$ — критерий равновесности; $M = \frac{\psi}{P}$ — критерий распределения; G — расход газа, кг/ч; L — расход жидкости, кг/ч.

Однако чаще всего к. п. д. массообменных аппаратов определяют на основе опытных данных по формулам типа (VI,9) и (VI,10).

Количественная характеристика хемосорбционных процессов связана с многими дополнительными факторами. Химическая реакция в жидкой фазе понижает концентрацию поглощаемого газового компонента в жидкости, что приводит к увеличению движущей силы процесса и к его ускорению по сравнению с физической абсорбцией. Увеличение общей скорости процесса тем больше, чем выше скорость химической реакции в жидкой фазе.

В соответствии с этими особенностями при количественном выражении хемосорбционных процессов обычно вводятся поправки к величине движущей силы или коэффициента массопередачи, которые характеризуют равновесие и скорость реакции в жидкой фазе.

При значительных скоростях химической реакции сопротивление жидкой фазы становится пренебрежимо малым. Наоборот, при медленной реакции ускорение процесса также мало и им можно пренебречь, рассматривая процесс как физическую абсорбцию.

Движущую силу абсорбционных процессов наиболее точно можно выразить следующим образом (см. формулу VI,12):

$$\Delta = p - p_i^*, \quad (VI,18)$$

где p_i^* — равновесная упругость поглощаемого компонента на границе раздела фаз при данных гидродинамических условиях.

Для физической абсорбции

$$p_i^* > p^*, \text{ так как } p_i^* = p^* + p_i, \quad (VI,19)$$

где p_i — разность концентраций поглощаемого компонента на границе раздела фаз и в основной массе жидкости.

Величина p_i характеризует неравномерность распределения поглощаемого компонента в основной массе жидкости и на границе раздела фаз при установившемся гидродинамическом режиме.

Для хемосорбции значения величин p^* , p_i и p_i^* меняются в результате химической реакции в жидкой фазе, а именно величины p^* и p_i^* уменьшаются по сравнению с физической абсорбцией, а величины ΔC и общей скорости процесса соответственно возрастают. Вид общего кинетического уравнения хемосорбционного процесса определяется способом выражения величины p_i^* , которая в свою очередь зависит от величины p_i . Определение p_i приходится

производить опытным путем для каждого конкретного хемосорбционного процесса. В простейшем случае, когда абсорбция сопровождается быстрой необратимой реакцией в жидкой фазе $p_i^* = 0$, и, следовательно, $\Delta C = p$, т. е. полная движущая сила хемосорбции эквивалентна парциальной упругости поглощаемого компонента в газе.

Рассмотрим более сложный случай абсорбции, сопровождающейся обратимой химической реакцией. Если выражать движущую силу абсорбции по формуле (VI,12),

$$p^* = \frac{x}{K\psi(1-x)}, \quad (\text{VI},20)$$

где K — константа равновесия химической реакции в жидкой фазе; ψ — коэффициент Генри; x — степень насыщенности абсорбента поглощаемым компонентом.

В этом случае

$$\frac{dG}{d\tau} = k_a F \left(p - \frac{x}{K\psi(1-x)} \right). \quad (\text{VI},21)$$

Более точное выражение скорости, в котором k_a не зависит от концентрации газовой и жидкой фаз, можно получить, определяя величину p_i опытным путем.

Изменение скорости хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией может быть учтено и другим способом — по увеличению коэффициента массопередачи в жидкой фазе, принимая движущую силу эквивалентной движущей силе физической абсорбции. В этом случае

$$\frac{dG}{d\tau} = k_{ж} r F \Delta C, \quad (\text{VI},22)$$

где r — коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе в результате реакции; $k_{ж}$ — коэффициент абсорбции, выраженный в единицах концентрации жидкой фазы.

Величина r является функцией ряда параметров и выражается различным образом в зависимости от принятой модели хемосорбционного процесса.

В общем случае

$$r = f(k_1, k_2, \tau_0, p, p_i, C, D_1, D_2 \text{ и т. д.}), \quad (\text{VI},23)$$

где k_1, k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций; τ_0 — период обновления (время контакта жидкости с газом от одного обновления ее поверхности до другого).

Методы интенсификации процессов абсорбции и десорбции зависят в частности от того, в какой области, диффузионной или кинетической, идет процесс. Если абсорбция идет в кинетической области, т. е. сопровождается химическими реакциями, скорость которых меньше скоростей диффузии, то основными методами интенсификации

являются обычные приемы увеличения скорости химических реакций: повышение температуры, концентрации реагентов, давления, а также и применение катализаторов.

Примерами хемосорбционного процесса, сопровождающегося медленными химическими реакциями, могут служить абсорбция уксусной кислотой в производстве уксусного ангидрида, хлорирование бензола в производстве хлорбензола и т. п. Для интенсификации, например, хлорирования бензола применяют 100%-ные концентрации реагирующих веществ, т. е. чистые и сухие хлор и бензол, ведут процесс в присутствии катализатора хлорного железа. Для увеличения поверхности соприкосновения фаз хлораторы заполнены насадкой — керамическими и железными кольцами (рис. 52).

Для ускорения абсорбционных процессов, идущих в диффузионной и переходной областях, применяют иные методы в соответствии с иным характером движущей силы и коэффициента скорости процесса.

В этом случае основными методами интенсификации являются 1) максимальное развитие поверхности контакта фаз; 2) турбулизация и интенсивное перемешивание потоков жидкости и газа для увеличения коэффициента массопередачи; 3) понижение температуры для уменьшения p^* (и p_i^*) и соответственного увеличения движущей силы ΔC ; 4) повышение начальной концентрации поглощаемого компонента в газе или увеличение общего давления.

Данные приемы широко применяются на практике при поглощении газов жидкостями. Условия технологического процесса не всегда допускают применение низких температур и высоких давлений в той мере, в которой это резко интенсифицировало бы абсорбцию. Так, в производстве синтетического аммиака применяют высокие давления в процессе абсорбции примесей CO_2 и CO из азотоводородной смеси, потому что в этом случае процесс очистки газа совмещается с его компримированием до высоких давлений,

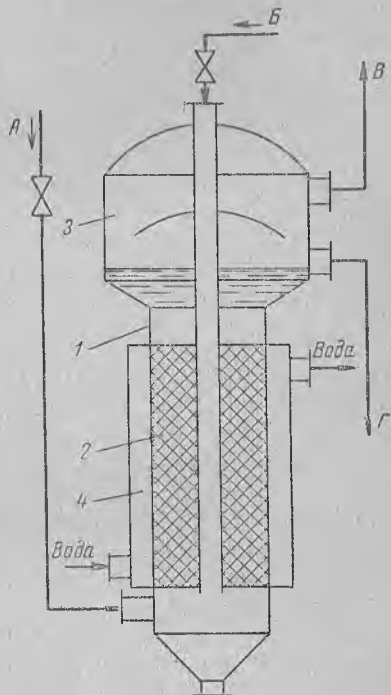


Рис. 52. Реактор для хлорирования бензола:

1 — цилиндрический корпус; 2 — насадка; 3 — расширенная часть; 4 — охлаждающая рубашка; А — вход бензола; В — вход хлора; В — хлористый водород; Г — хлорированный бензол

требуемых для синтеза аммиака. В производстве же слабой азотной кислоты абсорбция окислов азота ведется при атмосферном или при сравнительно небольшом давлении (6—8 атм), так как основной каталитический процесс этого производства — окисление аммиака до окиси азота не требует применения повышенного давления.

Наиболее доступным приемом ускорения абсорбции (а также и других процессов в системе Ж—Г) является применение интенсивной аппаратуры, обеспечивающей высокое развитие поверхности жидкой фазы, турбулизацию газовой и хорошее перемешивание реагентов. Для этого применяются насадочные колонны с новыми типами насадок (плоскопараллельные, спиральные и т. п.), которые работают при интенсивном режиме, различные типы тарельчатых барботажных аппаратов, пенные аппараты, в которых создается взвешенный слой жидкости в потоке газа, центробежные скрубберы, трубы-распылители типа скруббера Вентури, в которых жидкость распыляется в потоке газа, и т. п. Интенсивность процесса в этих аппаратах дополнительно повышают, увеличивая скорости потоков реагирующих фаз.

Приемы турбулизации потоков определяются также и характером обрабатываемой системы. Так, для систем хорошо растворимых газов ($Ma > 1$), например, аммиак—вода, коэффициент массопередачи почти не зависит от гидродинамических параметров жидкой фазы (от $Re_{ж}$) и, следовательно, требуется подвергать турбулизации, главным образом, газовую фазу. Наоборот, для систем трудно растворимых газов ($Ma \leq 0,1$), когда коэффициент абсорбции мало зависит от $Re_{г}$, целесообразно повышать скорость жидкого потока.

Рассмотрим в качестве примера абсорбции в диффузионной области улавливание бензола из коксового газа при его переработке. Абсорбция бензола поглотительным маслом (каменноугольным или соляровым) не сопровождается химическими реакциями. Система бензол—поглотительное масло относится к хорошо растворимым газам и скорость абсорбции бензола мало зависит от параметров жидкой фазы. Этот процесс можно интенсифицировать развитием поверхности контакта коксового газа и поглотительного масла и турбулизацией газового потока. Кроме того, процесс следует вести при возможно более низкой температуре для понижения равновесной упругости паров бензола над его раствором в поглотительном масле. Схема абсорбции бензола маслами и регенерации поглотителя изображена на рис. 53.

Это типичная схема абсорбционно — десорбционного способа концентрирования газа (паров бензола) и одновременно очистки газовой смеси (коковского газа) от одного из компонентов абсорбцией жидким поглотителем (маслом) с регенерацией поглотителя методом десорбции.

Поглощение ведут в скрубберах с насадкой при противотоке газа и поглотительного масла в каждом скруббере и во всей группе скрубберов. Турбулизация потока газа достигается увеличением

ной скорости, что позволяет также повысить производительность трубчатых по коксовому газу. Низкая температура достигается охлаждением газа и поглотительного масла перед абсорбцией в серии холодильников.

Дальнейшая интенсификация улавливания бензола осуществляется путем применения насадок, позволяющих использовать высокие скорости газа, а также абсорбционной аппаратуры, обеспечивающей более высокое развитие поверхности соприкосновения F

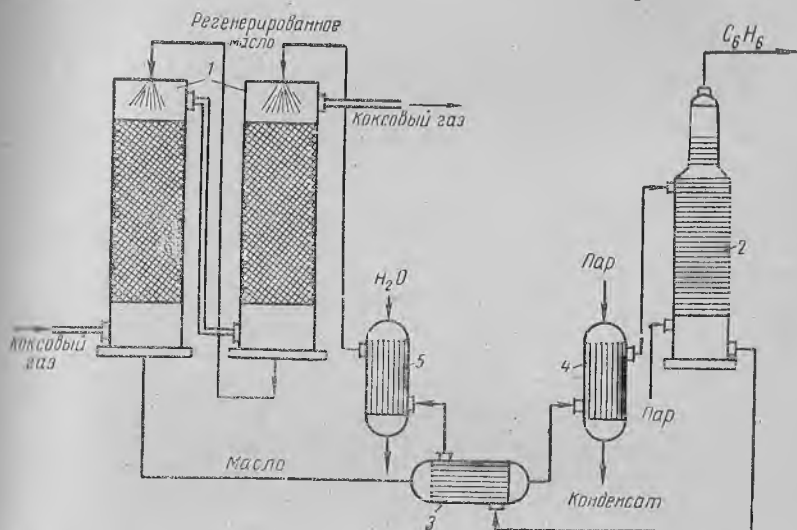


Рис. 53. Схема установки для поглощения бензола маслами и регенерации поглотителя:

1 — бензольные скрубберы; 2 — дистилляционная колонна; 3 — теплообменник; 4 — подогреватель масла, насыщенного бензолом; 5 — холодильник регенерированного масла

и лучшее перемешивание потоков, чем скрубберы с насадкой. На некоторых заводах применяют пенные абсорберы.

Скорость десорбции, помимо турбулизации потоков и развития поверхности соприкосновения, можно увеличить приемами, обратными абсорбции, т. е. повышением температуры и уменьшением давления.

В примере улавливания бензола из коксового газа (см. рис. 53) регенерация поглотителя производится десорбцией бензола. Для этого насыщенное бензолом масло проходит ряд теплообменников, где подогревается за счет тепла горячего масла после десорбции, затем подогревателя, обогреваемого водяным паром, и, наконец, дистилляционную колонну, в которой бензол отгоняется с водяным паром. Развитая поверхность массо- и теплообмена и перемешивание жидкости и пара достигается за счет барботажа на тарелках колонны и высоких скоростей пара.

3. ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ (Ж — Т)

Процессы с участием твердых и жидких реагентов служат основой многих химических производств. К таким процессам относятся адсорбция растворенных в жидкости веществ и десорбция их, растворение твердых веществ и кристаллизация из растворов, экстрагирование и выщелачивание, плавление твердых тел и кристаллизация из расплавов, полимеризация в среде жидких мономеров с образованием твердых полимеров, поликонденсация в жидкой фазе с образованием твердых высокомолекулярных продуктов, коагуляция в коллоидных системах, диспергирование твердых частиц в жидкости и т. п.

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами применяется в промышленности как для очистки растворов от примесей, так и для извлечения и переработки ценных растворенных веществ. Адсорбцией на активированном угле, отбеливающих глинах и других адсорбентах очищают нефтепродукты и смазочные масла, осветляют технические растворы (например, сахарные сиропы), выделяют иод из буровых вод, разделяют сложные смеси растворенных веществ в производстве лекарств, витаминов, пищевых продуктов. Особенно важное значение как адсорбенты имеют высокомолекулярные и ионообменные смолы, при помощи которых ведут такие крупномасштабные операции, как очистку воды от катионов жесткости (умягчение воды), извлечение редких металлов, например урана, из растворов и пульпы, очистку от примесей формалина, спиртов, сахаров, витаминов, вин и т. п. После адсорбции производят десорбцию поглощенных веществ для получения их в чистом виде и регенерации адсорбентов.

Растворение твердых веществ в жидкости можно ориентировочно разграничить на физическое и химическое. Физическое растворение, при котором происходит лишь разрушение кристаллической решетки, обратимо, т. е. возможна обратная кристаллизация растворенного вещества. Этот тип растворения встречается в технологии минеральных удобрений и солей. На различной растворимости солей часто основано их разделение; этот прием применяется, например, в производстве хлористого калия из сильвинита и карналлита, медного купороса и т. п.

Химическое необратимое растворение сопровождается такого рода взаимодействиями растворенного вещества с растворителем или с химически активными веществами, присутствующими в растворе, при котором меняется природа растворенного вещества, и его кристаллизация в первоначальном виде невозможна. Характерным примером химического растворения является растворение металлов в кислотах при травлении поверхности металлов (в обработке металлов, в гальваностегии, в цинкографии) при получении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из медных отходов, ZnSO_4 из цинковых отходов в производстве литопона и т. п.

Наибольшее применение в технике имеет избирательное растворение твердых веществ — экстрагирование или выщелачивание.

Экстрагированием, или экстракцией, в общем случае называется разделение твердых или жидких смесей обработкой их растворителями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково. Экстрагирование из смеси твердых веществ производят различными растворителями, как органическими жидкостями (бензин, керосин, четыреххлористый углерод, спирты, трибутилфосфат), так и минеральными кислотами, щелочами и водой. Растворитель подбирается таким образом, чтобы в нем хорошо растворялся извлекаемый компонент и слабо растворялись другие составные части смеси.

Экстрагирование из смеси твердых веществ (выщелачивание) широко применяется в гидрометаллургии, т. е. при мокром извлечении металлов и их соединений из руд, рудных концентратов и промышленных отходов, так, например, отделение урана от продуктов деления после ядерного реактора. Экстрагирование применяется также в производстве минеральных солей и удобрений, и производстве пищевых продуктов, лекарств и т. п. При выщелачивании в качестве растворителя часто используется вода и оборотные водные растворы (щелока). В качестве примеров можно привести выщелачивание едкого натра из спека феррита натрия, сернистых натрия и бария из пластов, алюмината натрия в производстве глинозема методом спекания.

Процессы растворения, экстрагирования, выщелачивания на практике чаще всего сопровождаются кристаллизацией из растворов, т. е. выделением из раствора в твердом состоянии растворенных твердых веществ, их гидратов или новых соединений, полученных в результате химических реакций в растворе.

Кристаллизация является способом разделения веществ, находящихся в водных растворах, а также очистки этих веществ. Кристаллизацию твердых веществ (например, солей) из водных растворов производят, применяя различные способы пересыщения растворов; в зависимости от этих способов различают несколько видов кристаллизации.

Поли тер м и ч е с к а я к р и с т а л л и з а ц и я осуществляется охлаждением насыщенных растворов и применяется для веществ, растворимость которых при повышенных температурах заметно выше, чем при низких.

И з о т е р м и ч е с к а я к р и с т а л л и з а ц и я, производимая испарением воды из растворов при постоянной температуре, используется для солей, растворимость которых мало зависит от температуры. В ряде случаев кристаллизацию производят введением в раствор веществ, понижающих растворимость основной соли. Такой тип кристаллизации называется в ы с а л и в а н и е м.

Разделение растворенных веществ проводят также о с а ж д е н и е м из раствора основного компонента или примесей добавле-

нием осаждающих реагентов. Осаждение реагентами также является кристаллизацией, поскольку оно связано с образованием пересыщенного раствора новой твердой фазы. Очистку твердых веществ производят перекристаллизацией, повторенной несколько раз. Однако перекристаллизация не всегда дает полную очистку из-за соосаждения примесей при кристаллизации основного вещества. Соосаждение происходит при наличии изоморфизма между компонентами, образования смешанных кристаллов в результате поверхностной адсорбции примесей образовавшимся осадком и по другим причинам.

Кристаллизация из растворов — типовой процесс химической технологии, особенно характерный для производства солей и минеральных удобрений, гидрометаллургических процессов, а также для производства ряда органических полупродуктов и продуктов, например, сульфокислот, фенола, салициловой кислоты, ядохимикатов, нафталина и его производных, красителей и многих других.

Плавление и кристаллизация из расплавов — это процессы физико-химического характера, с которыми тесно связаны металлургия, производство стекла, электротермия, электролиз расплавов.

Полимеризация в жидкой фазе происходит обычно в результате цепных реакций (см. стр. 138), для инициирования которых применяют нестабильные вещества типа перекисей. Образование из жидкости твердых полимеров, эластичных или стеклообразных, по химическому составу не отличающихся от исходных мономеров, имеет внешнее сходство с кристаллизацией.

На получении твердых полимеров цепной полимеризацией ненасыщенных соединений в жидкой фазе основано производство многих важнейших высокомолекулярных продуктов: синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, ионообменных высокомолекулярных смол (ионитов).

Поликонденсация — это химический процесс получения высокомолекулярных соединений из различных низкомолекулярных исходных веществ (мономеров), который сопровождается отщеплением побочных низкомолекулярных продуктов: воды, двуокиси углерода, хлористого водорода, аммиака.

Этот метод так же широко распространен в промышленности, как и полимеризация.

При помощи поликонденсации получают различные смолы, представляющие собой связующую основу широкоизвестных пластических масс (фенопласты, аминопласты), полупродукты для производства высокопрочных синтетических волокон, а также пленки и лаков.

Коагуляция (свертывание, сгущение) — это укрупнение частиц в коллоидных или дисперсных системах в результате слипания или слияния частиц под действием молекулярных сил сцепления. В результате коагуляции в коллоидных растворах проис-

ходит выпадение хлопьевидного осадка или образование сплошной структуры, застудневание всей жидкости. Коагуляция может быть вызвана различными приемами: изменением состава системы, температуры, добавлением коагулянтов (раствора электролитов).

Коагуляция имеет большое значение для практики и применяется в производстве натурального и синтетического каучука (коагуляция латексов), в производстве пластических масс и синтетических волокон (полимеризация в эмульсии), при очистке воды и т. п.

Равновесие в системе Ж—Т основано на правиле фаз и выражается при помощи диаграмм фазового состояния, определяющих зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от ее состава или внешних условий.

Анализ таких диаграмм позволяет определять равновесный выход продукта и условия максимального приближения реального производственного процесса к равновесию.

Рассмотрим применение фазовых диаграмм на примерах из технологии солей.

В простейших случаях кристаллизации солей из водного раствора увеличение равновесного выхода твердой соли может быть достигнуто повышением концентрации соли в растворе, испарением растворителя или охлаждением раствора для понижения ее растворимости.

С применением диаграмм растворимости связаны разделение солевых систем на компоненты и выбор условий, отвечающих максимальному равновесному выходу солей. Так, производство основного калийного удобрения — хлористого калия из природного минерала — сильвинита ($KCl \cdot NaCl$) основано на различных температурных коэффициентах растворимости хлоридов калия и натрия. Растворимость в системе $KCl - NaCl - H_2O$ (рис. 54) показывает возможность разделения этих солей растворением KCl при высокой температуре и последующей кристаллизацией KCl при охлаждении.

На рис. 55 точки E изотерм $25^\circ C$ (линия $A_2E_2B_2$) и $100^\circ C$ (линия $A_1E_1B_1$) отвечают совместному насыщению раствора обеими солями (эвтонические точки); линии B_2E_2 и B_1E_1 — растворам, насыщенным $NaCl$; линии A_2E_2 и A_1E_1 — растворам, насыщенным KCl .

Поле кристаллизации KCl находится внутри треугольника B_2E_2D . Сопоставление изотерм показывает, что при понижении температуры содержание $NaCl$ в эвтоническом растворе повышается. Фигуративная точка системы (изображающая на диаграмме состояние системы), соответствующая составу эвтонического раствора, при охлаждении от 100 до $25^\circ C$ переместится вдоль луча кристаллизации Sn от E_1 в точку n , т. е. оказывается в поле кристаллизации KCl . Следовательно, при охлаждении раствора от 100 до $25^\circ C$ кристаллизуется только KCl . Если после отделения осадка раствор вновь нагреть до $100^\circ C$, то он окажется ненасыщенным по KCl и практически на-

сыщенным по NaCl. Отсюда видно, что если горячим раствором этого состава обработать сильвинит, то будет растворяться только KCl, а после отделения нерастворенного NaCl и охлаждения полученного эвтонического раствора (точка E_1) будет кристаллизоваться только KCl.

В соответствии с диаграммами растворимости (см. рис. 54 и 55) принципиальная схема циклического процесса получения KCl из сильвинита состоит из следующих основных операций:

1. Выщелачивание KCl из сильвинита при 105—115° С маточным раствором после кристаллизации KCl. При этом в раствор переходит почти исключительно KCl, а NaCl остается в твердой фазе.

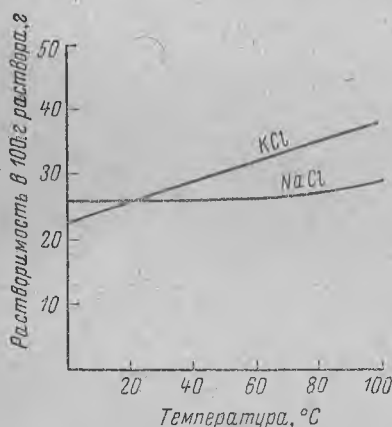


Рис. 54. Зависимость растворимости хлоридов калия и натрия от температуры

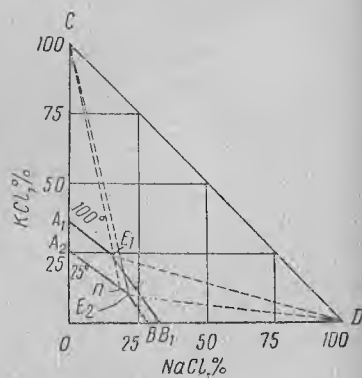


Рис. 55. Диаграмма растворимости в системе KCl—NaCl—H₂O при 25 и 100° С

2. Отделение горячего щелока от твердого остатка NaCl и пустой породы.

3. Охлаждение щелока, насыщенного NaCl и KCl, от 115 до 25° С. При этом происходит кристаллизация KCl, а NaCl почти полностью остается в растворе.

4. Отделение кристаллов KCl от маточного раствора, насыщенного NaCl и KCl при 25° С, и сушка кристаллов KCl.

5. Нагрев маточного раствора до 115° С и выщелачивание им новых порций сильвинита.

Основная операция — горячее выщелачивание KCl из сильвинита — производится в шнековых растворителях, обогреваемых острым паром или внутренними трубными нагревателями, при противотоке сильвинита и маточного щелока (рис. 56). Кристаллизация хлористого калия производится в непрерывно-действующих вакуум-кристаллизаторах. При помощи диаграмм растворимости (см. рис. 55) производят расчеты равновесных составов раствора и

количества выделяемой твердой фазы и выбирают наиболее эффективный цикл операций, при котором достигается наибольший выход KCl и $NaCl$.

Примером более сложной солевой системы может служить производство соды по аммиачному способу, основанное на насыщении диоксида углерода (карбонизации) аммиачно-солевого раствора.

Образующаяся в карбонизационных колоннах бикарбонатная суспензия представляет собой сложную систему раствора солей $NaCl$, NH_4Cl , NH_4HCO_3 и осадка $NaHCO_3$. Равновесие в этой четы-

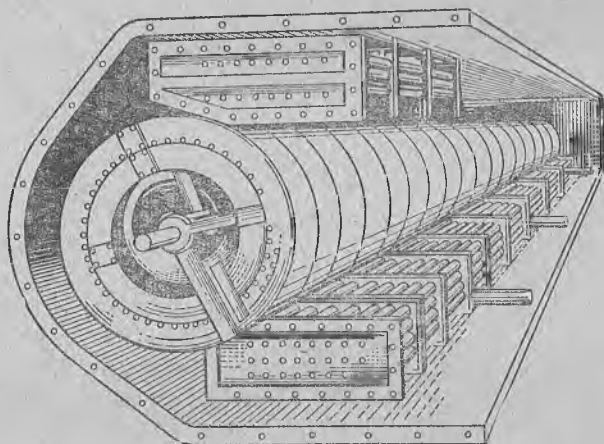
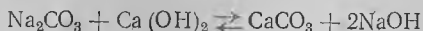


Рис. 56. Шнековый растворитель с трубчатыми нагревателями

рехкомпонентной системе было всесторонне изучено П. П. Федотовым (см. стр. 383).

Для обратимых процессов между твердыми и жидкими реагентами подвижное равновесие можно охарактеризовать при помощи константы равновесия химической реакции в жидкой фазе. В этом случае применяют упрощенные выражения константы равновесия, включающие только концентрации основных компонентов, находящихся в жидкой фазе. Рассмотрим это на примере реакции каустификации содового раствора, лежащей в основе производства едкого натра по известковому способу.

Для обратимой реакции



величина константы равновесия определяется равновесными значениями концентраций реагентов

$$K = \frac{[CaCO_3][NaOH]^2}{[Ca(OH)_2][Na_2CO_3]}. \quad (VI,24)$$

Поскольку в этой системе солей наименее растворимы CaCO_3 , а затем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и в условиях, отвечающих производственным, в реакционной смеси всегда присутствует твердая фаза гидроокиси и карбоната кальция, то величины $[\text{CaCO}_3]$ и $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ постоянны и могут быть исключены из правой части уравнения (VI,24)

$$K \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K_1 = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{Na}]^2 [\text{OH}]^2}{[\text{Na}]^2 [\text{CO}_3]} = \frac{[\text{OH}]^2}{[\text{CO}_3]} \quad (\text{VI},25)$$

Выразив значения $[\text{OH}]^2$ и $[\text{CO}_3]$ через произведения растворимости соответствующих веществ, получим значение константы равновесия в зависимости от растворимости гидроокиси и карбоната кальция, т. е.

$$K_2 = \frac{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}, \quad (\text{VI},26)$$

где ПР — произведение растворимости.

Это выражение показывает, что равновесие в рассматриваемой системе определяется исключительно соотношением растворимостей гидроокиси и карбоната кальция и указывает пути повышения равновесного выхода NaOH , называемого степенью каустификации.

Основным приемом увеличения равновесной степени каустификации является понижение концентрации Na_2CO_3 в исходном содовом растворе. При этом в равновесном конечном растворе понижается концентрация ионов CO_3^{2-} и, следовательно, возрастает соотношение $[\text{OH}]^2 : [\text{CO}_3]$, т. е. значение константы равновесия K_1 , определяющее степень каустификации.

Влияние температуры в этом случае неоднозначно. Повышение температуры снижает K_1 и равновесную степень каустификации в результате увеличения растворимости CaCO_3 ; однако повышение температуры увеличивает скорость процессов, поэтому оптимальной температурой каустификации является приблизительно 80°C .

Кинетика взаимодействия в системе Ж—Т рассмотрена на примере процессов растворения и выщелачивания. Обычно процессы растворения идут в диффузионной или переходной области. При физическом обратимом растворении происходит разрушение кристаллической решетки и переход частиц твердого вещества в раствор. Скорость физического растворения для данной пары реагентов (Ж—Т) определяется в основном законами диффузии и величиной поверхности соприкосновения фаз, т. е. поверхностью кристаллов.

Скорость растворения $\frac{dG}{d\tau}$ уменьшается по мере повышения концентрации растворенного вещества C в жидкой фазе по логарифмическому закону в соответствии с кинетическим уравнением физического растворения

$$\frac{dG}{d\tau} = kF(C_{\text{нас}} - C), \quad (\text{VI},27)$$

где G — количество растворяющегося вещества за время τ ; k — коэффициент скорости растворения, зависящий от скоростей диффузии и разрушения кристаллической решетки.

Коэффициент скорости физического растворения иногда выражают следующим образом:

$$k = \frac{D}{\delta}, \quad (\text{VI},28)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества; δ — условная толщина пограничного диффузионного слоя.

Выражая скорость физического растворения при помощи теории подобия пользуются критериальными зависимостями типа

$$Nu = f(Re, Pr, Ga, \frac{\Delta\rho}{\rho}). \quad (\text{VI},29)$$

Так, критериальное уравнение для скорости растворения взвешенных кристаллов соли в условиях вынужденной конвекции ($Re = \text{const}$) выражается следующим образом:

$$\frac{kl}{D} = A \left(\frac{v}{D} \cdot \frac{gl^3}{v^2} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{VI},30)$$

где l — линейный размер; v — коэффициент кинематической вязкости жидкости; ρ — плотность жидкости (растворителя); A — постоянный коэффициент.

Кинетика растворения, сопровождающегося химическими реакциями, определяется двумя одновременно протекающими взаимосвязанными стадиями: а) процессы на поверхности твердого вещества, зависящие как от физико-химических, так и от химических параметров; б) диффузионный процесс, т. е. доставка растворенных частиц и продуктов реакции от поверхности твердого вещества в основную массу раствора.

Так же, как и в абсорбционно-десорбционных процессах, при растворении и кристаллизации у поверхности раздела фаз предполагают существование пограничного слоя раствора с концентрациями, отличными от концентрации насыщения, — меньшей при растворении и большей при кристаллизации. Скорость химического растворения выражается различным образом в зависимости от характера движущей силы процесса и преимущественного влияния на коэффициент скорости растворения химических или физико-химических факторов: констант скоростей химических реакций на поверхности твердого вещества или в растворе, толщины диффузионного слоя, коэффициентов диффузии, энергии кристаллической решетки и т. п.

Скорость химического растворения можно выражать при помощи уравнения (VI,27). В этом случае влияние химических и физико-химических параметров учитывается величиной k .

Для переходной области (при $w, v, \rho = \text{const}$)

$$k = \frac{k_1 \frac{D}{\delta}}{k_1 + \frac{D}{\delta}} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D}, \quad (\text{VI}, 31)$$

где k_1 — константа скорости химических процессов на поверхности раздела фаз, которая изменяется с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Для кинетической области $k = k_1$.

Если рассматривать кинетику химического растворения с точки зрения изменения движущей силы по сравнению с физическим, то можно различать ряд случаев, например, если на поверхности твердого вещества идет быстрая химическая реакция и в раствор диффундируют только продукты реакции, то движущей силой процесса является только концентрация активного вещества растворителя C_p

$$\frac{dG}{dt} = kFC_p. \quad (\text{VI}, 32)$$

Такой вид кинетического уравнения характерен для растворения металлов, их окислов или карбонатов в кислоте концентрацией C_p . Возможны и другие типы химического растворения, описываемые более сложными кинетическими уравнениями. Процесс растворения в некоторых случаях (например, при разложении минералов кислотами) тормозится вследствие образования кристаллической корки продуктов реакции на поверхности частиц. При выщелачивании растворимой части пород скорость процесса замедляется в результате дополнительной стадии внутренней диффузии растворителя в поры твердого вещества.

Общими приемами интенсификации процессов растворения, выщелачивания, экстрагирования являются увеличение поверхности соприкосновения фаз F измельчением твердого вещества, увеличением его пористости и полным омыванием поверхности кристаллов жидкостью, увеличение относительной скорости перемещения твердой и жидкой фаз (перемешивание). Повышение температуры также может служить одним из наиболее эффективных приемов ускорения процессов растворения и выщелачивания как в кинетической, так и в диффузионной области. Повышение температуры увеличивает скорость межфазных процессов — разрушения кристаллической решетки и химических реакций, уменьшает вязкость раствора и, следовательно, диффузионное сопротивление, увеличивает концентрацию насыщения $C_{\text{нас}}$ и соответственно движущую силу физического растворения.

Для процессов растворения, идущих в диффузионной области, преимущественным приемом интенсификации может быть интенсивное перемешивание, которое ускоряет диффузию, выравнивает

концентрацию и для некоторых случаев (химическое растворение) способствует удалению твердых продуктов реакции с поверхности растворяемого вещества. Наоборот, для химического растворения, идущего в кинетической области, интенсивность перемешивания играет подчиненную роль и больше всего ускоряет процесс повышения температуры.

Поскольку в большинстве случаев процессы растворения и выщелачивания идут в диффузионной области, для их осуществления применяют реакционную аппаратуру, позволяющую увеличить относительную скорость перемещения растворяемого вещества и растворителя. Для этого пропускают жидкость через фильтрующий или взвешенный слой твердого материала или применяют различные способы перемешивания. Применяют аппараты типа диффузоров, на решетке которых находится слой пористого материала, омываемого растворителем, барабанные или вертикальные растворители с принудительной циркуляцией жидкости, шнековые растворители (см. рис. 56), в которых шнек, вращающийся в желобе, служит для перемещения твердого вещества и для перемешивания его с растворителем, подаваемым противотоком, и, наконец, аппараты с различного рода механическими мешалками. Аппараты, как правило, обогреваются или при помощи рубашек, т. е. обогревается корпус аппарата, или при помощи внутренних змеевиков, по которым циркулирует пар, или при помощи острого пара. Иногда эти методы обогрева совмещаются. При выщелачивании для повышения средней движущей силы процесса и снижения потерь со шламом применяют противоток твердого материала и растворителя. Особо важным приемом интенсификации выщелачивания является применение возможно более пористых твердых материалов (спеков) для развития поверхности контакта фаз и ускорения стадии внутренней диффузии.

4. ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ТВЕРДОЕ (Г — Т)

Наиболее типичными технологическими процессами с участием газообразных и твердых реагентов (Г—Т) являются адсорбция газов твердыми адсорбентами и десорбция адсорбированных газов, реакции компонентов газовой фазы с участием твердых катализаторов, возгонка и конденсация паров твердых веществ, пиролиз твердого топлива, различные виды обжига твердых материалов и т. п.

Адсорбция так же, как и абсорбция, является частным случаем сорбционных процессов, т. е. поглощения газов, паров или растворенных веществ из растворов твердыми или жидкими телами (сорбентами). *Адсорбция — это поглощение одного или нескольких компонентов из газа или раствора поверхностью твердого вещества, соприкасающейся с газом или жидкостью.* Адсорбция тесно связана с поверхностными факторами и яв-

лениями: удельной поверхностью адсорбента, поверхностным натяжением на границе адсорбент—газ (или адсорбент—жидкость), ориентацией молекул в поверхностном адсорбированном слое газа или жидкости и т. п. Различают физическую адсорбцию, при которой не происходит химического взаимодействия, и хемосорбцию, сопровождающуюся образованием поверхностных химических соединений адсорбента с адсорбатом.

Адсорбционные процессы широко применяются в химической промышленности. Адсорбция применяется при поглощении паров ценных летучих растворителей для их повторного использования (рекуперация растворителей), для очистки газов от загрязняющих примесей, например очистка газов от сернистых соединений адсорбцией на активированном угле, для очистки воздуха от ядовитых веществ, для разделения сложных газовых смесей на компоненты и т. п. Так же, как и в случае абсорбции, адсорбция газов и паров часто применяется в сочетании с десорбцией, для регенерации адсорбента и получения сорбированного газа в чистом виде.

Адсорбция газов на твердых телах имеет большое значение для гетерогенных каталитических процессов, в которых она предшествует химической реакции. Десорбция же продукта реакции с поверхности катализатора является последней стадией каталитического процесса.

Возгонкой, или сублимацией, называется испарение твердых веществ при нагревании, т. е. непосредственное превращение их из кристаллического состояния в пар, минуя стадию плавления. На практике возгонка обычно сочетается с последующей конденсацией возгонанных паров твердых веществ в кристаллы. Эти процессы применяются обычно для получения металлов из руд или для очистки твердых веществ, обладающих невысокой температурой испарения. Таким путем очищают технический иод для медицинских целей, нафталин и его производные, фталевый ангидрид и т. п. Возгонка применяется также при извлечении серы из руд и очистке серы, в производстве фосфора из фосфатных руд и т. п.

Пиролиз твердого топлива имеет ту же сущность, что и жидкого. При расщеплении макромолекул твердого топлива образуется обогащенная углеродом твердая фаза (кокс, уголь) и газовая, содержащая пары углеводородов. В газообразных продуктах происходят сложные химические превращения, в результате которых образуются новые соединения. Различные виды пиролиза твердого топлива, прежде всего коксование каменных углей, служат основой отдельных отраслей промышленности, в частности коксохимической. Помимо коксования, к процессам пиролиза твердого топлива относятся полукоксование ископаемого твердого топлива и сухая перегонка древесины.

Обжигом называют многие высокотемпературные химико-технологические процессы с участием твердых и газообразных реагентов. При обжиге твердых материалов могут происходить раз-

нообразные процессы, в том числе возгонка, пиролиз, диссоциация, кальцинация в сочетании с другими химическими реакциями. Реакции могут протекать в твердой фазе, между компонентами твердой и газовой фаз и, наконец, в газовой фазе. В процессе обжига нередко происходит частичное плавление твердого материала; появляется жидкая фаза, также взаимодействующая с другими.

Одним из основных физико-химических явлений, протекающих при обжиге твердых материалов, будет их термическая диссоциация, т. е. разложение молекул на более простые. Диссоциация твердых веществ сопровождается обычно образованием газообразных продуктов: углекислоты (двуокиси углерода), сернистого ангидрида, водяного пара. Один из видов диссоциации при обжиге — кальцинация, т. е. удаление конституционной воды (связанной в виде гидратов) и углекислоты. Примерами кальцинации могут служить обжиг известняка и других карбонатов в производстве извести, соды и карбида кальция; кальцинация бикарбоната натрия в производстве кальцинированной соды; обезвоживание мирабилита (минерала состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) для получения безводного сульфата натрия и т. п. Кроме того, кальцинация представляет собой начальную стадию, предшествующую более сложным химическим реакциям при обжиге руд и различных смесей твердых минералов (шихты) в производстве солей, силикатов, в металлургии.

Газовая фаза образуется при обжиге твердых материалов за счет возгонки, диссоциации или других реакций в твердой фазе; иногда обжиг ведут с участием газа, содержащего кислород, окись углерода, хлор и т. п. Газовая фаза в процессах пиролиза и обжига твердых материалов служит не только реагентом, но также и теплоносителем (полукоксование, кальцинация и т. д.), или, наоборот, охлаждающим агентом — для охлаждения продуктов обжига (обжиг сульфидов в сернокислотном производстве и цветной металлургии, газификация топлива, производство силикатных материалов).

В зависимости от состава подаваемого на обжиг газа (дутья) происходят различные реакции между газом и твердым материалом. По типу этих реакций обжиг делят на окислительный и восстановительный.

Характерный пример окислительного обжига — обжиг сульфидных руд в производствах цветных металлов и серной кислоты. При взаимодействии компонентов сульфидных руд с кислородом воздуха металлы окисляются с образованием окисей, а сера — с образованием сернистого газа. Примером восстановительного обжига может служить металлургический доменный процесс, применяемый для выплавки чугуна из железных руд. В доменной печи в шихте, состоящей из руды, кокса и флюсов, при высокой температуре протекает восстановление окислов железа окисью углерода, которая образуется в домне при взаимодействии кислорода (воздуха) с коксом.

В процессах с участием газовой и твердой фаз взаимодействие происходит только на поверхности твердого реагента. В соответствии с этим в процессах, начинающихся с адсорбции, равновесие характеризуется законом распределения газового реагента между газовой фазой и твердой поверхностью, а также адсорбционной способностью твердого вещества при данных условиях. Эти закономерности определяют равновесную концентрацию газового компонента на поверхности твердого вещества.

Однако если при физической адсорбции равновесие быстро достигается при низких температурах, то при активированной адсорбции (хемосорбции), требующей значительной энергии активации, скорость процесса при низких температурах мала и возрастает при повышении температуры до оптимальной в соответствии с законом Аррениуса.

Адсорбционное равновесие характеризуется уравнением изотермы Ленгмюра

$$\theta = \frac{K_{ад}p}{1 + K_{ад}p}, \quad (VI,33)$$

где θ — доля поверхности адсорбента, которая заполнена молекулами адсорбируемого вещества; p — парциальное давление адсорбируемого компонента; $K_{ад} = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия адсорбции; k_1 — константа скорости прямого процесса (адсорбции); k_2 — константа скорости обратного процесса (десорбции). Равновесный и фактический выход продукта физической адсорбции можно увеличить повышением концентрации адсорбируемого компонента в газе или повышением общего давления, проводя процесс при сравнительно низких температурах.

Для увеличения фактического выхода продукта хемосорбции необходимо повышать температуру до оптимального значения.

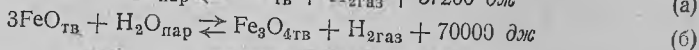
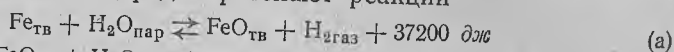
Важнейшим фактором увеличения равновесного и фактического выхода при адсорбции является максимальное развитие поверхности твердого адсорбента (применение высокопористых тел), а также применение адсорбентов, обладающих высокой адсорбционной способностью, в частности стремлением к образованию химических связей с адсорбируемым веществом.

Для процессов, сопровождаемых обратимой химической реакцией между твердыми и газообразными реагентами, равновесные концентрации и равновесный выход продукта определяются при помощи константы равновесия, рассчитанной по концентрациям или парциальным упругостям газообразных реагентов и газообразных продуктов реакции. При расчете константу равновесия выражают только через равновесные концентрации компонентов газовой фазы, поскольку значения упругости насыщенных паров твердых веществ малы и почти не изменяются.

В тех случаях, когда реакция идет без изменения числа молей газа, равновесие зависит только от температуры. Примером могут

служить обе стадии производства водорода железо-паровым способом — восстановление водорода из водяного пара железом и регенерация железа восстановлением его из окислов водородом и окисью углерода (водяным газом газификации твердого топлива).

При получении водорода протекают реакции



Константы равновесия реакций (а) и (б) в общепринятой форме запишутся так:

$$K_p = \frac{p_{\text{FeO}}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{Fe}}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{FeO}}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*}.$$

Поскольку для твердых фаз активности постоянны (при постоянной температуре), то при расчете константы равновесия величины p_{FeO} , p_{Fe} и $p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ могут быть включены в величину K_p , т. е.

$$K_p \frac{p_{\text{FeO}}}{p_{\text{Fe}}} = K' = \frac{p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \quad (\text{VI}, 34)$$

$$K_p \frac{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*}{p_{\text{FeO}}^*} = K'' = \frac{p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}. \quad (\text{VI}, 35)$$

Выражая величину K' через равновесный выход водорода в мольных долях, получим

$$K' = \frac{x_p}{1 - x_p}, \quad (\text{VI}, 36)$$

поскольку в этом случае

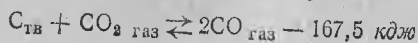
$$x_p = \frac{p_{\text{H}_2}^*}{P}, \quad \text{а} \quad 1 - x_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{P},$$

где P — общее давление газа (равное $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$).

Как это видно из уравнения (VI, 36), равновесие такого типа реакции определяется только температурой и не зависит от давления (см. стр. 72). Выход водорода увеличивается с понижением температуры, так как реакции (а) и (б) экзотермичны. Однако достаточно высокая скорость реакции достигается только при высокой температуре около 700°C . При этом равновесный выход водорода не выше 60%, и, следовательно, водяной пар неполностью используется даже при равновесии. Это один из существенных недостатков железо-парового способа производства водорода.

Для взаимодействия твердых и газообразных веществ, происходящих с изменением числа молей газа, равновесие зависит также и от давления в соответствии с принципом Ле-Шателье.

Например, для процесса восстановления CO_2 , протекающего в газогенераторах и доменных печах по реакции



выход СО увеличивается с повышением температуры и уменьшением давления. Выход продукта СО определяется составом равновесной газовой смеси и вычисляется при помощи константы равновесия при постоянном давлении:

$$K_p = \frac{[p_{\text{CO}}^*]^2}{[p_{\text{CO}_2}^*]} \quad (\text{VI}, 37)$$

Поскольку

$$x_p = \frac{p_{\text{CO}}^*}{P} \quad \text{и} \quad 1 - x_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^*}{P},$$

то

$$K = \frac{x_p^2 P^2}{(1 - x_p) P} = \frac{x_p^2 P}{1 - x_p} \quad (\text{VI}, 38)$$

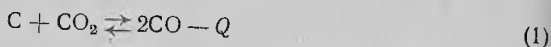
Рассмотрим влияние факторов технологического режима на кинетику газификации твердого топлива, так как этот процесс служит типичным примером перехода из диффузионной области в кинетическую (и наоборот) с изменением условий.

Газификация твердого топлива — гетерогенный высокотемпературный процесс, при котором органическая часть топлива превращается в горючие газы при неполном окислении кислородом воздуха, водяным паром или другими газами. Ход химических реакций газификации определяется свойствами топлива, составом реагирующего с топливом газа (дутья), температурой, давлением и т. п.

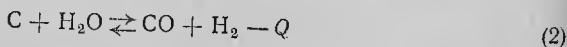
Газификация производится для получения из малоценного твердого топлива генераторных газов, которые являются беззольным, транспортабельным топливом и сырьем для химических синтезов. Этот процесс осуществляется в газогенераторах шахтного типа.

На рис. 57 показано влияние температуры на равновесное содержание окиси углерода при атмосферном давлении в результате реакций:

газификация при помощи воздуха



газификация водяным паром



Из рис. 57 видно, что при температурах, близких к 1000°C , равновесие основных реакций газификации сдвинуто в сторону конечных продуктов, поэтому степень газификации топлива определяется исключительно скоростью процесса.

Влияние давления на равновесие реакции (1), протекающей с увеличением объема, показано на рис. 58, на котором дано равновесное содержание СО в продуктах газификации при различных давлениях.

При низких и средних температурах процесс газификации идет в кинетической области, т. е. лимитируется скоростью химических

реакций. При повышении температуры коэффициент скорости химических реакций возрастает в несколько раз быстрее, чем коэффициент диффузии, поэтому при определенной для данных условий температуре (примерно 900°C) скорость реакции уравнивается со скоростью диффузии (а при более высоких температурах превышает последнюю).

В зоне газификации достигаются наиболее высокие температуры выше 1000°C , при этом скорость химических реакций велика и процесс идет в диффузионной области. Поэтому так же, как в ряде других случаев взаимодействия газа с твердым материалом, скорость газификации зависит в основном от поверхности газификации, диффузии активного газового компонента (кислорода, водяного пара) к углероду топлива и от интенсивности перемешивания фаз.

В шахтном генераторе с фильтрующим слоем топлива газ пропускают снизу вверх через высокий слой топлива, лежащий в виде крупных кусков на колосниковой решётке. При полной газификации угля скорость процесса определяется скоростью диффузии окислителя (O_2 , H_2O) к кускам угля и особенно в порах пленки шлама (зола), покрывающей куски топлива. При этом диффузии окислителя препятствует обратный диффузионный поток продуктов газификации (CO , CO_2 , H_2 и др.). В этом случае скорость газификации можно повысить уменьшением зольности топлива, увеличением содержания окислителя

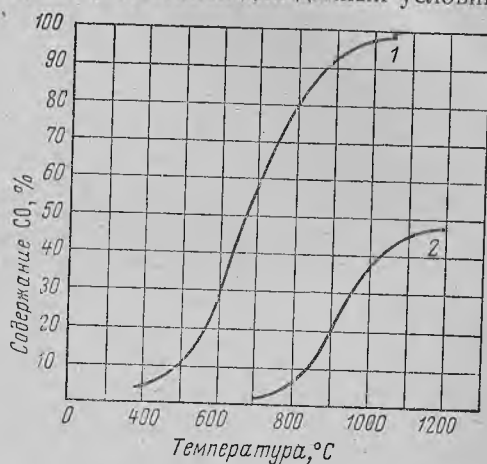


Рис. 57. Зависимость равновесной концентрации окиси углерода в газе от температуры (при $P = 1 \text{ атм}$) в результате реакций:

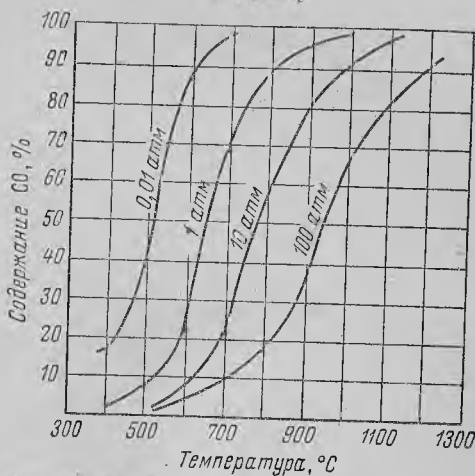
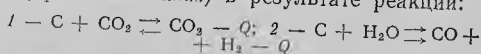


Рис. 58. Зависимость равновесного содержания окиси углерода в газе от давления и температуры

в газе и турбулизацией газового потока, т. е. увеличением скорости дутья до предельно допустимой (около 0,8 м/сек).

С наибольшей эффективностью идет газификация измельченного топлива во взвешенном (кипящем) слое, когда частицы взвешены в потоке дутья. Этот способ взаимодействия топлива и газа обеспечивает почти полное снятие диффузионных сопротивлений внутри пор ввиду резкого уменьшения зольного слоя на мелких частицах, снижение внешедиффузионных сопротивлений вследствие интенсивного перемешивания, а также полное выравнивание температуры и других условий во всем слое.

5. ПРОЦЕССЫ В БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ, ДВУХФАЗНЫХ ЖИДКИХ И МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

К процессам, идущим с участием только твердых фаз ($T - T$), обычно относят спекание твердых материалов при их обжиге.

С п е к а н и е — это получение твердых и пористых кусков из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при высокой температуре, не достигающей, однако, температуры плавления компонентов.

При нагревании смеси твердых материалов шихты химические реакции могут идти как непосредственно между твердыми веществами, так и между твердыми веществами и газом или между твердым и жидкостью, образующейся при плавлении компонентов шихты. Однако реакции между твердыми веществами без участия газовой или жидкой фазы, вследствие малой поверхности соприкосновения фаз и малых скоростей диффузии реагентов, протекают обычно с небольшой скоростью, не имеющей большого практического значения.

Фактически процессы в смеси твердых веществ: спекание, агломерация, применяемые в металлургии (в частности, в порошковой металлургии), в производстве вяжущих веществ, керамики, огнеупоров, идут, как правило, с участием жидкой или газовой фаз.

К технологическим процессам, происходящим с участием реагентов, находящихся в двух или более жидких фазах ($Ж - Ж$), относятся экстрагирование как метод разделения жидких смесей, эмульгирование и деэмульгирование.

Экстрагирование основано на обработке жидких смесей растворителями, избирательными по отношению к отдельным компонентам. Экстрагирование целесообразно применять, когда смесь трудно или невозможно разделять ректификацией вследствие близости точек кипения, образования нераздельно кипящих смесей, недостаточной термической стойкости компонентов.

Экстрагирование в жидких смесях приобретает все большее значение в химической промышленности и применяется при очистке

нефтепродуктов, при извлечении фенола из надсмольных и сточных вод коксования и полукоксования, в производстве анилина, для извлечения его из водных растворов, в производстве капрона (экстракция капролактама растворителями), при отмывке водой от кислот и щелочей различных органических жидкостей, в производстве брома и иода и т. п.

Эмульгирование — это процесс получения эмульсий, т. е. дисперсных систем, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде мелких капель.

Деэмульгирование — обратный эмульгированию процесс разделения (расслоения) эмульсий на исходные жидкости. Эмульгирование и эмульсии применяются при производстве многих пищевых продуктов, лекарств, пигментов и художественных красок, а также для получения целого ряда важных высокополимерных методом эмульсионной полимеризации.

Примером промышленного применения деэмульгирования может служить обезвоживание нефти разрушением ее эмульсии с водой в переменном поле высокого напряжения при помощи ультразвука или другими методами.

Многофазные процессы характерны для химических производств. Многие химико-технологические процессы происходят с участием нескольких фаз. Можно привести бесчисленное множество примеров многофазных процессов, применяемых в промышленности. В качестве типичных многофазных технологических процессов можно назвать, например, выплавку чугуна и стали в металлургии, где участвуют твердые, жидкие и газообразная фазы; карбонизацию аммиачно-солевого раствора в производстве соды, где при взаимодействии газовой и жидкой фаз образуется твердая (бикарбонат натрия); образование двух жидких фаз (смола и воды) при охлаждении коксового газа, образование газа и твердого остатка при пиролизе жидких углеводородов и т. п.

Скорость многофазных процессов определяется, как правило, взаимодействием между какими-либо двумя фазами, которое является наиболее медленным. При расчете многофазных процессов вводят упрощения, пренебрегая влиянием факторов, играющих сравнительно небольшую роль.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

1. ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАК СРЕДСТВО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Повышение температуры влияет на равновесие и скорость химико-технологических процессов, происходящих как в кинетической, так и в диффузионной области. Поэтому регулирование температурного режима процесса является наиболее универсальным средством увеличения скорости процесса, повышения выхода продукта.

Влияние температуры на процессы, идущие в кинетической области, зависит от теплового эффекта реакции Q_p .

Эндотермические обратимые реакции наиболее сильно интенсифицируются при повышении температуры, так как при этом увеличивается равновесный выход согласно принципу Ле-Шателье и ускоряется реакция, т. е. уменьшается время, необходимое для достижения равновесия.

Увеличение константы равновесия эндотермической реакции K при повышении температуры T можно вычислить, применяя формулу (IV, 24)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2},$$

где Q_p — величина отрицательная и, следовательно,

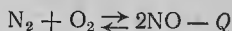
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{VII}, 1)$$

Для экзотермических реакций Q_p положительно и

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (\text{VII}, 2)$$

Константа равновесия и равновесный выход продукта эндотермической реакции возрастают пропорционально тепловому эффекту, т. е. особенно благоприятно сказывается повышение температуры на реакции с наибольшим эндотермическим эффектом.

Примером повышения равновесного выхода x_p с ростом температуры T может служить эндотермическая реакция прямого син-



Для этой реакции

$T^\circ \text{K}$	1810	2000	2200	2700	3000
Равновесная концентрация NO x_p , об. %	0,37	0,59	0,98	2,31	3,57

Увеличение константы скорости реакции k с ростом температуры как для эндотермических, так и для экзотермических реакций выражается в большинстве случаев уравнением Аррениуса, которое можно записать и так:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{или} \quad (\text{VII, 3a})$$

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{RT \cdot 2,3}, \quad (\text{VII, 3б})$$

где E — энергия активации; $\lg k_0$ и E/R — постоянные коэффициенты, характерные для данной реакции.

Пользуясь уравнением (VII, 3a) или (VII, 3б), можно графически представить зависимость константы скорости реакции от температуры (рис. 59). Прямолинейный характер этой зависимости позволяет вычислить константу скорости реакции при любой температуре, пользуясь прямой, построенной по двум известным точкам. По этому же графику (см. рис. 59), зная значение k при разных температурах, можно определить энергию активации E , поскольку $\lg \alpha = -\frac{E}{R}$,

и постоянную интегрирования $\lg k_0 = B$.

Постоянная k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (IV, 76) — характеризует природу реагирующих молекул; k_0 включает ряд постоянных величин, определяющих число столкновений молекул при бинарной реакции (число Авогадро, константа Больцмана, молекулярные массы и радиусы молекул), а также стерический фактор, учитывающий пространственную ориентацию молекул, необходимую для осуществления реакции.

Зависимость скорости химической реакции от температуры иногда характеризуют отношением констант скорости реакции при температурах, отстоящих друг от друга на 10° . Это отношение

$\beta = \frac{k_{T+10}}{k_T}$ называют температурным коэффициентом скорости

реакции. Согласно известному правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент обычно равняется 2—4, т. е. при увеличении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза.

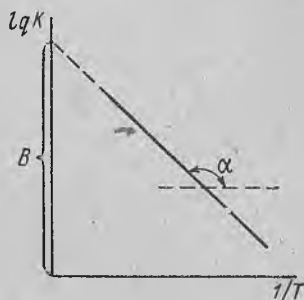


Рис. 59. Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры

Это правило является приближительным и применимо в определенных температурных пределах, главным образом в области средних температур (от 10 до 400° С) при энергиях активации порядка 15 000—30 000 кал/г-моль. Температурный коэффициент уменьшается с понижением энергии активации и с повышением температуры, приближаясь к единице в области высоких температур (рис. 60).

Рассматривая уравнение скорости гомогенного процесса

$$u = \frac{dC}{dt} = k\Delta C$$

применительно к эндотермической реакции, видим, что с повышением

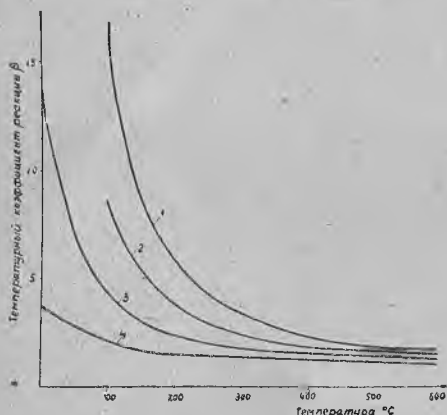


Рис. 60. Зависимость температурного коэффициента скорости реакции β от температуры t и энергии активации E :

1 — 80 000 кал/г-моль; 2 — 60 000 кал/г-моль;
3 — 40 000 кал/г-моль; 4 — 20 000 кал/г-моль

температуры будет возрастать как константа скорости k , так и движущая сила ΔC . Последняя возрастает вследствие смещения равновесия в сторону конечных продуктов и соответственного увеличения разности действительной C_d и равновесной C^* концентрации каждого из исходных реагентов.

Влияние температуры на скорость химической реакции можно охарактеризовать также величиной, обратной k , — временем, требуемым для достижения равновесия или заданного выхода продукта.

Для эндотермического процесса синтеза NO из воздуха,

для образования окиси азота в количестве 50% от равновесной концентрации требуется:

при 1230°	30 ч
при 1630°	124 сек
при 2030°	0,22 сек
при 2630°	$3,4 \cdot 10^{-5}$ сек

В качестве примера, иллюстрирующего влияние температуры на увеличение скорости эндотермического процесса, идущего в кинетической области, может служить также термический крекинг нефтепродуктов.

Время τ , необходимое для получения 30%-ного выхода бензина при термическом крекинге, уменьшается с увеличением t следующим образом:

$t^{\circ}\text{C}$	400	425	450	475	500
τ , мин	720	120	20	3	0,5

Увеличение температуры на 100°C ускоряет процесс в 1440 раз.

При проведении многих процессов повышение температуры служит основным способом увеличения скорости реакций и смещения равновесия. В промышленности при высоких температурах осуществляются многочисленные эндотермические реакции — термической диссоциации и расщепления молекул, восстановления металлов из окислов и других соединений, синтеза искусственных минералов, получения карбидов, стекол и др.

Реакции диссоциации и расщепления молекул осуществляются во многих производствах. К ним относятся, например, диссоциация карбоната кальция (до 1200°C) в производстве соды, глинозема, цемента и других продуктов химической промышленности; дегидратация гидроокиси алюминия с образованием корунда (до 1200°C) в производстве глинозема, а также гипса и алюмосиликатов в производстве строительных материалов; расщепление молекул углеводородов (до 1100°C) в процессах коксования угля, крекинга жидких нефтепродуктов и газов, дегидрирования и дегидратации органических веществ и т. п.

По тем же причинам повышение температуры является чрезвычайно эффективным и незаменимым средством в эндотермических реакциях восстановления металлов из их окислов, в частности в производстве чугуна (до 1800°C), стали, многих цветных металлов, карбида кальция (до 2000°C).

Экзотермические обратимые реакции, которые преобладают в химических производствах, интенсифицируются при повышении температуры только за счет увеличения константы скорости прямой реакции (по формуле Аррениуса). В то же время равновесие экзотермических реакций сдвигается при повышении температуры в сторону исходных продуктов, т. е. уменьшается K и x_p . Скорость обратной эндотермической реакции при повышении температуры возрастает, начиная с некоторого предела, быстрее, чем прямой. В результате действительный выход продукта x повышается с ростом температуры лишь до некоторого предела (максимума), соответствующего оптимальной температуре (см. рис. 29). При повышении температуры выше оптимальной действительный выход снижается так же, как и равновесный.

Такой вид зависимости x от t характерен для множества промышленных обратимых эндотермических реакций — окисления SO_2 в SO_3 , окисления NO в NO_2 , конверсии окиси углерода и др. Поскольку на применение высоких температур накладывается столь значительное ограничение, то для ускорения такого рода реакций необходимо применение других интенсифицирующих факторов — давления, катализаторов, в комплексе с повышением температуры до оптимальной.

Оптимальные температуры процессов зависят от природы реагентов и концентрации их, от степени превращения исходных веществ в продукты реакции, от давления, от поверхности соприкос-

новения реагирующих фаз и интенсивности их перемешивания, от активности применяемых катализаторов.

Для разных процессов оптимальные температуры могут быть ниже нуля или превышать 1000° . В одном и том же процессе, в зависимости от условий, оптимальная температура может изменяться на сотни градусов. Так, например, окисление SO_2 в SO_3 в гомогенной газовой среде заметно происходит лишь при температурах, близких к 1000°C . На окисножелезном катализаторе оптимальная температура окисления находится в пределах $800\text{--}650^{\circ}\text{C}$, на ванадиевом — $600\text{--}400^{\circ}\text{C}$, а на платиновом катализаторе снижается до 350°C при высокой степени окисления.

Влияние температуры на скорость процессов в диффузионной области выражается в первую очередь в возрастании коэффициентов диффузии D и, следовательно, коэффициента массопередачи k с повышением t . Это видно из уравнения скорости гетерогенного процесса

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C,$$

в диффузионной области, для которой

$$k = f(D_1, D_2 \dots). \quad (\text{VII}, 3\text{в})$$

В однородной среде (газ или жидкость) влияние температуры на коэффициент диффузии и, следовательно, на скорость процесса сравнительно невелико. Температурный коэффициент диффузии

$\beta' = \frac{D_{T+10}}{D_T} = 1,1 - 1,3$, тогда как для химических реакций он в среднем равен 3. Температурную зависимость коэффициента диффузии для газов можно выразить упрощенной формулой

$$D_r = B \frac{T^\alpha}{P}, \quad (\text{VII}, 4)$$

где B — коэффициент, P — общее давление газа, α изменяется в пределах $1,5\text{--}2,0$.

Величина коэффициента диффузии для газов составляет $0,1\text{--}1 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Диффузия в жидкостях протекает еще медленнее, чем в газах, вследствие высокой вязкости жидкостей. Значения коэффициента диффузии в растворах в $10^4\text{--}10^5$ раз меньше, чем в газах и составляют $10^{-4}\text{--}10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Для растворов

$$D_{\text{ж}} = B' \frac{T}{\mu}, \quad (\text{VII}, 5)$$

где B' — коэффициент; μ — динамический коэффициент вязкости растворителя. Повышение температуры увеличивает $D_{\text{ж}}$ также и в результате уменьшения вязкости.

При интенсивном перемешивании газовой или жидкой фаз массопередача совершается в основном не молекулярной, а турбулентной диффузией, которая обычно возрастает с повышением температуры вследствие усиления конвективных токов.

Наиболее медленна диффузия в твердой среде. При обычной температуре величина коэффициента диффузии для твердых веществ имеет порядок $\text{см}^2/\text{год}$ — $\text{см}^2/\text{век}$. Повышение температуры, увеличивая подвижность твердых частиц (скорость и амплитуду колебания атомов в кристаллах), резко повышает скорость диффузии. Так, при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ диффузия углерода в железо при термической обработке металлов происходит за несколько часов.

Процессы диффузии подобно химическим реакциям связаны с необходимостью преодоления энергетического барьера и энергией активации. В случае химических реакций переходное состояние с максимумом энергии необходимо для распада молекул или образования новых химических связей, а в случае диффузии — для перехода, диффундирующего атома из одного положения в другое. Это наиболее важно для характеристики диффузии атомов (ионов) в твердых телах. Доля атомов, имеющих достаточно высокую энергию для преодоления энергетического барьера экспоненциально увеличивается с ростом температуры в соответствии с выражением, аналогичным уравнению Аррениуса

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (\text{VII},6)$$

где E_D — энергия активации диффузионного процесса; D_0 включает ряд постоянных величин, характеризующих природу кристалла и диффундирующих атомов: расстояние между атомами в решетке, постоянную Планка, постоянную Больцмана, число Авогадро и т. п.

Для диффузии в кристаллических твердых телах величина энергии активации E_D имеет тот же порядок, что и для химических реакций и составляет $10^4\text{—}10^5 \text{ кал/моль}$. Значения коэффициентов диффузии могут изменяться в широких пределах в зависимости от температуры и характера кристаллической решетки.

Например, для кристаллических окислов типа FeO , CaO , MgO в интервале температур $1000\text{—}1500^\circ\text{C}$ значения D меняются в пределах $10^{-8}\text{—}10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Диффузия в жидкостях, например в расплавах, характеризуется меньшими величинами энергии активации порядка $10^2\text{—}10^3 \text{ кал/г-моль}$.

Вследствие большего температурного коэффициента скорости реакции, чем диффузии, некоторые химико-технологические процессы (например, газификация топлива, обжиг сульфидных руд) при повышении температуры переходят из кинетической области в диффузионную область.

В переходной области коэффициенты диффузии и скорости реакции сопоставимы по величине, поэтому при расчетах следует учитывать как те, так и другие.

Влияние температуры на фазовое состояние имеет значение для многих процессов химической технологии. Повышение температуры применяется в химической технике так же, как способ изменения фазового состояния реагирующих веществ, в первую очередь для резкого увеличения скорости диффузии и, следовательно, интенсификации массопередачи. Высокие температуры являются иногда единственным средством практического осуществления многих «твердофазных» процессов, которые при низких температурах и отсутствии жидкой фазы (расплава), идут с малыми скоростями. К таким процессам относятся, например, спекание и сплавление в производстве керамики, вяжущих веществ, глинозема. Возникновение небольших количеств жидкой фазы при спекании или при сплавлении твердых веществ приводит к значительному возрастанию коэффициентов диффузии и поверхности контакта фаз, в результате чего завершаются химические реакции и окончательно формируется продукт — керамический материал, минерал цементного клинкера, алюминатный спек и т. п. Большую роль в ускорении реакций между твердыми веществами играет появление и участие в реакциях газовой фазы, также резко увеличивающей скорость диффузии и поверхность соприкосновения фаз. В доменном процессе, например, основные реакции протекают с участием газов (CO_2 , CO , водорода), которые, подымаясь снизу вверх в печи, омывают зерна твердого материала.

Полное расплавление твердых реагентов (производство стекла, металлургия), а также испарение жидких реагентов (каталитический крекинг парообразных нефтепродуктов) не только ускоряют процессы, но и улучшают другие условия производства. Перевод твердых реагентов в жидкое состояние способствует перемещению реакционной смеси в аппаратах, ее гомогенизации и перемешиванию, упрощает контроль и управление процессом.

Еще лучшие технологические условия достигаются в ряде процессов переводом реагирующих веществ в газовую фазу (испарением их). Многие реакции, которые в жидкой фазе проводятся в несколько стадий, удалось осуществить прямым путем в газовой фазе на твердых катализаторах, применяя высокие температуры. Примерами могут служить прямая гидратация этилена, прямое восстановление нитробензола в анилин и многие другие газовые каталитические реакции, которые пришли на смену малоэффективным процессам в жидкой фазе. Газовые каталитические реакции можно проводить непрерывно, циклически, с минимальными потерями реагентов, с полной автоматизацией производства.

Каталитический крекинг углеводородов в паровой фазе идет не только с более высокой скоростью, чем в жидкой, но и дает

благодаря применению катализаторов максимальный выход продуктов высокого качества.

Повышение температуры служит основным приемом перевода гетерогенных систем в гомогенные. Скорость гомогенных процессов выше, чем гетерогенных (некаталитических), и управление реакциями, идущими в гомогенной среде, значительно легче. Поэтому в химической технике часто применяют нагревание для растворения твердых реагентов в жидкостях или расплавления твердых веществ.

2. УСЛОВИЯ, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При благоприятном влиянии на скорость химико-технологических процессов повышение температуры в практических условиях ограничено целым рядом технологических и экономических факторов, а именно: достижением равновесия экзотермических реакций, протеканием побочных реакций с образованием побочных продуктов, термической неустойчивостью реагентов и продуктов реакции, недостаточной термостойкостью конструктивных материалов и, наконец, расходом энергии на нагрев реагирующих компонентов.

Положительное влияние температуры на течение обратимых экзотермических реакций ограничено снижением выхода при повышении температуры выше оптимальной. Это противоречие между скоростью и равновесием, ограничивающее применение высоких температур, характерно для промышленных процессов, синтеза аммиака, каталитического окисления SO_2 , конверсии окиси углерода, прямой гидратации олефинов и т. п.

Наряду с ускорением основной реакции повышение температуры иногда способствует ускорению побочных реакций, снижающих выход продукта. Это явление свойственно многим сложным реакциям, особенно процессам органической технологии. Например, при ароматизации углеводородов повышение температуры, способствуя основным реакциям дегидроциклизации, увеличивает также скорость побочных реакций. Поэтому при ароматизации существует небольшой интервал оптимальных температур (например, для пиролиза керосина $670\text{--}720^\circ\text{C}$), в котором выход ароматических углеводородов максимален.

При каталитическом синтезе высших спиртов на основе синтез-газа допустимый интервал температур составляет всего $10\text{--}20^\circ\text{C}$. При температурах ниже 160°C мала скорость основной реакции, а при нагревании выше 180°C сильно ускоряются побочные реакции.

При крекинге углеводородов, при котором происходит множество разнообразных эндотермических и экзотермических реакций, повышение температуры до определенного предела ускоряет первичные эндотермические реакции и повышает выход бензина и других ценных продуктов. Дальнейшее повышение температуры зна-

чительно ускоряет вторичные реакции с образованием малоценных веществ: метана, водорода и углерода.

В ряде случаев повышение температуры лимитируется недостаточной термической устойчивостью реагирующих веществ и продуктов реакции, в результате чего изменяются их состав и свойства и иногда происходит полное разложение. Одним из примеров изменения свойств реагентов при повышении температуры может служить испарение отдельных компонентов электролита, которое нарушает нормальный ход процесса электролиза растворов и расплавленных солей. Примером разложения газообразных реагентов и продуктов может служить диссоциация аммиака при окислении аммиака.

В некоторых процессах с участием твердых и газообразных реагентов, например при обжиге зернистых материалов в потоке дутья, появление жидкой фазы при повышении температуры может привести к нарушению нормального технологического режима. При обжиге колчедана повышение температуры ускоряет реакцию выгорания серы, но при температурах выше 900°C скорость процесса падает вследствие спекания зерен в крупные куски и резкого уменьшения реакционной поверхности и скорости внутренней диффузии кислорода. То же самое происходит в газогенераторах при температурах выше 1200°C .

Одной из важнейших причин, ограничивающих применение высоких и сверхвысоких температур в химической технике, является трудность подбора конструктивных материалов, устойчивых при этих температурах и одновременно к действию различных химических реагентов. Пластмассы размягчаются и теряют прочность при $60\text{--}300^{\circ}\text{C}$, углеродистые стали деформируются при температурах выше 400°C . Жаропрочные стали устойчивы при температурах до 700°C . Специальные сплавы железа с никелем, хромом, молибденом, кобальтом, титаном и другими тугоплавкими металлами, применяемые в химической промышленности, устойчивы до $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ *. Для осуществления процессов при температурах выше $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ в металлургии, в стекловарении, в производстве цемента, карбидов и многих других применяют неметаллические огнеупорные материалы. Наиболее распространенные огнеупоры (шамот, диас и другие) применимы для футеровки аппаратов, кладки печей, топок и т. п. при температурах не более $1400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$. Применение огнеупоров ограничено также их коррозией при действии расплавленных металлов и шлаков. При температурах до 2000°C в основной среде используются магнезитовые огнеупоры. Графитовые изделия стойки в восстановительной среде при температурах до 3000°C .

* Здесь приведены температуры, при которых происходит деформация металлов. Температура внутри реакторов может быть значительно выше, так как стенки аппаратов имеют промежуточную температуру между внутренней и наружной.

Отсутствие доступных конструктивных материалов, стойких в различных агрессивных средах при температурах выше 1600—2000° С, является основным препятствием для осуществления многих эндотермических высокотемпературных процессов.

Затраты тепловой энергии на проведение процесса определяются количеством тепла, которое необходимо, чтобы нагреть реагенты, компенсировать эндотермические процессы, покрыть расход тепла с выходящими из аппарата продуктами и отходами производства и потери тепла через стенки аппарата в окружающую среду.

При повышении температуры процесса уменьшается разность температур между греющими газами (жидкостями) и нагреваемыми реагентами и увеличиваются потери тепла с отходящими теплоносителями (например, с дымовыми газами), а также в окружающую среду. Поэтому затраты тепла на нагрев реагентов и теплопотери характеризуются кривой (рис. 61), показывающей прогрессивное увеличение расхода тепла с повышением температуры.

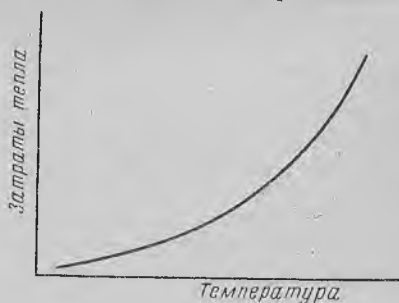


Рис. 61. Зависимость тепловых затрат от температуры

Рассчитывая и сопоставляя энергетические затраты с выгодами от интенсификации процесса при повышении температуры, устанавливают экономически рациональную температуру. Если повышение температуры вызывает усиление износа аппаратуры или необходимость усложнения ее конструкции, применение дорогостоящих термостойких материалов и т. д., то при расчете экономически рациональной температуры учитывают и эти затраты.

Экономически рациональная температура является тем пределом, который ограничивает повышение температуры, а следовательно, и интенсивности протекания всех промышленных эндотермических процессов.

Во многих экзотермических обратимых процессах также устанавливается экономически рациональная температура, более низкая, чем оптимальная, найденная по условиям химического равновесия и кинетики процесса.

3. ПЕЧИ

Высокотемпературные процессы осуществляют в печах различных типов, контактных аппаратах, автоклавах, выпарных аппаратах, котлах, топках и других разнообразных аппаратах. Основной аппаратурой для проведения высокотемпературных процессов являются промышленные печи,

Промышленная печь — это аппарат, в котором вырабатывается тепло, используемое для тепловой обработки материалов в самой печи. Тепло в ней выделяется за счет горения топлива или протекания экзотермических реакций или же за счет превращения электрической энергии в тепловую. Особенностью промышленных печей является совмещение в одном агрегате реакционного аппарата (осуществление определенного производственного процесса) и энергетического устройства (выделение и использование тепла). В соответствии с этим к промышленной печи предъявляются и технологические и энергетические требования. При конструировании современных промышленных печей стремятся обеспечить выполнение следующих требований: 1) наиболее интенсивную передачу тепла от источника энергии к нагреваемому материалу, изделию или реакционной смеси; 2) наиболее высокий коэффициент использования тепла, сводя к минимуму тепловые потери и применяя различные способы регенерации тепла; 3) максимальный выход продуктов при высоком их качестве; 4) простоту и прочность конструкции; 5) устойчивость в работе; 6) механизацию и автоматизацию работы печи.

Исключительное разнообразие применяемых в промышленности высокотемпературных процессов привело к большому количеству различных типов и конструкций используемых печей. Общепринятой классификации печей до сих пор еще нет. Промышленные печи классифицируют по различным признакам: по отраслям производства, по источнику тепловой энергии, по способу нагрева, по технологическому назначению, по способу загрузки и т. п.

По источнику тепловой энергии различают:

1. **Топливные печи**, использующие твердое, пылевидное, жидкое и газообразное топливо.

2. **Электрические печи**, в которых источником тепла является электрическая энергия.

3. **Печи**, в которых необходимая температура достигается за счет тепла происходящей реакции (печи обжига колчедана и других сернистых руд, доменные печи, конверторы для выплавки металлов и т. п.).

По способу нагрева различают:

1. **Печи прямого нагрева**, подразделяемые на следующие группы: а) печи, в которых источник тепловой энергии находится в непосредственном соприкосновении с нагреваемым материалом (например, цементные печи, печи кальцинации в производстве глинозема, электродуговые печи прямого нагрева); б) печи, в которых тепловая энергия выделяется в нагреваемом материале (например, при обжиге шихты с топливом в шахтных печах, при обжиге колчедана, термоокислительном пиролизе метана); в) печи, в которых тепло от источника тепловой энергии передается к нагреваемому материалу посредством нагретого воздуха или топочных

газов; г) печи, в которых значительная часть тепловой энергии передается излучением раскаленных твердых тел (туннельные печи, отражательные печи).

2. Печи косвенного нагрева, в которых тепло от источника тепловой энергии передается нагреваемому материалу через стенки (например, печи полукоксования и коксования с внешним обогревом, ретортные, тигельные и муфельные печи, трубчатые печи).

Законы теплопередачи аналогичны массопередаче, и способы интенсификации процессов, осуществляемых в промышленных топливных печах, во многом сходны с уже рассмотренными выше (см. главы IV, VI). Общее уравнение теплопередачи для топливных печей прямого нагрева с передачей тепла посредством нагретых газов или излучения имеет вид

$$Q = \alpha F \Delta t, \quad (\text{VII}, 7)$$

где Q — количество тепла, переданного за единицу времени; Δt — средняя разность температур теплоносителя и нагреваемого материала; F — поверхность нагрева материала; α — коэффициент теплоотдачи, зависящий от относительной скорости перемещения теплоносителя и нагреваемого материала, их плотности, вязкости, коэффициента теплопроводности, теплоемкости, формы и состояния поверхности частиц (капель), конструкции печи и т. п.

Для интенсификации процессов массо- и теплопередачи в этих печах применяют следующие приемы:

1) увеличение движущей силы теплопередачи Δt повышением температуры теплоносителя и применением противотока теплоносителя и нагреваемого материала (туннельные печи, барабанные вращающиеся печи);

2) увеличение поверхности теплообмена измельчением нагреваемого материала и перемешиванием его в потоке теплоносителя (барабанные вращающиеся печи), распылением или взвешиванием материала в потоке газа (печи кипящего слоя), расплавлением нагреваемой шихты (домны, конверторы);

3) увеличение коэффициента теплоотдачи использованием тепла излучения стен и свода печей (отражательные печи), повышением турбулентности потоков греющих газов, увеличением коэффициента теплопроводности при расплавлении нагреваемого материала и т. п.

Для топливных печей косвенного нагрева

$$Q = k_r F \Delta t, \quad (\text{VII}, 8)$$

где k_r — коэффициент теплопередачи.

В общем случае

$$k_r = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (\text{VII}, 9)$$

где α_1 — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке, отделяющей его от нагреваемого материала; α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки к нагреваемому материалу; δ — толщина стенки; λ — теплопроводность стенки.

В печах косвенного нагрева для увеличения Δt так же, как и в печах прямого нагрева, используют повышение температуры теплоносителя и принцип противотока между материалом и теплоносителем (трубчатые печи крекинга и перегонки нефти).

Развитие поверхности теплообмена в печах косвенного нагрева достигается применением изогнутых и ребристых греющих поверхностей, например, змеевиковых труб с ребристой поверхностью, конусообразных колец и т. п. (трубчатые печи, печи полуконусования угля в тонком слое).

Для увеличения коэффициента теплопередачи стремятся уменьшить толщину стенок (например, в камерных коксовых печах), увеличить коэффициент теплопроводности стенок, повысить коэффициенты теплоотдачи α теми же способами, что и при прямом нагреве.

Коэффициенты теплоотдачи α наиболее часто приходится определять в условиях конвективного теплообмена при вынужденном движении жидкости или газа. При этом обычно применяют критерийные эмпирические уравнения вида

$$Nu = A Re^m Pr^n \Gamma^p, \quad (\text{ВП}, 10)$$

где $Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$ — тепловой критерий Нуссельта; $Re = \frac{wl}{\nu}$ — критерий

Рейнольдса; $Pr = \frac{\nu}{a}$ — тепловой критерий Прандтля; $\Gamma = \frac{l_1}{l_2}$ —

геометрический симплекс (может быть несколько симплексов), характеризующий влияние соотношения конструктивных параметров аппарата на величину α ; l_1, l_2 — основные конструктивные размеры, влияющие на теплообмен, например диаметр аппарата или трубы теплообменника, или насадки, высота аппарата или слоя насадки или элемента насадки и т. п.; λ — коэффициент теплопроводности; w — линейная скорость газа или жидкости относительно теплообменной поверхности; ν — кинематический коэффициент вязкости; $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ — коэффициент температуропроводности; c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность газа (жидкости).

Коэффициент уравнения A и показатели степеней при критериях m, n, p определяются экспериментально. Для некоторых частных случаев значения A, m, n, p определены и приведены в руководствах по теплопередаче и справочниках.

По технологическому назначению различают печи для удаления влаги из твердых материалов, которые называются сушилами; нагревательные печи для нагрева материалов без изменения их агрегатного состояния (термическая обработка металлов, от-

жиг стекла), п л а в и л ь н ы е п е ч и для расплавления обрабатываемого материала (электропечи, вагранки), о б ж и г о в ы е п е ч и для обжига минерального сырья и изделий из него (обжиг колчедана, известняка, керамики), п е ч и п и р о л и з а для термической переработки топлива без доступа воздуха и т. п.

В химической технологии рассматриваются печи, предназначенные для осуществления химико-технологических процессов. С этой точки зрения, наиболее удобно относить печи к тому или иному типу по принципу устройства и работы. Такая классификация приведена в табл. 4, причем она не охватывает всех существующих конструкций печей (например, циклонные печи, ядерные реакторы и т. п.).

Т а б л и ц а 4

Классификация промышленных печей по принципу их устройства и работы

Тип печи	Название печи	Происходящий процесс (примеры)
1. Шахтные	Доменная Вагранка Печи цветной металлургии Известковая Печи полукоксования с внутренним обогревом Газогенераторы	Выплавка чугуна Плавка чугуна Плавка медных, свинцовых и никелевых руд Разложение (диссоциация) карбонатов Полукоксование угля и торфа Газификация твердого топлива
2. Полочные	Механическая	Обжиг колчедана, сернистых руд, концентратов и солей
3. С распылением твердого материала	Печи пылевидного обжига Сушила	Обжиг колчедана, концентратов и руд цветных металлов Сушка материалов
4. Кипящего (взвешенного) слоя	Обжиговые Полукоксования Регенераторы Сушила Газогенераторы Печи крекинга	Обжиг колчедана и руд цветных металлов Обжиг алунита в производстве глинозема Полукоксование угля, торфа и сланца Выжигание углеродистых веществ с поверхности катализатора Сушка зернистых материалов Газификация и пиролиз Разложение гудрона и тяжелых нефтяных остатков в слое инертного зернистого теплоносителя

Тип печи	Название печи	Происходящий процесс (примеры)
5. Барабанные, вращающиеся	Цементные	Образование минералов цементного клинкера
	Спекания	Образование алюминатов и силикатов в производстве глинозема и силикатных материалов
	Ферритные	Образование феррита натрия
	Кальцинации	Обезвоживание гидроокиси алюминия, разложение бикарбоната натрия и т. п.
	Обжиговые	Обжиг колчедана, глины, магнетита, доломита и т. п.
	Печи для производства сульфидов натрия и бария	Восстановление сульфатов
	Печи для производства термофосфатов	Разложение, спекание, плавление фосфатов с добавками
	Сушила	Сушка руд, минералов, солей и других веществ
6. Туннельные (канальные)	Обжиговые	Обжиг огнеупоров, керамических изделий и др.
	Пиролиза	Полукоксование сланца, пиролиз древесины и т. п.
	Цианамидные	Азотирование карбида кальция
	Плавильные	Плавка серной руды
7. Камерные	Сушила	Сушка керамических изделий
	Печи для обжига керамических изделий	Обжиг керамики и огнеупоров
	Печи для обжига стеклянных изделий	Обжиг стекла
	Кольцевые	Обжиг кирпича и других керамических изделий
	Муфели	Получение HCl и сульфата натрия, передел желтого фосфора в красный и т. п.
	Реторты	Разложение магнезиальных солей, полукоксование, углежжение и сухая перегонка дерева и т. п.
	Камеры сгорания и горелки	Сжигание фосфора в производстве фосфорной кислоты, хлорирование метана, термоокислительный пиролиз метана, синтез хлористого водорода и т. п.
	Печи коксования и полукоксования	Коксование и полукоксование твердого топлива
	Сушила	Сушка керамики и огнеупоров, солей и других веществ

Тип печи	Название печи	Происходящий процесс (примеры)
8. Ваннны	Отражательные	Выплавка стали мартеновским способом, выплавка и переплавка цветных металлов, варка стекла, сжигание серы и т. п.
	Конверторы	Выплавка и переплавка стали, цветных металлов и т. п.
	Тигельные	Переплавка чугуна и термическая обработка цветных металлов
	Горшковые Печи для рафинирования	Плавка стекла, едкого натра Очистка цветных металлов
9. Трубчатые	Пиролиза	Перегонка нефти и нефтепродуктов, крекинг нефти, перегонка каменноугольной смолы, получение уксусного ангидрида, пиролиз углеводородов и т. п.
10. Электрические	Дуговые косвенного нагрева (с открытой дугой)	Плавка и рафинирование цветных металлов и сплавов
	Дуговые прямого нагрева (с закрытой дугой)	Выплавка качественной стали, получение ферросплавов, электрокрекинг метана и других углеводородов
	Сопротивления косвенного нагрева	Азотирование карбида кальция, получение карбида кремния и кварцевого стекла
	Сопротивления прямого нагрева	Получение искусственного графита, сероуглерода, цианидов
	Комбинированные	Получение карбидов, возгонка фосфора, извлечение металлов из руд и концентратов, электролиз расплавов: окиси алюминия, поваренной соли, едкого натра, карналлита, получение электрокорунда и плавящихся огнеупоров
	Индукционные	Переплавка металлов и сплавов, варка кварцевого стекла

С точки зрения технологии особенно важно проследить приемы, обеспечивающие перемешивание реагентов в печи и увеличение поверхности их соприкосновения. В первых четырех типах печей, описанных ниже, а именно: шахтных, полочных, с распылением твердого материала и печах кипящего слоя — применяются основные методы перемешивания в системе газ — твердое (см. главу IV).

Шахтные печи — это топливные печи прямого нагрева, с выделением тепла в самом нагреваемом материале за счет окисления твердого топлива (кокса), входящего в состав шихты. Рабочее пространство шахтных печей вытянуто вдоль вертикальной оси и образует шахту круглого или прямоугольного сечения. Шахта заполнена кусковым обжигаемым материалом (шихтой), образующим высокий фильтрующий слой. Твердый материал медленно движется вниз противотоком дутью — газам, реагирующим с твердым материалом на поверхности и в порах кусков.

Иногда шахтные печи обогревают газообразным топливом (природный газ), устанавливая горелки по периферии и в центре печи.

Шахтные печи широко распространены в промышленности и применяются для выплавки чугуна, обжига известняка, сульфидных руд, газификации твердого топлива и т. п. Они отличаются большими размерами и высокой мощностью (например, до 5000 т в сутки чугуна при интенсивности до 2 т в сутки на 1 м³ объема печи), сравнительной простотой устройства и обслуживания. Их работа непрерывна, полностью механизирована и в значительной степени автоматизирована. Интенсификация тепло- и массообмена в шахтных печах достигается применением противотока реагентов (обжигаемого материала и газов), высокой скоростью дутья (газового потока), обогащением дутья кислородом. Твердые материалы для интенсификации процесса обогащают флотацией, гравиметрическими и другими способами (см. главу II).

В печах других типов интенсификация процессов обеспечивается также увеличением поверхности соприкосновения путем измельчения твердых материалов. В шахтной печи сильное измельчение недопустимо, так как при мелкозернистом материале фильтрующий слой большой высоты создает громадное гидравлическое сопротивление; кроме того, нарушается равномерность распределения газа по сечению печи. Величина кусков обжигаемого материала в шахтных печах должна быть не менее 20 мм. Поверхность контакта фаз увеличивают применением пористого, твердого материала.

Технологический расчет шахтных печей обычно сводится к определению расходных коэффициентов по сырью и топливу по данным материального и теплового балансов и к нахождению основных размеров печи. Реакционный объем некоторых видов шахтных печей v можно определить как сумму объемов шихты по зонам подогрева, обжига и охлаждения, зная время пребывания шихты в каждой из зон. Так, для шахтной печи обжига известняка (или мела):

$$v = \left(\frac{G_m}{\rho_m} + \frac{G_T}{\rho_T} \right) \tau_{\Pi} + \left(\frac{G_m}{\rho_m} \frac{1+S}{2} + \frac{G_T}{2\rho_T} \right) \tau_{\text{об}} + \frac{G_m}{\rho_m} S \tau_{\text{ох}}, \quad (\text{VII}, 11)$$

где G_m — расход обжигаемого материала (известняка), кг/ч; ρ_m — насыпная плотность известняка, кг/м³; ρ_T — насыпная плотность топлива (кокса), кг/м³; G_T — расход топлива, кг/ч; S — коэффициент

усадки шихты при обжиге; τ_n , $\tau_{об}$, $\tau_{ох}$ — время пребывания шихты в зонах подогрева, обжига и охлаждения, ч.

Время пребывания шихты в каждой из зон печи определяется по интенсивности теплопередачи от газа к обжигаемому материалу. Так, например, для нагрева обжигаемого материала в зоне подогрева от начальной температуры t_n до конечной температуры t_k (до которой следует подогреть материал в этой зоне) требуется время (в часах):

$$\tau_n = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \rho c (t_k - t_n)}{k_T F \Delta t 3600 \cdot 10^{-3}}, \quad (\text{VII}, 12)$$

где r — средний радиус куска известняка, м; F — средняя поверхность куска известняка, m^2 ; ρ — плотность нагреваемого материала (известняка), kg/m^3 ; c — теплоемкость нагреваемого материала, $kJ/kg \cdot \text{град}$; k_T — коэффициент теплопередачи, $W/m^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$; Δt — средняя разность температур теплоносителя (газа) и нагреваемого материала, град .

Современные доменные печи имеют полезный объем до $2700 m^3$ и состоят из следующих основных частей; засыпной аппарат, колошник, шахта, распар, заплечики, горн, фурмы и лещадь (рис. 62). При помощи засыпного аппарата в колошник каждые 5—10 мин загружают шихту. Из колошника непрерывно отводят выделяющиеся доменные газы. Исходные материалы, двигаясь вниз по шахте, имеющей вид усеченного конуса, подогреваются, после чего происходят процессы восстановления железа. В горн через фурмы вдувают горячий воздух для горения топлива, в результате этого в районе фурм (верхняя часть горна) температура достигает $1600—1800^\circ C$ и более. Для интенсификации процесса на ряде заводов в дутье добавляют кислород и природный газ. Восстановленное в области распара ($900^\circ C$) и заплечиков (свыше $1000^\circ C$) металлическое железо, проходя зону высоких температур, плавится, насыщается углеродом и стекает в горн в виде чугуна. Жидкий чугун и шлак периодически выпускаются через чугунную и шлаковую летки (узкие каналы, заделанные огнеупорной массой или металлической пробкой). Заделку и пробивание чугунной летки выполняют пневматические или электрические машины с дистанционным управлением. Стальной кожух доменной печи внутри футеруется огнеупорным шамотным кирпичом. Кроме того, для уменьшения выгорания футеровка охлаждается специальными холодильниками, которые расположены внутри нее.

Полочные механические печи относятся к печам прямого нагрева, с выделением тепла в обжигаемом материале в результате экзотермических реакций. В печах этого типа перемешивание реагентов, развитие и обновление поверхности взаимодействия измельченного твердого материала и газа производится при помощи механических мешалок, перегревающих и передвигающих твердый материал на полках (сводах) печи.

Поверхность соприкосновения твердого материала с газом в полочных печах условно принимается равной площади всех полок:

$$F = \frac{\pi L}{4} D_{\text{вн}}^2 n, \quad (\text{VII}, 13)$$

где $D_{\text{вн}}$ — внутренний диаметр печи; n — число сводов.

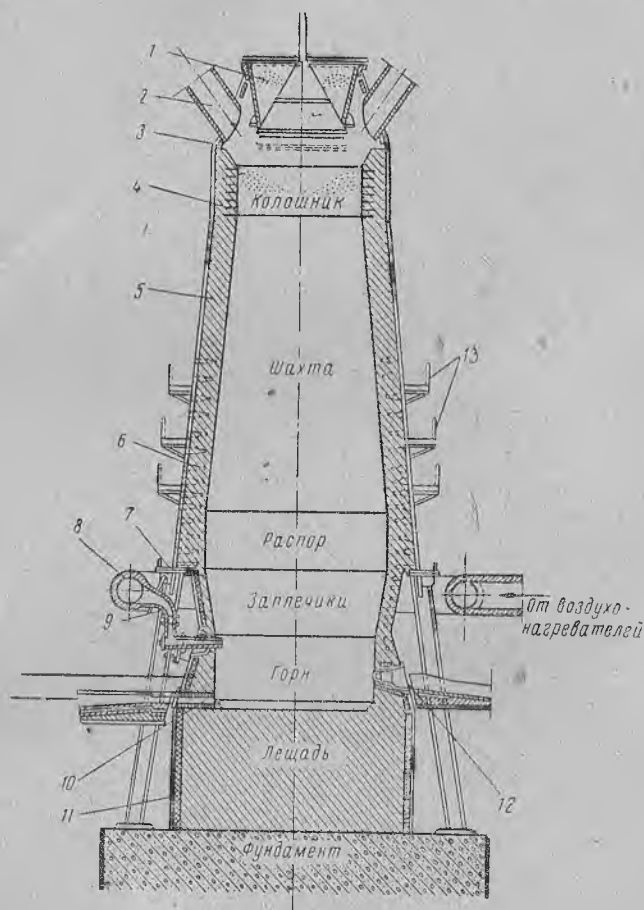


Рис. 62. Доменная печь:

1 — засыпной аппарат; 2 — газоотводы; 3 — стальной кожух; 4 — футеровка; 5 — холодильники; 6 — опорное кольцо; 7 — кольцевой воздухопровод; 8 — фурменный рукав; 9 — летка для чугуна; 10 — кожух лещади; 11 — летка для шлака; 12 — кольцевые площадки

Механические полочные печи применяются для обжига колчедана и других сульфидных руд в цветной металлургии, сернокислотной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти печи име-

ют наиболее сложную конструкцию по сравнению с другими типами печей и отличаются малой интенсивностью (около $0,2 \text{ т/м}^3$ в сутки обжигаемого материала). Поэтому несмотря на устойчивость в работе, данные печи заменяют печами других типов. Как пример механических полочных печей рассмотрим печь ВХЗ (конструкция

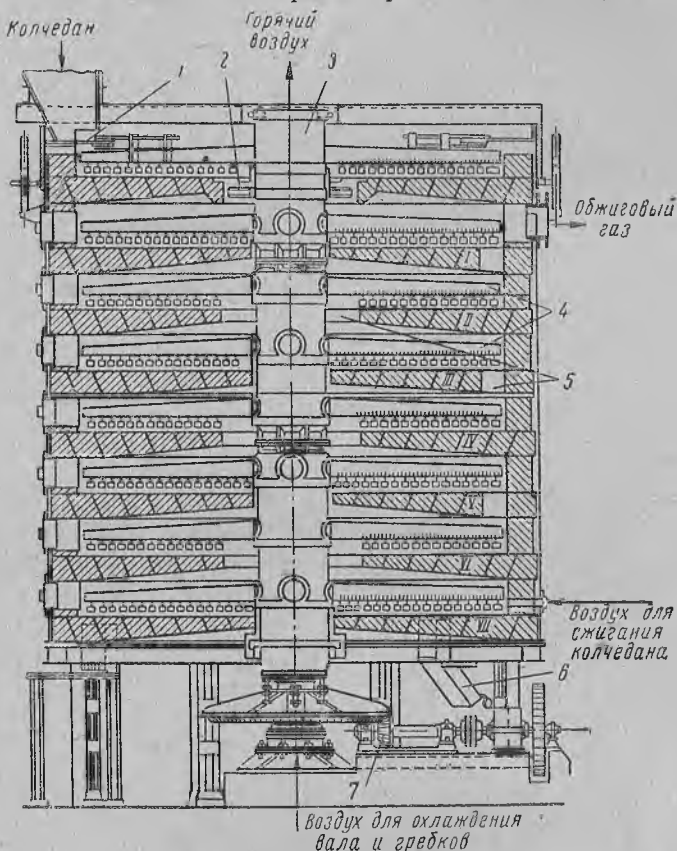


Рис. 63. Механическая полочная печь ВХЗ:

I—VII — рабочие своды: 1 — питатель; 2 — питательная тарелка; 3 — вал печи; 4 — гребки; 5 — отверстия в сводах; 6 — устройство для выгрузки огарка; 7 — приводной механизм для вращения вала с гребками

Воскресенского химического завода) для обжига колчедана (рис. 63). Она состоит из стального цилиндра, футерованного огнеупорным шамотным кирпичом, и расположенных один над другим восьми сводов (подов) из огнеупорного кирпича, сообщающихся между собой при помощи отверстий. Последние у нечетных сводов расположены на периферии, а у четных — около вала. Верхний свод служит для подсушки поступающего из бункера колчедана. Последу-

ющие семь сводов служат для обжига колчедана; они называются рабочими и нумеруются сверху вниз, т. е. по ходу колчедана I—VII. В центре печи проходит вертикальный полый вал с гребками (перегребателями), на которые под углом 45 и 135° насажены лопатки (зубья) таким образом, что колчедан передвигается спирально по своду: на нечетных от центра к периферии и на четных — от периферии к центру, переходя последовательно с верхнего свода на нижний через соответствующие отверстия. Огарок выгружается с последнего свода. Полые гребки, как и вал, охлаждаются воздухом, подаваемым в нижнюю часть вала.

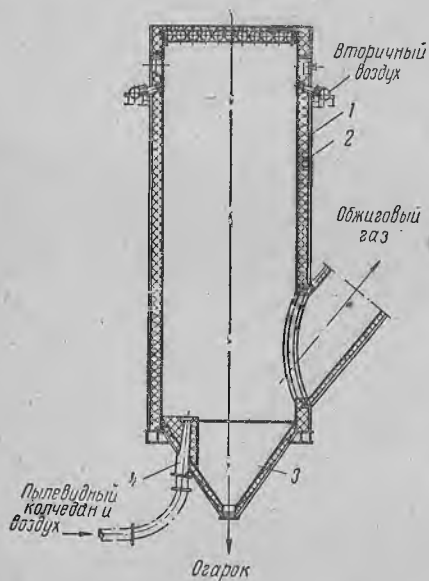


Рис. 64. Печь пылевидного обжига колчедана:

1 — кожух печи; 2 — футеровка; 3 — бункер; 4 — форсунка

Воздух, требуемый для обжига, проходит противотоком обжигаемому материалу, т. е. поступает в нижнюю часть печи, нагревается, охлаждая огарок, при обжиге колчедана обогащается сернистым газом (а на верхних сводах и водяными парами) и поступает в верхнюю часть печи навстречу колчедану. Газовая смесь, называемая обжиговым газом, выводится из печи через газоход, находящийся под сушильным сводом. Наиболее высокая температура в печи (850—900° С) наблюдается обычно на III рабочем своде.

Печь пылевидного обжига (рис. 64) работает по принципу распыления тонкоизмельченного обжигаемого материала в потоке воздуха, т. е. при прямом направлении дви-

жения реагентов. Это печь прямого нагрева, обогреваемая теплом экзотермических реакций, происходящих при обжиге. Поверхность соприкосновения газа с обжигаемым материалом равна поверхности тонко измельченных частиц, т. е. она намного больше по сравнению с рассмотренными типами печей. Печь представляет собой стальной цилиндр, футерованный шамотным кирпичом и снабженный форсункой (соплом) для распыления материала, штуцерами для ввода и вывода газа (воздуха) и твердого остатка. Такие печи применяются, например, для обжига колчедана в производстве серной кислоты. Сухой флотационный колчедан с первичным воздухом вдувается через форсунку (обычно расположенную в нижней части) внутрь раскаленной печи. Под напором струи воздуха пылевидный

колчедан поднимается в верхнюю часть печи, где смешивается с вторичным воздухом, вдуваемым в печь для улучшения процесса обжига, который длится несколько секунд (во время полета пылинок). Образовавшийся огарок (твердый остаток) падает на конусоидное дно печи, откуда и удаляется.

Газ с температурой 1000°C выводится из бокового штуцера в паровой котел-утилизатор, а затем на очистку от пыли.

Большая реакционная способность пылевидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, позволила достичь большой интенсивности работы этих простых по устройству печей.

Однако для печей пылевидного обжига требуется сухой, тонкодисперсный и монодисперсный обжигаемый материал. Велик унос материала с потоком газа и работа печи недостаточно устойчива. Поэтому печи пылевидного обжига пока не получили широкого распространения.

Печь кипящего (взвешенного) слоя (КС) схематично представлена на рис. 65. В горизонтальном сечении печь может иметь любую геометрическую форму. Частицы тонко измельченного обжигаемого материала (размером $0,01\text{--}0,5\text{ мм}$ в поперечнике) подаются непрерывно на решетку, под которую поступает воздух со скоростью, обеспечивающей переход частиц во взвешенное состояние, но недостаточной для уноса материала из печи. Находясь в непрерывном пульсационном движении, частицы одновременно двигаются (текут) по решетке печи и при этом происходит их интенсивный обжиг. Высота кипящего слоя определяется расстоянием от решетки до отверстия для выхода огарка, но может регулироваться и скоростью вывода огарка через отверстие в поде печи.

Печь КС работает в интервале скоростей $\Delta\omega_r$, определяемом полидисперсностью обжигаемого материала, т. е. начиная со скорости, при которой взвешиваются наиболее крупные частицы и кончая скоростью, при которой уносятся из печи наиболее мелкие.

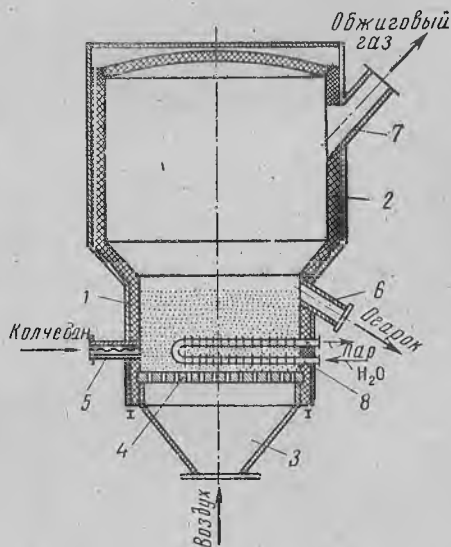


Рис. 65. Печь для обжига колчедана в кипящем (взвешенном) слое:

1 — камера горения; 2 — верхняя расширенная часть печи; 3 — бункер; 4 — решетка; 5 — шнек для подачи колчедана; 6 — патрубок для выхода огарка; 7 — газозвод для отвода обжигового газа; 8 — холодильник (секция) парового котла

При монодисперсном материале рабочий интервал скоростей больше, унос меньше и работа печи устойчивее.

Критическая скорость псевдоожижения $w_{н.в.}$, т. е. скорость воздуха, при которой частицы обжигаемого материала переходят во взвешенное состояние, определяется по величине истинной скорости взвешивания $w_{н.в.}$. Эта величина отвечает скорости воздуха в свободном объеме взвешенного слоя, т. е. в пространстве между зернами. Для ламинарного режима, т. е. при $Re \leq 17$ и $Ar \leq 1,7 \cdot 10^4$,

$$Re = 1,1 \cdot 10^{-2} Ar, \quad (VII, 14)$$

где $Re = \frac{w_{н.в.} d}{\nu}$; $Ar = \frac{g d^3 \rho_r}{\nu^2 \rho_g}$; d — средний размер частиц, м; ρ_r и ρ_g — плотность газа и твердых частиц, кг/м³; ν — кинематический коэффициент вязкости, м²/сек; g — ускорение силы тяжести, равное 9,81 м/сек².

Для флотационного колчедана можно принять $d_{ср} = 0,07$ мм. Зерна такого размера взвешиваются при ламинарном режиме, следовательно, пользуясь формулой (VII, 14), можно вычислить $w_{н.в.}$. При решении (VII, 14) относительно $w_{н.в.}$ получим

$$w_{н.в.} = \frac{\rho_r d^2}{10^2 \rho_g \nu}. \quad (VII, 15)$$

Фиктивная скорость взвешивания $w_{н.}$, т. е. скорость начала взвешивания частиц, рассчитанная на полное сечение печи, определяется по формуле

$$w_{н.} = \epsilon_0 w_{н.в.}, \quad (VII, 16)$$

где ϵ_0 — порозность неподвижного слоя, т. е. его объемная доля, не занятая частицами. Для флотационного колчедана можно принять $\epsilon_0 = 0,4$.

Рабочую скорость газа при полидисперсном материале выбирают так, чтобы она была больше скорости взвешивания наиболее крупных частиц. При этом часть наиболее мелких частиц может уноситься с потоком газа, что происходит в печах кипящего слоя.

В печах КС поверхность обжигаемых твердых частиц (эквивалентная поверхности контакта фаз) максимальна и полностью омывается газом, велика турбулентность двухфазной среды и минимальны диффузионные сопротивления, что ведет к повышению коэффициентов массо- и теплопередачи. Благодаря перекрестному направлению движения реагентов в этих печах обеспечивается высокая движущая сила и наибольшая полнота процесса, т. е. максимален к. п. д. Время контакта составляет в печах КС несколько секунд, тогда как в механических полочных печах оно измеряется часами. Печи КС работают с высокой интенсивностью — в 10 раз интенсивнее, чем механические полочные, и в 1,5—2 раза интенсивнее, чем печи пылевидного обжига, поскольку в печах КС количество обжигаемых частиц в реакционном объеме больше.

Тепло реакции горения используется для выработки пара. Поэтому в зоне кипящего слоя размещают теплообменники для подогрева воды или секции труб парового котла.

Недостатком печей КС является высокая запыленность печного газа (до 200 г/м^3). Печи КС широко внедряются в промышленность и применяются в настоящее время для обжига сульфидных руд цветных металлов, обжига колчедана, сжигания и газификации твердого топлива, обжига известняка.

Барабанная вращающаяся печь представляет собой стальной, футерованный огнеупорным кирпичом барабан, установленный на опорных роликах под небольшим уклоном к горизонтالي ($3-4^\circ$). Барабан вращается вокруг своей оси со скоростью $0,5-2 \text{ об/мин}$ при помощи венцовой шестерни, насаженной на печь, и привода от электромотора. Применяют барабанные печи с противотоком, параллельным током и комбинированным движением исходного материала и топочных газов. Развитие реакционной поверхности и перемешивание твердых и газообразных реагентов достигается в этих печах вращением печи; вследствие этого происходит пересыпание твердого материала в потоке газа, движущегося вдоль печи. В загрузочную часть (головку) печи подаются исходные материалы в виде жидкой пульпы или сухой сырьевой смеси. Со стороны разгрузочной части (головки) печи через форсунки подается пылевидное, жидкое или газообразное топливо.

Скорость движения материала во вращающихся печах можно определить по уравнению

$$\omega_m = B 2 \pi r n \left(\frac{\beta + z \cos \alpha}{\sin \alpha} \right), \quad (\text{VII}, 17)$$

где ω_m — средняя скорость движения материала в печи, м/мин ; B — коэффициент (для печей кальцинации гидроокиси алюминия $B = 2,6$); r — радиус барабана печи, м ; n — число оборотов барабана, об/мин ; β — угол наклона барабана к горизонту, град ; z — угол наклона поверхности материала к оси печи; α — угол естественного откоса материала, град .

Барабанные печи — топливные, прямого нагрева, обогреваемые главным образом непосредственным соприкосновением обжигаемого материала с источником тепла — факелом и раскаленными топочными газами. Благодаря высокой разности температур факела и обрабатываемого материала, а также противотоку (чаще всего применяемому) в этих печах обеспечивается большая движущая сила теплопередачи.

Барабанные вращающиеся печи отличаются большими размерами (длина до 200 , диаметр до 5 м), высокой производительностью, простотой в устройстве и обслуживании, устойчивостью в работе, универсальностью действия. По этим причинам барабанные печи получили широкое распространение и являются типовыми печами и сушилами, применяемыми в самых разнообразных производствах:

цемента и других силикатных материалов, глинозема, соды, щелочей, солей и многих других. Так как барабанные печи надежны и удобны в применении, то в настоящее время они больше распространены, чем печи КС, хотя последние обладают более высокой интенсивностью.

Вращающиеся печи для производства цементного клинкера (рис. 66) имеют производительность до 75 *т/ч*. Исходная шихта загружается непрерывно в верхнюю часть печи и вследствие ее медленного вращения (1—1,5 *об/мин*) и наклона постепенно передвигается к нижнему концу, где выгружается спекшийся материал (клинкер). Необходимое тепло обеспечивается сжиганием газообразного, жидкого или пылевидного топлива, которое подается во внутреннее

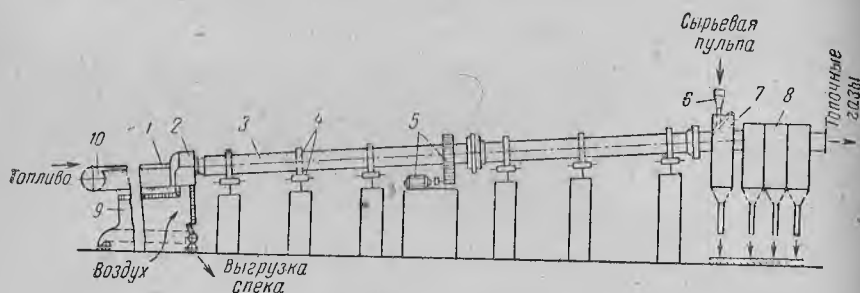


Рис. 66. Барабанная вращающаяся печь:

1 — горелка; 2 — головка печи; 3 — барабан; 4 — бандаж и опорные ролики; 5 — привод печи; 6 — питатель; 7 — пылесадительная камера; 8 — электрофильтр; 9 — колосниковый холодильник спека; 10 — вентилятор для подачи топлива

пространство печи с нижнего ее конца. Таким образом, топочные газы движутся противотоком сырьевой смеси, которая, постепенно нагреваясь, проходит зоны сушки, подогрева, кальцинации (900—1200° С), спекания (1300—1450° С) и охлаждения. Примерное распределение температур по длине вращающейся цементной печи показано на рис. 67.

Туннельные (канальные) печи представляют собой канал длиной до 200 м, выложенный из огнеупорного кирпича или металлический, футерованный огнеупорным кирпичом. Внутри канала по рельсам движутся вплотную примыкающие друг к другу вагонетки с обжигаемым материалом или изделиями навстречу потоку воздуха или газа, взаимодействующего с твердым материалом. Для наиболее полного использования тепла вагонетки занимают максимальную площадь сечения туннеля. Туннельные печи — топливные, прямого нагрева, причем тепло передается горячими газами, движущимися противотоком нагреваемому материалу.

Канал печи разделяется на зоны подогрева, обжига и охлаждения материала. В зоне обжига при помощи форсунок сжигается газообразное, жидкое или твердое топливо и топочные газы пере-

даются в зону обжига. В туннельных печах возможна наиболее тонкая регулировка температурного режима обжига во времени, их работу легко полностью автоматизировать. Печи работают непрерывно, обладают высокой мощностью (200 *t* в сутки и более), просты в обслуживании, надежны в эксплуатации. Туннельные печи применяют для обжига огнеупоров и других керамических изделий, для полукоксования сланца, сухой перегонки дерева, выплавки серы из руд и т. п.

Туннельные печи непрерывного действия для обжига керамических изделий (рис. 68) имеют канал длиной до 165 м и более, внутри которого по рельсам движутся плотно сомкнутые

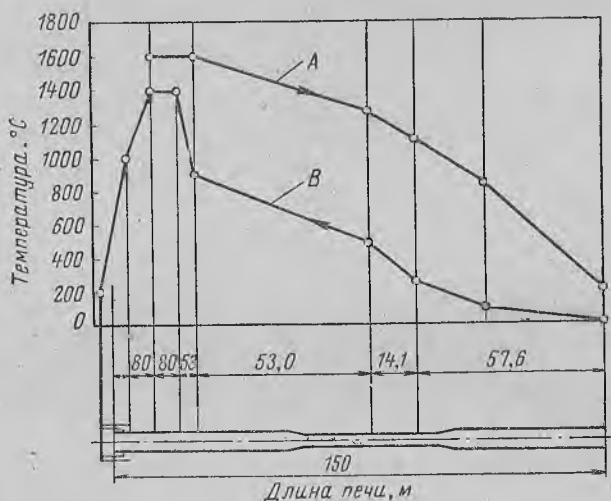


Рис. 67. Распределение температур по длине вращающейся цементной печи:

А — температура газов; В — температура материала

друг с другом вагонетки с нагруженными на них изделиями. Вагонетки выложены огнеупорным кирпичом и по бокам снабжены железными щитами, которые при движении вагонеток передвигаются по слою песка, входя в него на 100—150 мм. Этим самым разобщается полость печи от подвагонеточного канала с рельсами. Таким образом песочный затвор предупреждает проникновение раскаленных газов под вагонетки. Все это позволяет предохранить нижние части вагонеток и рельсовый путь от воздействия высокой температуры. Печь имеет три зоны: подогрева, обжига и охлаждения. В зоне обжига через горелки подается газообразное топливо, которое при сжигании в смеси с воздухом дает необходимую для формования черепка керамики температуру от 1250 до 1500° С. Вагонетки с изделиями, поступая в первую зону, подогреваются отходящими из

зоны обжига топочными газами, затем во второй зоне нагреваются до заданной температуры и, наконец, остывают в последней зоне, отдавая свое тепло воздуху. Нагретый воздух подается в зону обжига для горения газообразного топлива.

Камерные печи представляют собой закрытые камеры различной формы. Они применяются в разнообразных отраслях химической промышленности и могут отличаться друг от друга по условиям работы, конструкции и способу обогрева. Различные типы камерных печей работают, например, периодически или непрерывно, возможен прямой нагрев или косвенный — через стенки камеры;

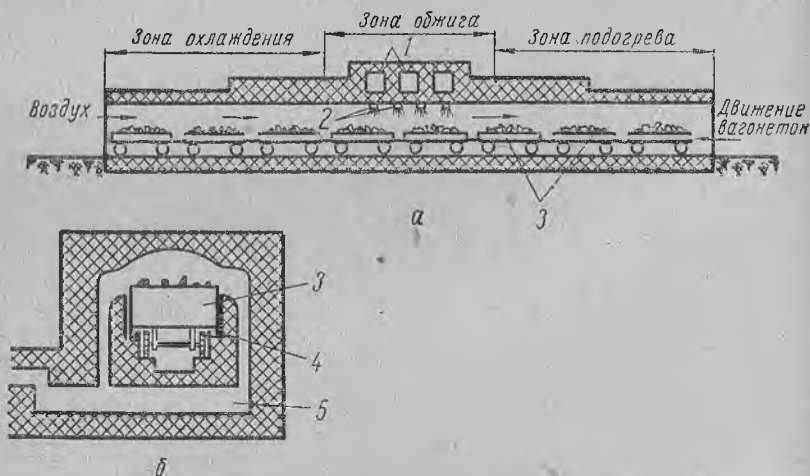


Рис. 68. Продольный (а) и поперечный (б) разрезы туннельной печи:

1 — каналы для подачи воздуха к горелкам; 2 — горелки; 3 — вагонетки с изделиями; 4 — песочный затвор; 5 — дымоход

габариты и форма различных камерных печей меняются в широких пределах. Эти печи наиболее просты по устройству и поэтому по разнообразию применения находятся на первом месте. Они применяются в крупнотоннажных производствах, например, для коксования каменных углей, которое производится в прямоугольных камерах периодического действия, обогреваемых через стенку и объединенных в батареи, включающие десятки камер.

Батареи и множество камер (многокамерные печи) применяются и в других производствах, например, при обжиге керамики. В этом случае осуществляется прямой нагрев изделий топочными газами.

Иногда камерные печи косвенного нагрева, применяемые, например, в производстве солей, называют муфелями. Для камерных печей типа горелок и камер сгорания характерны небольшие размеры, прямой нагрев и непрерывность действия. Эти камеры обогреваются теплом экзотермических реакций.

Ванными называются печи, в которых твердый материал плавится и подвергается дальнейшей термической и химической переработке в жидком состоянии. Это — топливные печи прямого нагрева, причем тепло может передаваться нагреваемому материалу как конвекцией от горения газов, так и лучеиспусканием от факела горения газообразного топлива в рабочем пространстве печи, а также от раскаленных стен и свода.

Ванные печи отличаются высокой интенсивностью массо- и теплопередачи прежде всего благодаря полному расплавлению нагреваемого материала, в результате которого резко возрастают коэффициенты массопередачи k и теплоотдачи α . Интенсивность теплопередачи в ваннных печах высока также за счет большой движущей силы процесса (высокая температура теплоносителя), быстрого движения нагретых газов и использования лучистого тепла.

Наиболее совершенным типом ванной печи служат широко применяемые в металлургии и производстве стекла отражательные (пламенные) регенеративные печи, рабочее пространство которых включает углубленный под (ванну). В отражательных печах расплав непрерывно течет вдоль ванны и максимальное количество тепла передается излучением факела и кладки печи, что значительно увеличивает коэффициент теплоотдачи α . Тепло топочных газов используется для предварительного подогрева воздуха и газообразного топлива в регенераторах.

К типу отражательных печей относятся мартеновские металлургические печи, а также стекловаренные печи большой мощности. К ваннным печам относятся конверторы черной и цветной металлургии, а также сравнительно небольшие печи периодического действия — тигельные, применяемые в металлургии для выплавки специальных сплавов, и горшковые, применяемые в стекловарении для изготовления художественного стекла.

Современные мартеновские печи (рис. 69) рассчитаны на одновременную плавку до 500 т стали. Печь состоит из свода, передних, задних и боковых стен и пода, ограничивающих рабочее (плавильное) пространство, и регенераторов. В передней стенке расположены окна для загрузки шихты, в задней стенке — отверстие для выпуска стали и в боковых стенках — отверстия для ввода газового топлива и воздуха, необходимого для горения. Эти же отверстия служат для отвода продуктов горения по каналам в регенераторы. В нижней части печи находятся регенераторы с насадкой из огнеупорного материала (см. рис. 14), которая нагревается за счет тепла газов, выходящих из рабочего пространства с температурой около 1600° С. Из регенератора после отдачи тепла газы выходят с температурой 500—600° С. Применение регенераторов позволяет не только более полно и экономично использовать топливо, но и обеспечить высокую температуру как факела (до 1800° С), так и в плавильном пространстве (до 1700° С), благодаря предварительному подогреву газообразного топлива и воздуха.

Трубчатые печи представляют собой камеры горения, в которых расположено большое количество изогнутых труб как над огневым пространством, в котором сгорает топливо, так и в потоке горячих дымовых газов. Общая длина труб, размещенных в печи, достигает 1000 м. В трубчатых печах осуществляется косвенный нагрев. Нагреваемая жидкостная или газовая смесь быстро движется по трубам противотоком топочным газам, обогревающим внешнюю поверхность труб. Трубчатые печи обладают высокой мощностью и интенсивностью, устойчивостью в работе, сравнительной простотой устройства. Интенсивная работа этих печей достигается благодаря высокой скорости потока нагреваемого вещества внутри труб (боль-

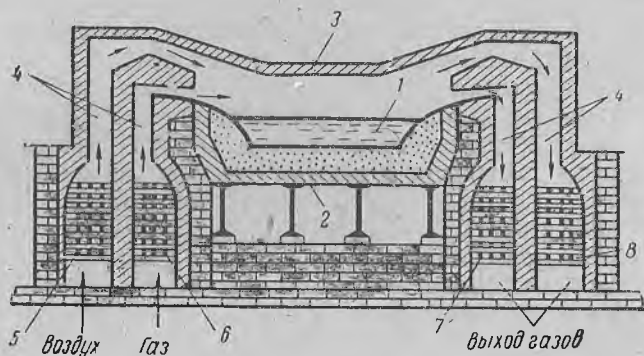


Рис. 69. Мартеновская печь:

1 — рабочее пространство; 2 — под печи; 3 — свод; 4 — каналы для подвода отопительного газа и воздуха и для отвода продуктов сгорания; 5—8 — регенераторы

шой коэффициент теплоотдачи) и развитой поверхности нагрева последних при большой разности температур Δt . Основная часть тепла передается радиацией от пламени и раскаленной футеровки печей.

Трубчатые печи широко применяются для химической переработки топлива и в органическом синтезе. В этих печах для обогрева используется газообразное или жидкое топливо. Существует много способов расположения труб, топочных устройств и схем движения перерабатываемого сырья. Так, например, в двухкамерную трубчатую печь крекинг-установки (рис. 70) нефть поступает после предварительного подогрева (или без подогрева) в конвекционную секцию, где обогревается горячими дымовыми газами, затем последовательно проходит подовые и потолочные радиантные трубы обеих огневых камер и выходит из верхней части печи, нагретая до требуемой температуры. Свод печи обеспечивает равномерный нагрев потолочных радиантных труб.

Недостаток факельных трубчатых печей — неравномерность нагрева труб в огневом пространстве печи и отсутствие возможности

регулировать и направлять тепловые потоки в этом пространстве, что приводит к местным перегревам и порче труб. В последние годы в промышленности с успехом применяют более совершенную конструкцию трубчатой печи — печь беспламенного горения с излучающими керамическими панелями. Печь беспламенного горения (рис. 71) отличается от факельной тем, что сжигание топлива производится не в рабочем пространстве печи, а в каналах-туннелях керамических панелей, из которых выполнены стены печи. Благодаря точной дозировке и хорошему смешению отопительного газа

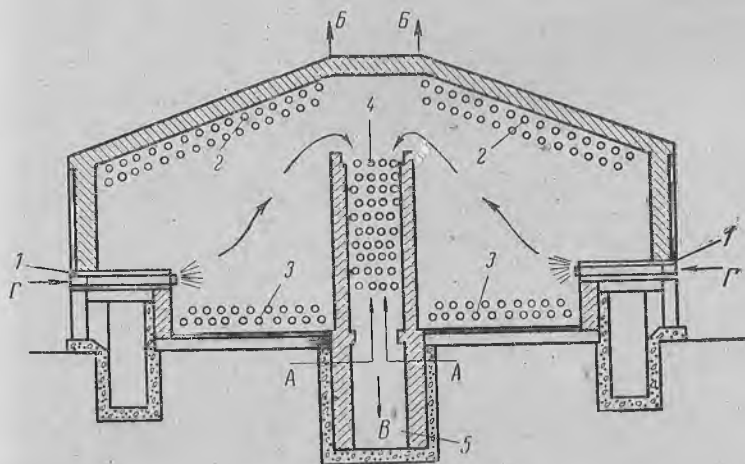


Рис. 70. Трубчатая печь:

А — ввод сырья (нефти); Б — выход продуктов; В — выход отходящих топочных газов; Г — ввод топлива; 1 — форсунки для топлива (горелки); 2 — потолочные радиантные трубы; 3 — подовые радиантные трубы; 4 — конвекционная секция; 5 — дымоход

и воздуха в распределительной камере (на рис. 71 не показана) горение происходит на участке длиной не более 60 мм и заканчивается в каналах панелей.

Керамические плиты — панели, пронизанные каналами, расположенными на расстоянии приблизительно 50 мм друг от друга, нагреваются до 1000—1200° С и равномерно излучают тепло, обогревая трубы, по которым движется нагреваемый материал.

Основными преимуществами являются: 1) возможность регулировки тепловых потоков, равномерность нагрева труб-змеевиков и устойчивость работы печи; 2) высокие производительность и к. п. д. печи за счет увеличения коэффициента теплоотдачи α_1 (к стенкам труб), большой поверхности излучения, точной дозировки горячей смеси (отсутствие большого избытка воздуха); 3) меньшие габариты печи по сравнению с факельной и легкость ее автоматизации.

Электрические печи применяются в электротермических процессах, при которых высокие температуры (до 3500° С)

создаются преобразованием электрической энергии в тепловую. В электрических печах применяют главным образом переменный электрический ток напряжением 50—130 в. Количество выделяющегося тепла рассчитывают по закону Джоуля

$$Q = I \nu \tau \cos \varphi \text{ [дж]}, \quad (\text{VII}, 18)$$

или

$$Q = 0,24 I \nu \tau \cos \varphi \text{ (кал)}, \quad (\text{VII}, 19)$$

где I — сила тока, а; τ — время, ч.

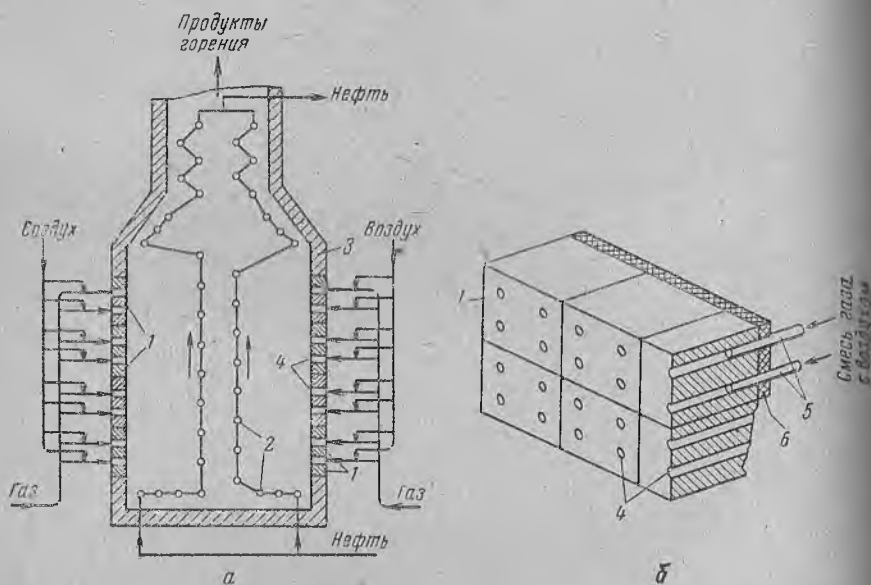


Рис. 71. Трубчатая печь беспламенного горения:

a — вертикальный разрез печи; b — излучающая панель из керамических призм; 1 — излучающая панель; 2 — трубы; 3 — корпус печи; 4 — каналы для сгорания газа; 5 — горелки; 6 — теплоизоляция

Если требуется рассчитать сопротивление применяемого проводника R или длину проводника l , используют закон Ома

$$v = IR \quad (\text{VII}, 20)$$

$$\text{и, следовательно, } Q = I^2 R \tau \cos \varphi, \quad (\text{VII}, 21)$$

$$\text{где } R = \rho \frac{l}{S}, \quad (\text{VII}, 22)$$

ρ — удельное сопротивление проводника, $\text{ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$; S — площадь его сечения, мм^2 .

Электрический нагрев по сравнению с другими видами нагрева имеет ряд преимуществ: 1) возможность получения весьма высоких

температур; 2) большую скорость нагрева; 3) возможность получения в ряде случаев более высокого теплового к. п. д. установок; 4) возможность выделения тепла в самом нагреваемом веществе (например, в печах прямого нагрева); 5) исключение загрязнений нагреваемого вещества продуктами горения топлива; 6) облегчение автоматизации производственного процесса. Благодаря указанным достоинствам электрический нагрев широко применяется в различных производствах.

Большое распространение получили электротермические процессы в металлургии для производства специальных сталей, ферросплавов, цветных и редких металлов. Помимо металлов, в электрических печах получают ряд неметаллических (химических) продуктов: карбид кальция, цианамид кальция, карбид кремния, карбид

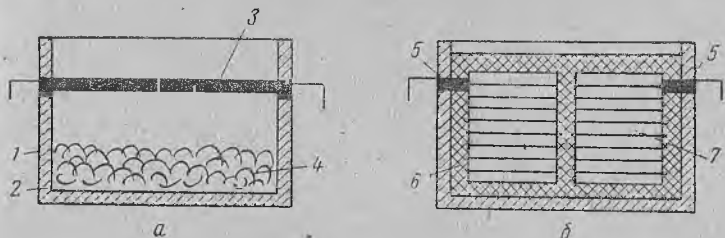


Рис. 72. Печи сопротивления:

a — печь косвенного нагрева; *b* — печь прямого нагрева; 1 — стальной кожух; 2 — огнеупорная футеровка; 3 — сопротивление (угольный стержень); 4 — нагреваемый материал; 5 — угольные стержни для токоподвода; 6 — слой кокса; 7 — обжигаемый материал (электроды)

бора, электрокорунд, фосфор, сероуглерод, озон, ацетилен (при электрокрекинге метана), кварцевое стекло, плавленые и спеченные огне- и кислотоупорные материалы, графит и т. п.

В электротермических производствах используются электрические печи различной мощности от нескольких сотен до 50 тыс. *квт*.

Все электротермические производства являются энергоемкими. Так, расход электрической энергии на производство 1 *т* составляет:

Вещество	Энергия, <i>квт-ч/т</i>
Карбид кальция (80% -ный)	2700—3200
Фосфор	13000—20000
Карбид кремния	9000—12000
Электрокорунд	1900—3200

В связи с высоким расходом энергии электротермические процессы развиваются только на базе дешевой электрической энергии.

Электрические печи разделяются на следующие группы: сопротивления, дуговые, комбинированные и индукционные.

В печах сопротивления прямого нагрева (рис. 72, *b*) проводником тока служит нагреваемый материал, обладающий

большим сопротивлением. В печах сопротивления косвенного нагрева (рис. 72, а) ток проходит по проволочному, ленточному или стержневому сопротивлениям и выделяющаяся при этом тепловая энергия передается нагреваемому материалу в результате теплопередачи.

На рис. 73 приведена схема тигельной печи сопротивления косвенного нагрева, которая применяется в металлургии для плавки цветных металлов и сплавов.

Трубчатые, тигельные, муфельные печи сопротивления косвенного нагрева и такие же сушильные устройства широко применяются

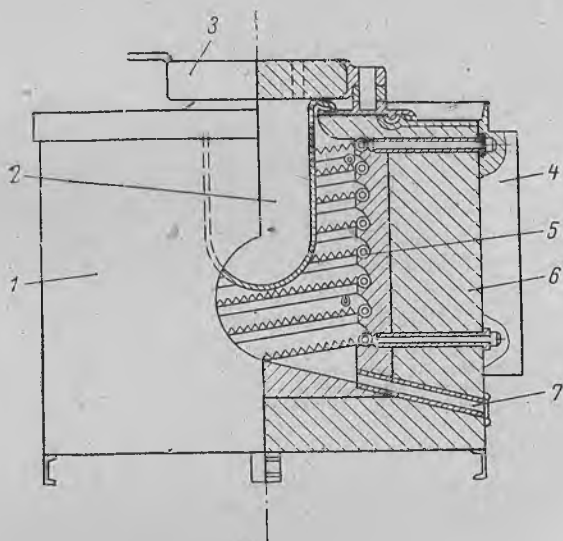


Рис. 73. Тигельная печь сопротивления:

1 — кожух печи; 2 — литой тигель; 3 — крышка печи; 4 — фасонный шамотный кирпич; 5 — нагревательный элемент; 6 — теплоизоляция; 7 — труба для аварийного слива металла

в лабораторной технике. В промышленности наибольшее распространение получили дуговые и комбинированные электрические печи, мощность которых достигает 50 000 квт.

В дуговых печах прямого нагрева электрическая дуга образуется между электродами в слое нагреваемого материала. В дуговых печах косвенного нагрева (рис. 74) дуга создается между двумя электродами и материал нагревается за счет тепла излучения дуги.

В комбинированных печах (рис. 75) нагрев материала осуществляется как за счет дуги, так и в результате прохождения электрического тока через твердый или расплавленный материал. Это трехфазные печи переменного тока, которые конструк-

тивно делят по форме сечения и соответствующему распределению электродов (рис. 76) на круглые, эллиптические и прямоугольные.

В крупных электрических печах электроды автоматически опускаются по мере сгорания и непрерывно наращиваются без

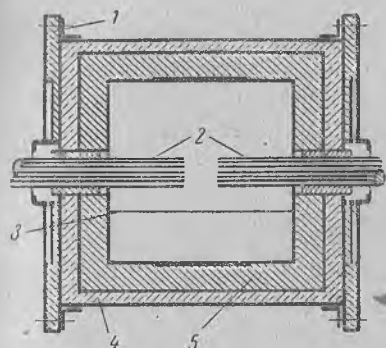


Рис. 74. Дуговая печь косвенного нагрева:

1 — кожух печи; 2 — электроды; 3 — уровень ванны металла; 4 — теплоизоляционный слой; 5 — футеровка

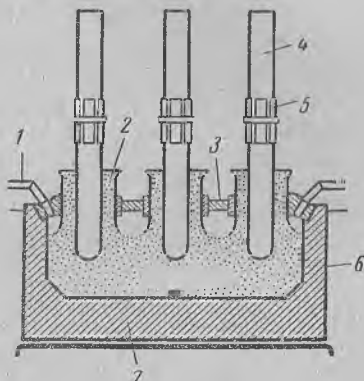


Рис. 75. Комбинированная электрическая печь:

1 — трубы для отсоса газов; 2 — отверстия для загрузки шихты; 3 — свод; 4 — электроды; 5 — электрододержатели; 6 — стальной кожух; 7 — футеровка

остановки печи. По способу наращивания различают печи с навинчивающимися электродами (рис. 77, а) и с самообжигающимися электродами (рис. 77, б).

Навинчивающиеся электроды имеют с одного торца ниппель, а с другого (верхнего) — углубление с нарезкой, в которое ввин-

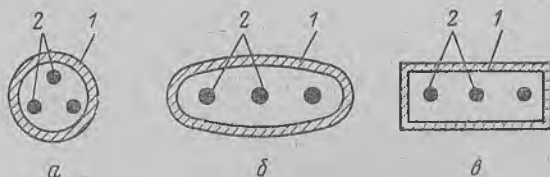


Рис. 76. Схемы горизонтального сечения трехфазных печей (план):

а — круглое; б — эллиптическое; в — прямоугольное; 1 — корпус печи; 2 — электроды

чивается ниппель следующего электрода после сгорания основной части предыдущего.

Самообжигающиеся электроды (а также аноды электролизеров при электролизе расплавов) наращиваются следующим образом: в металлический кожух электрода поступает сверху необожженная пластичная электродная масса (тесто), представляющая собой

смесь антрацита, кокса, каменноугольной смолы и пека. По мере сгорания нижней части электрода электродная масса спускается вниз и постепенно спекается под действием высокой температуры, превращаясь в угольный блок.

Размеры применяемых электродов: диаметр (толщина) до 6000 мм; длина до 5000 мм.

Дуговые и комбинированные электрические печи наиболее широко применяются в крупномасштабных электротермических процессах: возгонке фосфора, производстве карбидов, а также в электро-

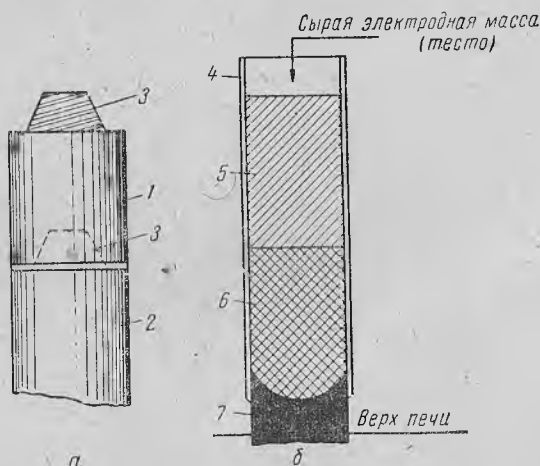
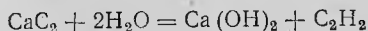


Рис. 77. Схемы непрерывного наращивания электродов:

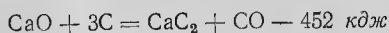
а — навинчивающийся электрод; *б* — самообжигающийся электрод; 1 — верхняя часть электрода; 2 — нижняя часть электрода; 3 — ниппель; 4 — кожух; 5 — нагретая (размягченная) электродная масса; 6 — полуспекшаяся электродная масса; 7 — спекшаяся графитированная часть электрода

металлургии. Одним из наиболее типичных электротермических процессов является получение карбида кальция.

Технический карбид кальция — порошок или спек серого цвета, содержащий (примерно) 72,5 — 81% CaC_2 . Карбид кальция — исходный материал для получения ацетилена, который образуется при взаимодействии карбида кальция с водой:



Карбид кальция получается при восстановлении окиси кальция углеродом (кокс, антрацит) по реакции



Производство карбида кальция осуществляется в непрерывно действующих электрических печах прямого нагрева. Мощные кар-

бидные печи обычно трехфазные, с прямоугольной цилиндрической или эллиптической ванной, в которой в ряд располагаются самообжигающиеся электроды. Мощность современных карбидных печей достигает 30—40 тыс. квт.

Большое распространение получили так называемые полузакрытые печи, ванна которых не полностью перекрыта сводом.

В настоящее время эксплуатируются также закрытые карбидные печи с охлаждаемым сводом. Такого типа печи строятся с медленно вращающейся ванной, что способствует рыхлению шихты,

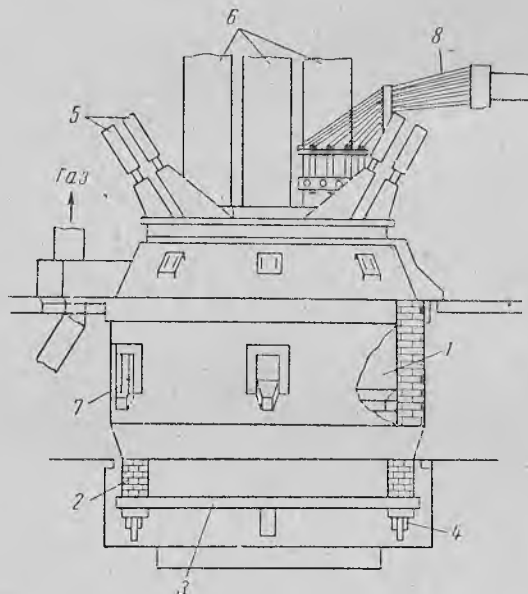


Рис. 78. Закрытая вращающаяся карбидная печь:

1 — цилиндрическая ванна; 2 — опорные колонны; 3 — вращающийся (поворотный) стол; 4 — катки; 5 — загрузочное устройство; 6 — электроды; 7 — летки для выпуска карбида; 8 — токоподвод

перемешиванию материала, находящегося в ванне, и ускорению процесса образования карбида. Применение закрытых печей позволяет полностью использовать получающиеся газы и улучшает условия работы в карбидных цехах.

Закрытая вращающаяся печь (рис. 78) состоит из цилиндрической ванны, футерованной огнеупорами и расположенной на опорных колоннах, установленных на поворотном железобетонном столе. Поворотный стол вращается вокруг центральной оси на катках, движущихся по круговому рельсу.

Загрузка шихты производится через полностью механизированное загрузочное устройство, состоящее из желобов и рукавов, рас-

положенных вокруг электродов. Расплавленный карбид кальция выпускают из леток во вращающийся барабан для гранулирования (на рис. 78 не показан). Газы, содержащие 65—70% окиси углерода, удаляются в верхней части печи (в печи поддерживается повышенное давление) в установку для очистки газов и на дальнейшее использование в органическом синтезе.

В индукционных печах нагрев электропроводного материала производится токами, индуктированными в самом нагре-

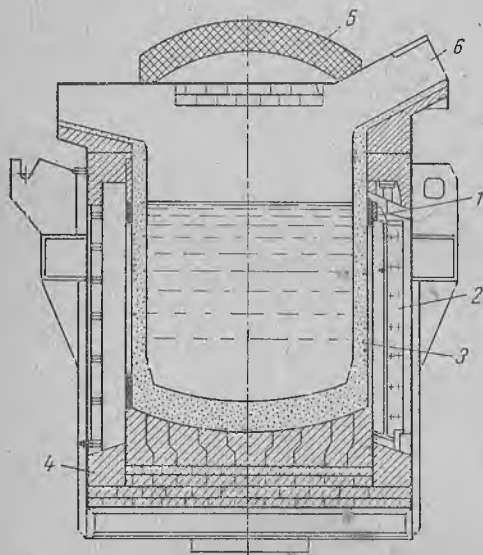


Рис. 79. Индукционная бессердечниковая печь (для плавки стали):

1 — индуктор, охлаждаемый водой; 2 — магнитный экран; 3 — тигель печи; 4 — каркас; 5 — свод печи; 6 — сливной желоб

ваемом объекте, либо теплопередачей от нагревателя, в котором возбуждаются индуктированные токи. Индукционные печи используются в металлургии для выплавки и переплавки металлов. Применяются индукционные печи с железным сердечником, который охватывается нагреваемым материалом и без сердечника. Индукционная печь без сердечника (рис. 79) представляет собой катушку (индуктор), внутри которой находится металл (шихта) в тигле. Через индуктор пропускается переменный ток, создающий переменное магнитное поле, возбуждающее в металлической шихте вихревые токи, в результате чего выделяется тепло.

Проектирование высокотемпературных процессов и моделирование печей основано на принципах, изложенных в главе IV. В технологическом расчете высокотемпературных процессов важное значение имеет тепловой баланс, при составлении которого применяются формулы (IV, 81) — (IV, 83) и (IV, 85) — (IV, 92). При составлении теплового баланса электрических печей, предназначенных для проведения эндотермических процессов (производства карбидов металлов, возгонка фосфора и т. п.), можно учитывать в приходе лишь тепло, полученное за счет превращения электроэнергии, поскольку теплосодержание поступающих материалов составляет лишь доли процента.

В современных печах максимальная интенсификация процессов массо- и теплообмена должна сочетаться с возможно более высоким тепловым к. п. д. и наилучшим качеством продукции.

При разработке конструкции и режима современных печей используются такие приемы, как энергичное принудительное движение газов, совмещение топочного пространства с рабочим пространством печи, герметизация печей, механизация и автоматизация, обогащение дутья кислородом, тепловая обработка в вакууме, под повышенным давлением или в инертных газах. Широко применяется энерготехнологическое комбинирование, т. е. выработка в одном печном агрегате нескольких продуктов с полным использованием тепла и отходов. Примером такого комбинирования является современная механизированная доменная печь с кондиционированным дутьем, повышенным давлением в колошниковом пространстве, использованием доменного газа в качестве топлива, а шлаков для производства строительных материалов или как удобрения.

Задачей ближайшего будущего является широкое применение в химической технике температур выше 2000°C , при которых возможны принципиально новые химические реакции и прямое получение химических продуктов, которые нельзя легко получить при более низких температурах (прямой синтез NO , синтез диациана C_2N_2 из элементов и другие высокотемпературные реакции). Для этого необходимо использовать конструктивные материалы с высокой термической стойкостью: жароупорные бетоны, новые огнеупоры, тугоплавкие металлы и сплавы и т. п.

Одна из важнейших проблем современной техники — широкое применение в промышленности, в частности химической, ядерной энергии и связанное с этим использование в промышленных масштабах сверхвысоких температур.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

1. ЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗА

Катализ — наиболее эффективное и рациональное средство ускорения химических реакций. Каталитические процессы применяются в промышленности в большом масштабе, причем область их применения прогрессивно растет: около 90% новых производств освоенных за последние годы химической промышленностью, включают каталитические процессы.

Каталитические реакции подчиняются общим законам химии и термодинамики, но действие катализаторов значительно облегчает практическое осуществление ряда химических реакций. В присутствии катализаторов эти реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при более низких температурах, что экономически выгодно. Ряд промышленных процессов удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

Катализ применяется при получении важнейших неорганических продуктов основной химической промышленности: водорода, аммиака, серной и азотной кислот. Особенно велико и разнообразно применение катализа в технологии органических веществ, прежде всего в органическом синтезе — в процессах окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации и других. При помощи катализаторов получают основные полупродукты для синтеза высокополимеров: синтетического каучука (бутадиен, стирол, изобутилен), пластических масс (метанол, формальдегид, фталевый ангидрид), а также полупродукты для синтеза красителей, ядохимикатов и других химических продуктов. Непосредственное получение высокомолекулярных соединений полимеризацией и поликонденсацией мономеров также осуществляется с участием катализаторов.

На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование углеводородов. Жидкое моторное топливо из твердого (ожижение твердого топлива) получают при помощи катализаторов.

2. СУЩНОСТЬ И ВИДЫ КАТАЛИЗА

Катализом называется изменение скорости химических реакций или их возбуждение в результате воздействия веществ-катализаторов, которые, участвуя в процессе, остаются по окончании

химически неизменными. Катализаторы не связаны стехиометрическими соотношениями с реагирующими веществами.

Катализаторами могут быть различные вещества: газы, жидкости и твердые тела. По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

В особую группу следует выделить микрогетерогенные и ферментативные каталитические процессы.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе — газе или растворе. При гетерогенном катализе реагент и катализатор находятся в разных фазах.

Микрогетерогенный катализ происходит в жидкой фазе с участием коллоидных частиц металлов в качестве катализаторов. При ферментативном катализе, который происходит в растительных и животных клетках, катализаторами служат также коллоидно-растворенные белковые частицы — ферменты, ускоряющие сложные органические процессы живой природы. Если в присутствии катализатора реакции ускоряются, то это явление называют положительным катализом и это понятие часто отождествляется с общим понятием «катализ».

Существуют и применяются вещества, замедляющие, тормозящие химические реакции — антикатализаторы и ингибиторы. Это явление иногда называют отрицательным катализом. В промышленной практике положительный катализ имеет несравнимо большее значение, чем отрицательный.

Сущность положительного катализа одинакова для всех его видов: гомогенного, гетерогенного, ферментативного. Каждый из этих видов имеет свои отличительные особенности. В общем случае ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих химические реакции: температуры, давления, радиационного воздействия, действия света и т. п. Повышение температуры, например, ускоряет реакцию путем увеличения энергетического уровня реагирующих молекул, активации их за счет вводимого извне тепла. Поскольку при этом изменяется запас внутренней энергии системы, то повышение температуры смещает положение равновесия, что для экзотермических реакций понижает равновесный выход продукта и ограничивает применение температуры выше оптимальной.

При внесении катализаторов энергетический уровень реагирующих молекул не меняется. Действие катализатора не смещает равновесия реакции, а лишь ускоряет достижение равновесия при данной температуре. В присутствии катализатора в равной мере увеличиваются константы скоростей прямой и обратной реакций и поэтому положение равновесия не меняется. Поскольку катализатор не влияет на равновесие, то катализ является мягким приемом интенсификации химических реакций, не имеющим ограниче-

ний, характерных, например, для применения высоких температур или давлений.

Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора (инициатора).

В первом случае реакция протекает через ряд элементарных стадий, которые требуют в совокупности меньшей энергии активации, чем прямая реакция без катализатора.

Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации E и вследствие экспоненциальной зависимости

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{VIII}, 1)$$

скорость реакции значительно возрастает даже при небольшом снижении энергии активации.

Рассмотрим энергетическую картину реакционной системы, например, для бимолекулярной реакции

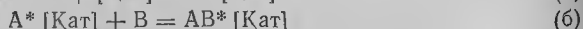


проходящей в отсутствие катализатора по схеме



через образование активного комплекса AB^* .

В присутствии катализатора реакция идет по другому пути, через несколько элементарных стадий



На рис. 80 показано изменение энергии реагирующей системы без катализатора и при участии катализатора для данной реакции. Если E — энергия активации некаталитической реакции, E_k — энергия активации каталитической реакции (по лимитирующему этапу), e_1 и e_2 — энергии активаций промежуточных стадий (а) и (б), то при $E_k < E$ катализ положительный.

Ускоряющее действие катализатора измеряется его активностью A , которая определяется соотношением констант скоростей реакции с катализатором k_k и без катализатора k

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{e^{-\frac{E_k}{RT}}}{e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (\text{VIII}, 2)$$

где ΔE — снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической

$$\Delta E = E - E_k. \quad (\text{VIII}, 3)$$

Применение катализатора может вызвать значительное понижение энергии активации ΔE , что приведет к колоссальному увеличению скорости реакции. Если, например, $\Delta E = 10^4$ кал/моль, то при $T = 600^\circ \text{K}$ скорость каталитической реакции выше скорости некаталитической в

$$A = e^{\frac{10000}{2 \cdot 600}} \cong 4 \cdot 10^3 \text{ раз.}$$

Снижение энергии активации не является единственной причиной резкого повышения скорости каталитических реакций по сравнению с некаталитическими. Известны примеры, когда различные

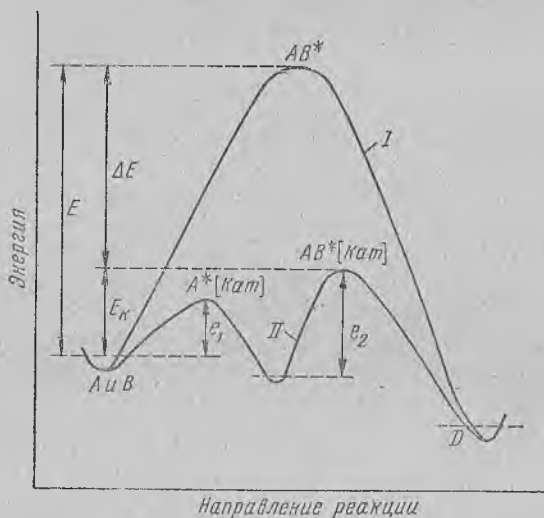


Рис. 80. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (I) и каталитической реакции (II)

катализаторы в разной степени изменяют скорость химической реакции без значительного изменения энергии активации при переходе от одного катализатора к другому. В этих случаях основная причина изменения скорости реакции заключается, по-видимому, в изменении величины предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса. На рис. 80 видно, что хотя энергия активации обратной реакции больше прямой, но значение $\Delta E = E - E_k$ одинаково в обоих направлениях.

Таким образом, при открытии нового реакционного пути катализатор является активным участником процесса, причем это участие выражается в образовании с реагирующими веществами неустойчивых промежуточных соединений — активных комплексов, после распада которых катализатор регенерируется.

Вследствие регенерации катализатора после каждого цикла промежуточных взаимодействий он остается теоретически неизменным.

Однако на практике в условиях промышленного каталитического процесса состав и свойства катализатора меняются в той или иной мере и его ускоряющее действие уменьшается. Практическое поведение промышленных катализаторов связано с основными их технологическими характеристиками: активностью, производительностью, температурой зажигания, избирательным действием (селективностью), изнosoустойчивостью, отравляемостью и т. п. Основной характеристикой катализаторов служит их активность A , т. е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции. Чем активнее катализатор, тем при относительно меньшей температуре можно вести процесс, что дает значительные преимущества, как экономические, так и технологические, например, увеличение равновесного и фактического выхода обратимых экзотермических реакций, уменьшение количества побочных продуктов, снижение расходных коэффициентов по сырью, улучшение качества продукта.

От активности твердых катализаторов (при катализе газообразных реагентов) зависит их температура зажигания, т. е. та минимальная температура реагирующих веществ, при которой катализатор «работает», т. е. увеличивает скорость реакции в достаточной для практики мере.

Каталитические процессы делят на два основных класса: *I* — окислительно-восстановительного взаимодействия и *II* — кислотно-основного взаимодействия веществ с катализатором. Каждый класс делится на группы по типу реакций, примеры которых приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что различные катализаторы могут ускорять только одну реакцию или группу реакций, а также реакции различных типов, т. е. катализаторы обладают или индивидуальной специфичностью, или групповой специфичностью, а некоторые пригодны для многих реакций.

Типичными катализаторами для окислительно-восстановительных реакций являются металлы (проводники) или окислы, и сульфиды металлов (полупроводники). Для кислотно-основных каталитических реакций типичными катализаторами являются растворенные кислоты и основания, твердые инертные вещества, пропитанные кислотами или основаниями, или твердые кислотные или основные катализаторы — ионные кристаллы, или ионные аморфные гели. Все твердые катализаторы кислотно-основных реакций являются изоляторами.

Такая специфичность катализаторов связана с различным механизмом электронного окислительно-восстановительного и ионного катализ.

Общий механизм электронного окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализа-

Таблица 5

Классификация каталитических процессов

Примеры промышленных процессов	Получаемые в (конечном счете) продукты	Важнейшие катализаторы
I. Окислительно-восстановительные реакции		
A. Окисление		
Полное окисление		
Окисление SO_2 в SO_3	Серная кислота	Платина, пятиокись ванадия, окись железа
Окисление CO до CO_2	(Обезвреживание CO)	Окислы Mn , Cu , Co , Hg (гопкалит*)
Неполное окисление		
Окисление аммиака до окиси азота	Азотная кислота	Платина, окислы кобальта и железа
Окисление метана водяным паром	Синтез-газ (смесь $n\text{H}_2 + m\text{CO}$)	Никель
Окисление CO водяным паром	Водород и азотоводородная смесь	Окислы железа и хрома
Окисление метана воздухом	Формальдегид	Окислы азота (NO_2), окислы олова, алюмосиликаты
Окисление метанола воздухом	Формальдегид	Медь, серебро
Окисление ацетальдегида воздухом	Уксусная кислота	Соли марганца и кобальта
Окисление этилена воздухом	Ацетальдегид	Серебро, медь, закись меди (Cu_2O)
Деструктивное окисление*		
Окисление нафталина	Фталевый ангидрид	Пятиокись ванадия
Б. Гидрирование, дегидрирование		
Синтез аммиака	Аммиак	Железо
Гидрирование ненасыщенных соединений, например этилена	Этан	Никель, платина
Гидрирование ароматических соединений, например бензола	Циклогексан	Никель, молибден
Гидрирование жидких масел и жиров	Твердые жиры	Никель
Деструктивное гидрирование твердого и жидкого топлива	Жидкое моторное топливо	Железо, молибден, вольфрам и их сульфиды и окислы
Деструктивное гидрирование октана	Бутан	Окислы и сульфиды Mo и W
Восстановление нитробензола в парах	Анилин	Никель, медь

* Окисление, сопровождаемое расщеплением исходного вещества с образованием окисленных продуктов меньшего молекулярного веса.

Примеры промышленных процессов	Получаемые (в конечном счете) продукты	Важнейшие катализаторы
Дегидрирование этилбензола	Стирол	Оксиды цинка, хрома
Дегидрирование бутана	Бутадиен	Оксиды хрома
Ароматизация (дегидроциклизация) гексана	Бензол	Платина, никель, кобальт, оксиды Cr
Синтезы на основе синтез-газа	Синтин, синтол, метанол	Железо, кобальт, никель, оксиды хрома и цинка
II. Кислотно-основные реакции		
В. Гидратация, дегидратация, гидролиз, поликонденсация		
Гидратация этилена	Этиловый спирт	Серная кислота, фосфорная кислота и ее соли
Гидратация ацетиленов	Ацетальдегид	Серноокислые соли ртути
Дегидратация уксусной кислоты	Уксусный ангидрид	Фосфор и карбонаты щелочных металлов, триэтилфосфат
Дегидратация этилового спирта	Диэтиловый эфир	Серная кислота, Al_2O_3 , ThO_2
Гидролиз хлорбензола	Фенол	Хлористый магний, H_3PO_4 , Al_2O_3
Поликонденсация фенола с формальдегидом	Феноло-формальдегидная смола	Минеральные кислоты и основания
Крекинг и изомеризация, алкилирование, полимеризация		
Каталитический крекинг нефтепродуктов	Бензин авиационный	Аломосиликаты
Изомеризация <i>n</i> -бутана	Изобутан	Аломосиликаты, хлористый алюминий и соляная кислота
Алкилирование изобутана бутиленами	Изооктан	Серная кислота
Алкилирование бензола пропиленом	Кумол	Фосфорная кислота
Полимеризация этилена	Полиэтилен	Триэтилалюминий и четыреххлористый титан
Полимеризация изобутилена	Полиизобутилен	Фтористый бор, хлористый алюминий
Полимеризация бутадиена	Синтетический каучук	Натрий
Дегидрохлорирование хлористого этила	Этилен	Фтористый и барий, хлористая медь

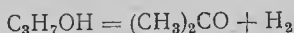
тором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах. Механизм обычного ионного, кислотно-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (катионами и анионами) между катализатором и реагирующими молекулами. Образующиеся промежуточные заряженные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой. В обоих случаях катализатор регенерируется.

Из табл. 5 видно, что в ряде случаев одни и те же катализаторы могут ускорять многие различного рода реакции. Так, для реакций первого класса можно назвать универсальными катализаторы платину и никель, ускоряющих как окисление, так и гидрирование, а для второго класса — ионы водорода, ускоряющие реакции гидролиза, гидратации, изомеризации, поликонденсации.

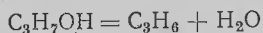
И з б и р а т е л ь н ы й к а т а л и з — это катализ, при котором катализатор ускоряет только одну целевую реакцию из нескольких возможных. Он важен для промышленности, особенно в производстве органических продуктов.

Из одних и тех же исходных веществ в ряде случаев можно получить различные продукты ввиду протекания нескольких параллельных реакций или последовательного превращения веществ в консективных реакциях. Избирательность (селективность) некоторых катализаторов позволяет сильно ускорять из ряда возможных только одну реакцию, проводить процесс при пониженной температуре, подавляя таким образом другие реакции.

Применяя различные избирательные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получить различные заданные продукты. Дегидрирование изопропилового спирта в присутствии металлического серебра дает ацетон



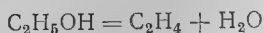
а дегидратация при действии окиси алюминия — пропилен



Дегидрирование этилового спирта при помощи окиси цинка или меди приводит к образованию ацетальдегида



Дегидратация этилового спирта в паровой фазе при помощи твердого катализатора алюмосиликата или Al_2O_3 приводит к образованию этилена:



Совмещенное дегидрирование и дегидратация этилового спирта в парах дает исходный мономер для синтеза каучука — дивинил. Для этого применяют сложный катализатор, в который входят как дегидрирующие, так и дегидратирующие компоненты:

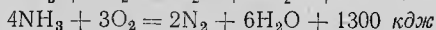
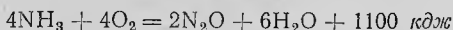


Примером тонкой избирательности катализатора при возможности нескольких параллельных реакций одного и того же типа может служить окисление аммиака до окиси азота на платиновом катализаторе.

В присутствии платины реакция



протекает практически полностью (при условии оптимального режима) за десятитысячные доли секунды, в то время как параллельные направления, более выгодные термодинамически,



не ускоряются платиновым катализатором и поэтому подавляются.

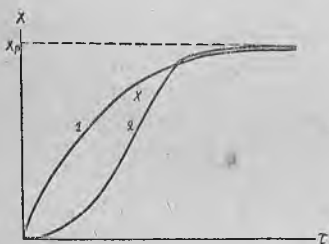


Рис. 81. Зависимость выхода продукта от времени:

1 — для обычной каталитической реакции; 2 — для автокаталитической реакции

Применение избирательного катализа позволяет осуществить целевой процесс с получением промежуточного продукта, который при некаталитической реакции превращается в последующие неценные вещества. Например, окисление метана имеет цепной характер и может проходить через последовательные стадии образования CH_3OH , CH_2O , HCOOH , CO и, наконец, продуктов полного окисления CO_2 и H_2O . Этот процесс можно задержать на заданной стадии применением тонко избирательных катализаторов

в комплексе с другими оптимальными условиями технологического режима.

Для преимущественного получения формальдегида применяют в качестве избирательного катализатора окислы олова или алюмосиликат, а при гомогенном газофазном катализе — окислы азота. Особо высокой индивидуальной специфичностью, а также и чрезвычайно высокой активностью обладают природные высокомолекулярные катализаторы-ферменты, ускоряющие строго определенные превращения только одного из веществ.

Автокаталитическими называются химические реакции, в которых катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции. Так, в цепных реакциях автокатализаторами являются свободные радикалы. К числу автокаталитических относятся некоторые реакции разложения взрывчатых веществ, горения, полимеризации и др. Восстановление никеля и меди из их окислов водородом катализируется возникающими металлами.

Для автокатализа характерна малая скорость реакций в начальный период, называемый периодом индукции, и быстрое на-

растание выхода продукта в последующий период в результате возрастания количества катализатора (рис. 81). В дальнейшем выход продукта увеличивается согласно закону действия масс, так же как и для обычных реакций.

Для возбуждения цепных реакций в исходную смесь обычно вносится вещество — инициатор, которое, реагируя с исходным веществом, вызывает зарождение цепи, т. е. образование первых свободных радикалов, и таким образом ускоряет реакцию подобно катализатору. Однако инициаторы, в отличие от типичных катализаторов, расходуются в процессе реакции.

3. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гомогенный катализ может протекать в газовой или жидкой фазе при соответствующем состоянии катализатора. Механизм гомогенного катализа состоит в образовании между реагентами и катализатором нестойких промежуточных соединений, существующих в той же фазе (газ или раствор), после распада которых катализатор регенерируется.

В отличие от гетерогеннокаталитических реакций при гомогенных состав промежуточных соединений в ряде случаев известен и они могут быть обнаружены анализом.

Процессы гомогенного катализа классифицируются по типам взаимодействия, фазовому состоянию системы и механизму катализа. По типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализатором процессы делят на окислительно-восстановительное и кислотно-основное взаимодействие. По фазовому состоянию гомогенные каталитические процессы делят на жидкофазные (в растворах) и газофазные. По механизму катализа различают ионные, радикальные и молекулярные каталитические реакции.

Катализаторами в растворах служат кислоты (катион H^+), основания (анион OH^-), ионы металлов (Me^+ , Me^{2+}), а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов. Катализ в растворах осуществляется чаще всего по ионному механизму.

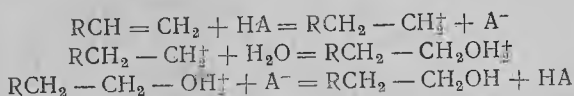
Главный тип ионного катализа — кислотно-основной, механизм которого заключается в том, что идет обмен протонами между катализатором и реагирующими веществами, сопровождающийся внутримолекулярными превращениями.

При кислотном катализе протон (или положительный ион) переходит сначала от катализатора в реагирующую молекулу, а при основном катализе катализатор служит вначале акцептором протона или донором аниона по отношению к молекуле реагента.

Активность катализаторов в кислотно-основном взаимодействии кислот и оснований возрастает с ростом константы их диссоциации.

По такому типу протекают реакции гидратации, дегидратации, гидролиза, этерификации, поликонденсации в растворах.

Примером кислотно-основного катализа в растворе может служить гидратация олефинов в спирты, катализируемая кислотами (НА). В общем виде



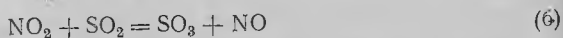
В этом случае происходит присоединение катализатора к молекуле реагента, сопровождающееся разрывом двойной связи, образованием ионного промежуточного соединения, быстро реагирующего с другим реагентом, и, наконец, отщепление протона с регенерацией катализатора.

По такому типу идет, например, сернокислотная гидратация этилена в растворе с образованием в качестве продукта этилового спирта.

К ионным относятся и окислительно-восстановительные каталитические реакции в растворах, ускоряемые ионами металлов переменной валентности Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Примером может служить ускоряющее действие ионов Fe^{3+} на гомогенное окисление SO_2 в SO_3 в растворе сернокислых солей железа, при пропускании через раствор смеси SO_2 с воздухом, в результате чего образуется серная кислота.

Газофазный гомогенный катализ, когда и реагенты и катализатор — газы, применяется сравнительно редко. Примерами его могут служить окисление двуокиси серы окислами азота в камерном и башенном сернокислотном производстве*, окисление метана в формальдегид воздухом, ускоряемое окислами азота, окисление окиси углерода в двуокись в присутствии водяных паров и т. п. Газофазный катализ может осуществляться по молекулярному и по радикальному ценному механизму.

При молекулярном механизме каталитической реакции происходит обмен атомами между катализатором и реагирующими веществами. Примером молекулярного механизма газовых каталитических реакций может служить перенос атома кислорода или хлора; так протекает окисление двуокиси серы окислами азота:

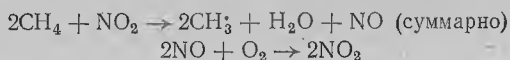


Радикальный механизм гомогенного катализа возможен как в газовой, так и в жидкой фазе. В этом случае катализатор служит инициатором, направляющим реакцию по цепному

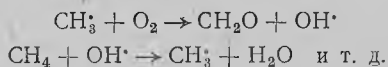
* SO_2 окисляется большей частью в жидкой фазе.

механизму. Ускорение достигается в результате появления богатых энергией частиц — свободных радикалов в процессе самой реакции. По такому механизму протекают некоторые окислительные реакции в газах, полимеризация в жидкой фазе и т. п. Типичным примером газофазной каталитической реакции радикального типа может служить действие окислов азота на окисление алканов, в частности метана в формальдегид. Взаимодействие метана с окислами азота вызывает цепную реакцию с относительно легким зарождением цепей и высокой скоростью их обрыва. Механизм этого процесса, по-видимому, таков:

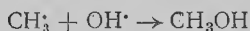
I. Зарождение цепи



II. Продолжение цепи



III. Обрыв цепи



Это прямое, целевое направление с образованием формальдегида ускоряется окислами азота. Помимо того, протекают и другие реакции, ведущие к непосредственному образованию CH_3OH и к его окислению до CH_2O , а также к более глубокому окислению до HCOOH , CO и CO_2 и т. п.

Скорость гомогенного каталитического процесса зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, концентрации катализатора, температуры, давления, интенсивности перемешивания. Зависимость скорости процесса от концентрации реагентов и катализатора определяется прежде всего соотношением скоростей элементарных стадий каталитического акта и условиями их равновесия.

В простейшем случае мономолекулярной реакции



каталитический процесс протекает в две стадии



Если общая скорость катализа лимитируется стадией (а), то кинетическое уравнение имеет вид

$$u = \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A C_{\text{кат}}, \quad (\text{VIII.4})$$

где k_1 — константа скорости стадии (а); $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора.

Если же лимитирующей является стадия (б), то

$$u = \frac{dC_B}{d\tau} = k_2 K C_A C_{\text{кат}}, \quad (\text{VIII}, 5)$$

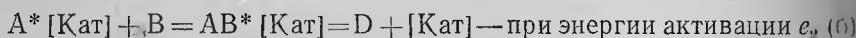
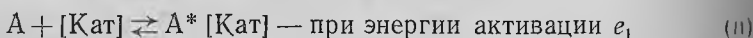
где k_2 — константа скорости второй стадии (б); K — константа равновесия обратимой стадии (а).

Это справедливо в том случае, если концентрация катализатора меньше стехиометрической по уравнению (а), т. е. если нет избытка катализатора.

Рассмотрим бинарную реакцию



(например, гидратация этилена), которая протекает по схеме



Если лимитирующей является первая стадия, т. е. $e_1 > e_2$, то общая скорость пропорциональна концентрации реагента А и катализатора (иона H^+ в случае гидратации этилена) до тех пор, пока концентрация катализатора меньше стехиометрической по стадии (а)

$$u = \frac{dC_D}{d\tau} = k_1 C_A C_{\text{кат}}. \quad (\text{VIII}, 6)$$

Если лимитирует стадия (б), т. е. $e_1 \ll e_2$, то общая скорость процесса пропорциональна концентрации активного комплекса $A^* [\text{Kat}]$ и реагента В, т. е.

$$u = \frac{dC_D}{d\tau} = k_3 C_{A^* [\text{Kat}]} C_B, \quad (\text{VIII}, 7)$$

где k_3 — константа скорости стадии (б). Величина $C_{A^* [\text{Kat}]}$ определяется константой равновесия обратимой стадии (а), т. е.

$$K = \frac{C_{A^* [\text{Kat}]}}{C_A C_{[\text{Kat}]}} \quad (\text{VIII}, 8)$$

и, следовательно,

$$u = \frac{dC_D}{d\tau} = k_3 K C_A C_B C_{[\text{Kat}]}. \quad (\text{VIII}, 9)$$

При радикальном механизме катализа, когда катализатор лишь инициирует цепную реакцию, скорость каталитического процесса, естественно, не пропорциональна концентрации катализатора.

Влияние температуры, давления и перемешивания на скорость гомогеннокаталитических реакций аналогично общим кинетическим закономерностям гомогенных процессов.

Основным недостатком гомогенного катализа является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси (жид-

части или газа), в результате чего часть катализатора теряется обратимо, а продукт загрязняется им.

При гетерогенном катализе твердыми катализаторами газовая или жидкая реакционная смесь легко отделяется от катализатора (в большинстве случаев она проходит через фильтрующий слой катализатора) и это служит одной из важнейших причин большого распространения гетерогенного катализа.

Гетерогенный катализ применяется в промышленности в значительно больших масштабах, чем гомогенный. По фазовому признаку известны различные виды гетерогенного катализа; применяются жидкие катализаторы, ускоряющие реакции между несмешивающимися жидкостями или жидкостями и газами, и твердые катализаторы, ускоряющие реакции между жидкими или газообразными реагентами. Большинство известных каталитических реакций — это реакции между газообразными реагентами с участием твердых катализаторов.

При гетерогенном катализе, так же как и при гомогенном, реакция ускоряется в результате открытия нового реакционного пути, требующего меньшей энергии активации. Изменение реакционного пути происходит благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором. При гетерогенном катализе промежуточные соединения возникают на поверхности катализатора, не образуют отдельных фаз и не обнаруживаются химическим анализом. Свойства этих поверхностных соединений отличаются от аналогичных объемных. Так, энергия связи в каталитических поверхностных соединениях значительно меньше, чем в объемных молекулах, что обуславливает непрочность этих соединений. Возможны молекулярные, атомные и ионные поверхностные соединения с различными типами связи.

Так же, как и в случае гомогенного катализа, различают два основных класса гетерогеннокаталитических процессов и две основные группы катализаторов, отвечающих этим классам. К первому классу, называемому электронным катализом, относятся окислительно-восстановительные реакции.

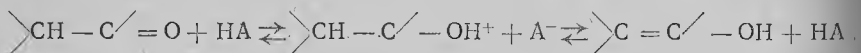
Катализаторами при электронном катализе служат проводники электрического тока — металлы и полупроводники (главным образом окислы и сульфиды металлов).

Ко второму классу, называемому кислотно-основным, или ионным, катализом, относятся реакции гидратации, дегидратации, акципирования, изомеризации, алкилирования и т. п. Катализаторами для этих реакций служат твердые кислоты или основания, обладающие лишь ионной проводимостью. К кислотным катализаторам относятся малолетучие кислоты (H_3PO_4 , H_2SO_4), нанесенные на пористые носители, кислые соли (фосфаты, сульфаты), а также твердые неорганические вещества, способные передавать анионы (алюмосиликаты, частично гидратированные окислы Al, Si, W, галогениды металлов). К основным катализаторам относятся гидро-

окиси и окиси щелочных и щелочноземельных металлов на носителях и без них, щелочные или щелочноземельные соли слабых кислот (карбонаты, сульфиды) и т. п.

Механизм ионного гетерогенного катализа аналогичен гомогенному кислотно-основному, т. е. сводится к обмену протонами или ионами (катионами и анионами) между катализатором и реагирующими молекулами.

Ионный гетерогенный катализ характерен для реакций органической химии, например для обратимых процессов перемещения водорода в карбонильных соединениях с образованием гидроксила



где HA — кислота.

При электронном катализе элементарный механизм каталитического акта, характер и свойства поверхностных соединений еще не полностью выяснены и поэтому подбор катализаторов — металлов и полупроводников производится пока опытным путем. Несомненно, что каталитические свойства этих катализаторов определяются их электронной структурой.

По представлениям квантово-механической теории металлы характеризуются тем, что энергетические зоны их атомов перекрываются и промежутки между зонами (запрещенные зоны) отсутствуют. В результате для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости не требуется преодоления энергетического барьера, т. е. какой-либо активации.

Опытные данные показывают, что наибольшей каталитической активностью и разнообразием каталитического действия обладают металлы больших периодов системы Д. И. Менделеева. Это в основном металлы I, VI, VII и VIII групп: медь, серебро, хром, молибден, вольфрам, уран, железо, кобальт, никель, платина, палладий и др. Все эти металлы являются переходными элементами с незавершенной *d*-оболочкой и обладают рядом свойств, способствующих каталитической активности: переменной валентностью, склонностью к комплексообразованию, сравнительно невысокой работой выхода электрона и т. п. Особенно велика каталитическая активность металлов, у которых сумма *d*- и *s*-электронов выше, чем число электронов, участвующих в металлической связи, так как наличие неспаренных электронов на внешних *d* и *s*-орбиталях особо выгодно для поверхностных взаимодействий. В приближенном рассмотрении катализ на металлах основан на активированной адсорбции (хемосорбции) реагентов поверхностью катализатора, которая сопровождается акцепторно-донорными переходами электронов в *d*-оболочку металла и в обратном направлении, в зависимости от типа реакций. Однако нельзя считать, что этими переходами исчерпывается вся сущность каталитического акта.

Электронная структура полупроводников отличается от структуры металлов наличием энергетического разрыва (запрещенной зоны), отделяющего нижнюю валентную зону, полностью заполненную электронами, от верхней незаполненной зоны проводимости.

Энергетический разрыв невелик, и в полупроводниках при какой-либо активации (повышение температуры, излучения) происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Освободившиеся при этом переходе энергетические уровни в валентной зоне рассматриваются как дырки в энергетическом спектре кристалла. Свободные электроны и дырки с точки зрения электронной теории катализа рассматриваются как свободные валентности твердого катализатора, участвующие в поверхностном химическом взаимодействии с реагирующими веществами. Молекулы, адсорбированные на поверхности полупроводника, рассматриваются как примеси, нарушающие строго периодическое строение кристаллической решетки, но составляющие с ней единую систему, так как волновые функции решетки и молекул, сидящих на ее поверхности, перекрываются.

При адсорбции молекул возможны: а) слабая связь, осуществляемая без участия электронов и дырок, при которой адсорбированная молекула остается нейтральной, но только деформируется ее электронная оболочка и б) прочная связь с участием электронов или дырок катализатора. (Энергия прочной связи достигает 1 эв, тогда как при слабой физической адсорбции она составляет 0,01—0,1 эв.)

При захвате свободного электрона решетки сорбированной частицей возникает акцепторная связь, при которой эта частица заряжается отрицательно, а при захвате дырки и отдаче электрона — донорная связь, при которой адсорбированная частица приобретает положительный заряд.

Сорбированные частицы при различных формах сорбции обладают различной реакционной способностью. Количество молекул, участвующих в различной форме сорбции, определяется положением уровня Ферми (уровня химического потенциала электрона) на поверхности, от которого зависит работа выхода электрона.

Согласно радикальному механизму образующаяся при хемосорбции прочная связь молекула — решетка способствует диссоциации реагирующих молекул на радикалы. Свободные радикалы, мигрируя по поверхности катализатора, образуют нейтральные молекулы продукта, которые десорбируются.

Активность полупроводникового катализатора тем выше, чем больше активных центров хемосорбции — свободных электронов и дырок — блуждают по его поверхности.

Каталитические свойства катализаторов определяются не только их химической природой, но и способом их изготовления. Большое влияние на активность оказывает величина

и характер рабочей поверхности катализатора и пористость его зерен.

Скорость каталитического процесса и производительность катализатора $\frac{G}{\tau}$, т. е. количество продукта в единицу времени с единицы объема катализатора, возрастают с увеличением удельной поверхности последнего (поверхности единицы объема).

Во многих случаях внутренняя поверхность катализатора, т. е. поверхность стенок пор, в сотни и тысячи раз превосходит внешнюю поверхность зерна. Изготавливают и применяют катализаторы, как правило, в виде небольших зерен, таблеток, гранул с неоднородной поверхностью, так как чем более неоднородна поверхность катализатора, тем он активнее.

Особо важную роль для катализа играют активные центры, т. е. участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Это геометрические неоднородности поверхности: лики, углы, ребра кристаллов, или микроструктурные дефекты поверхности. Активные центры можно рассматривать как группы атомов, наименее связанных с поверхностью и находящихся в наиболее благоприятных условиях для электронного или протонного обмена ввиду наличия ненасыщенных валентных связей у этих атомов. Адсорбция реагентов происходит на активных центрах в первую очередь.

В общем случае процесс катализа на твердых пористых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий:

- 1) диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора;
- 2) диффузия реагентов в порах зерна катализатора;
- 3) активированная адсорбция (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений — активированных комплексов: реагенты — катализатор;
- 4) перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов: продукт — катализатор;
- 5) десорбция продукта с поверхности;
- 6) диффузия продукта в порах зерна катализатора;
- 7) диффузия продукта от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда наиболее медленной стадией оказывается одно из химических взаимодействий на поверхности катализатора, а иногда диффузионные процессы. Вследствие того, что общая скорость реакции определяется скоростью лишь одной или двух последовательных элементарных стадий, порядок каталитической реакции почти всегда меньше, чем ее молекулярность, соответствующая химическому уравнению.

Скорости отдельных стадий определяются в свою очередь параметрами технологического режима. Третья и четвертая стадии имеют химический характер и ускоряются прежде всего повышением температуры. Механизм этих стадий меняется в зависимости от природы реагирующих веществ и катализатора. Так, при взаимодействии двух или более веществ поверхность катализатора может адсорбировать не все, а лишь одно из них. В этом случае следующим этапом каталитического акта является образование активного комплекса на поверхности катализатора при взаимодействии адсорбированной молекулы с налетающими из реакционной среды молекулами другого реагента. Если наиболее медленными стадиями, лимитирующими общую скорость катализа, являются первая или последняя, то процесс идет во внешнEDIффузионной области и наиболее эффективным средством его ускорения служит перемешивание реагирующих фаз.

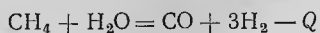
Процесс идет в области внутренней диффузии, когда наиболее медленными стадиями являются вторая и шестая. Наиболее эффективными приемами интенсификации процесса в этом случае служит уменьшение размера зерна и увеличение размеров пор.

Повышение концентраций реагирующих веществ C_1 , C_2 или давления P ускоряет как диффузионные, так и кинетические стадии катализа. С изменением состава реакционной смеси в ряде случаев меняется также состав и активность катализатора.

При увеличении времени соприкосновения (контакта) реагирующих веществ с катализатором скорость реакции понижается, а выход продукта увеличивается, так же как и для некаталитических процессов (см. рис. 20).

При наличии катализатора определенной активности наибольшее практическое значение имеет температурный режим каталитических процессов. Для процессов, идущих в кинетической области, повышение температуры всегда увеличивает скорость приближения процесса к состоянию равновесия, но равновесный выход x_p с повышением температуры увеличивается для эндотермических и уменьшается для экзотермических процессов. В результате этого закономерности изменения суммарной скорости реакции (действительного выхода продукта x_{ϕ}) для экзотермических и эндотермических реакций совершенно различны.

Выход продукта эндотермической реакции непрерывно увеличивается с повышением температуры. Типичным примером эндотермической реакции может служить взаимодействие метана с водяным паром на никелевом катализаторе:



Зависимость степени превращения метана x от температуры и концентрации реагентов приведена на рис. 82. Степень превращения, т. е. выход водорода и CO, растет с повышением температуры. При стехиометрическом расходе водяного пара (кривая 1) практи-

чески полное превращение метана может быть достигнуто в состоянии равновесия лишь при температурах выше 900° С. Увеличение концентрации водяного пара позволяет сдвинуть равновесие реакции вправо при более низких температурах (кривые 2 и 3). Аналогично увеличению концентрации действует и повышение давления.

Действительный выход продукта x в эндотермических процессах изменяется подобно равновесному. При прочих равных условиях он значительно ниже равновесного при низких температурах и сближается с равновесным при высоких температурах (кривая 1').

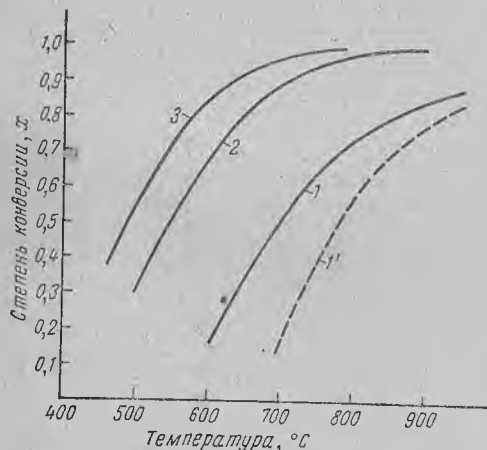


Рис. 82. Зависимость степени конверсии метана от температуры при различном составе исходного газа (эндотермический процесс):

1 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 2 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$; 3 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$; 1' — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 1, 2, 3 — равновесный выход; 1' — действительный выход

Действительный выход увеличивается при низких температурах и уменьшается при высоких, проходя через максимум при оптимальной температуре (см. рис. 29). Абсолютное значение максимальной температуры изменяются в зависимости от активности катализатора, концентрации реагирующих веществ и других условий процесса, но оптимальная температура всегда понижается с увеличением степени превращения.

На рис. 83 показана зависимость выхода продукта от температуры при разном времени соприкосновения реагирующих веществ с катализатором τ^* для катализатора, обладающего определенной температурой зажигания, при прочих постоянных условиях тех-

Для достижения наибольших скорости процесса и степени превращения в эндотермическом процессе следует максимально повышать температуру.

Эти закономерности характерны для многих эндотермических каталитических реакций: конверсии углеводородов с водяным паром, дегидрирования углеводородов, дегидратации и др.

Для обратимых экзотермических реакций с повышением температуры равновесный выход продукта непрерывно уменьшается, а дей-

ствительный выход x_p изменяется по равновесной кривой. Действительные выходы x изменяются для каждого времени контакта $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ по соответствующим кривым. Соединив максимальные выходы, можно получить оптимальную кривую, показывающую, что с увеличением τ и x следует понижать температуру для достижения максимальной скорости процесса и степени превращения.

На рис. 84 показана зависимость x от t при постоянном τ для катализаторов разной активности $A_1 > A_2 > A_3$, обладающих соответственно разной температурой зажигания.

Повышение концентраций реагентов и давления изменяют не только действительный, но и равновесный выход, а также температуру зажигания.

Эти закономерности справедливы для всех обратимых экзотермических газовых реакций, в частности, для промышленных ката-

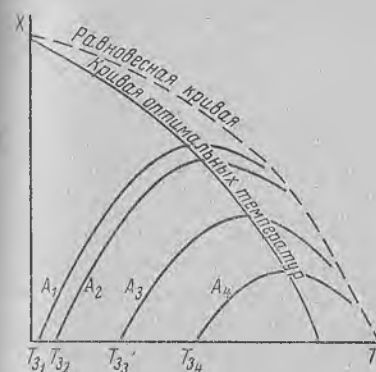


Рис. 84. Зависимость выхода продукта x экзотермической реакции от температуры для катализаторов различной активности: $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ ($t, P, C_1 = \text{const}$)

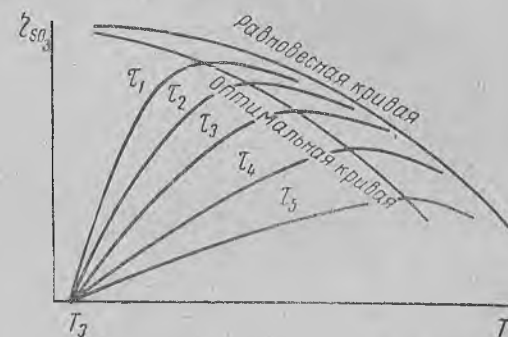


Рис. 83. Зависимость выхода продукта x экзотермической реакции от температуры при различном времени контактирования на данном катализаторе: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ ($P, C_1, C_2 \dots = \text{const}$)

литических процессов: гидрирования, окисления, гидратации и др. Кривые рис. 83 и 84 типичны для реакций синтеза аммиака, каталитического окисления SO_2 , конверсии окиси углерода, окисления этилена в окись этилена, синтеза углеводородов гидрированием CO и многих других процессов.

Сложным может быть влияние температуры на каталитические процессы, в которых повышение температуры до некоторого предела вызывает протекание вредных побочных реакций, например, для синтеза метанола и этанола, окисления аммиака и т. п. В таких случаях необходимо анализировать влияние температуры на

каждую реакцию в отдельности. То же относится и к таким процессам, которые складываются из многих реакций. Например,

* Вместо времени соприкосновения τ часто применяют обратную τ величину W , называемую объемной скоростью. Объемная скорость обычно вычисляется как отношение расхода газа в течение часа к объему катализатора, $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ или ч^{-1} .

каталитический крекинг нефтепродуктов складывается из эндо- и экзотермических реакций. Хотя суммарно он эндотермичен, но к нему нельзя применять закономерности чисто эндотермических процессов.

Применение давления является одним из приемов повышения выхода при промышленном осуществлении обратимых каталитических реакций, идущих с уменьшением объема газообразных продуктов. Давление становится решающим фактором, когда активность катализатора и равновесный выход продукта невелики, например, в таких процессах, как синтез аммиака и синтез метанола (см. рис. 28).

Для некоторых каталитических реакций, протекающих со значительным увеличением объема газообразных продуктов, благоприятным фактором, повышающим равновесный выход, является понижение давления. Поэтому некоторые процессы дегидрирования, дегидратации и т. п. ведут под вакуумом (получение стирола, каталитическое разложение этилового спирта в бутadiен).

Положительно влияет на каталитический процесс повышение концентрации реагирующих веществ. Однако в ряде случаев сильное повышение концентрации недопустимо из-за трудности отвода тепла и падения активности катализатора (окисление SO_2) или взрывоопасности (окисление NH_3).

Время контактирования (соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором — важная технологическая характеристика каталитического процесса, которая позволяет производить расчет реакционных аппаратов. Время контактирования определяется

$$\tau = \frac{v_{\text{св}}}{V}, \quad (\text{VIII}, 10)$$

где $v_{\text{св}}$ — свободный объем катализатора, м^3 ; V — объем реагирующей смеси, проходящей через катализатор, $\text{м}^3/\text{сек}$.

На практике чаще всего пользуются величиной фиктивного времени контактирования:

$$\tau = \frac{v_{\text{к}}}{V}, \quad (\text{VII}, 11)$$

где $v_{\text{к}}$ — объем катализатора, м^3 .

Влияние времени контактирования τ (или объемной скорости газа обратной τ) однотипно для многих каталитических реакций. С увеличением времени контактирования выход продукта обратной каталитической реакции растет (см. рис. 20 и 85), интенсивность же работы контактного аппарата $\frac{G}{\tau}$ падает.

Характер возрастания выхода продукта x и снижения производительности катализатора (скорости процесса) $\frac{G}{\tau}$ с увеличением времени контакта τ иллюстрируется кривыми рис. 85.

Чем активнее катализатор ($A_1 > A_2 > A_3$), тем меньше время контакта ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$), необходимое для достижения заданного выхода продукта x_3 .

Перемешивание реагирующей смеси с катализатором или турбулизация газового (жидкого) потока в неподвижном слое катализатора имеет значение прежде всего для снятия внешнедиффузионных сопротивлений. Кроме того, перемешивание (турбулизация) в значительной степени выравнивает температуру в слое и уменьшает возможность местных перегревов или излишних охлаждений, снижающих скорость процесса и активность катализатора.

Характер влияния на скорость процесса и выход продукта таких параметров технологического режима, как концентрации реагентов, температуры, давления, перемешивания, в принципе не отличается от их влияния на некаталитические процессы.

Важнейшим параметром технологического режима, специфичным для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в контактные аппараты реакционной смеси, точнее отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор.

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности в результате действия небольшого количества веществ, называемых контактными ядами. Контактные яды обычно поступают в виде примесей к исходным реагентам (газам, жидкостям). Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. Оно наступает в результате химического взаимодействия яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения, активированной адсорбции яда на активных центрах катализатора, кристаллизации яда или его производного на поверхности катализатора.

Отравление может быть обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора снижается лишь во время присутствия ядов в поступающей смеси. При поступлении чистой смеси соединения яда с катализатором

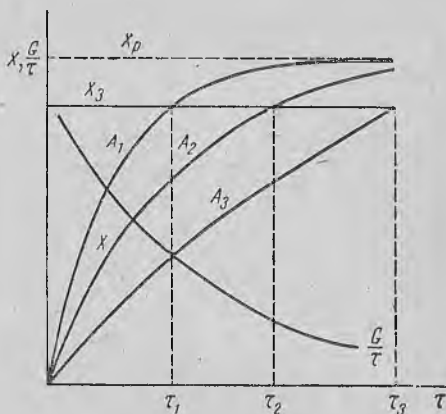


Рис. 85. Влияние времени контакта τ на производительность аппарата G/τ (при $A = \text{const}$) и выход продукта x (при различной активности катализатора) $t, P, C_1, C_2 = \text{const}$

разлагаются, адсорбированный яд улетучивается и отгоняется вместе с продуктами реакции. Необратимое отравление является постоянным; отравленный катализатор выгружают из аппарата и заменяют новым или же регенерируют экстракцией яда или катализатора из контактной массы. Характерные кривые обратимого 1 и необратимого 3 отравления при постоянной концентрации яда в поступающей смеси представлены на рис. 86. При поступлении чистой смеси активность обратимо отравленного катализатора восстанавливается по кривой 2.

Отравляемость катализаторов можно определить по формуле

$$\alpha = \frac{dk}{kdG} \quad (\text{VIII}, 12)$$

где k — константа скорости реакции; G — количество поступившего яда на 1 кг или дм^3 контактной массы, г.

Действие ядов специфично для данного катализатора и соответствующей каталитической реакции.

Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы,

особенно благородные металлы. Ядами для платинового катализатора, широко применяемого в процессах окисления, являются сероводород и другие сернистые соединения, соединения мышьяка, фосфористый водород, ионы металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} и др.

К ядам для металлических катализаторов гидрирования (железо, кобальт, никель, палладий, платина) относятся соединения: H_2S , PH_3 , NH_3 , кислород и пары металлов. Окисные полупроводниковые катализаторы менее чувствительны к ядам. Для ванадиевого катализатора на основе V_2O_5 ядами будут соединения мышьяка и селена.

Для предохранения катализаторов от отравления реакционная смесь предварительно очищается от контактных ядов. При этом применяются методы абсорбции ядов из газовых смесей избирательными растворителями, сорбции их твердыми поглотителями, конденсации и улавливания капель в электрофильтрах, механической фильтрации и т. п. Очистная аппаратура обычно более громоздка, чем контактные аппараты, и сложнее в эксплуатации.

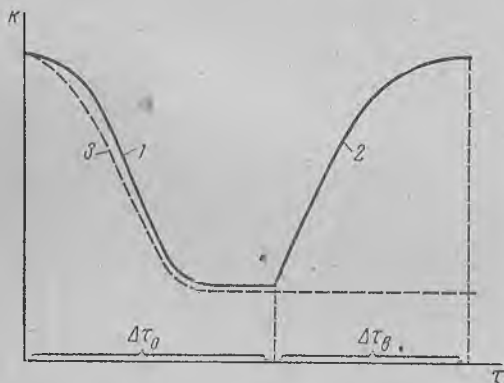


Рис. 86. Изменение константы скорости реакции во времени:

1 — при обратимом отравлении; 2 — при восстановлении активности; 3 — при необратимом отравлении; $\Delta\tau_o$ — период отравления; $\Delta\tau_v$ — период восстановления активности (яд в реакционной смеси отсутствует)

Изыскание катализаторов с меньшей отравляемостью — это одна из крупнейших задач технического прогресса.

Помимо отравления, активность катализатора может падать, во-первых, вследствие уменьшения активной поверхности при повышенных температурах, из-за рекристаллизации, спекания, оплавления кристаллов; во-вторых, при механическом экранировании поверхности катализатора примесями, например пылью (в газе) или твердыми веществами, образующимися при катализе. Характерным примером экранирования может служить отложение на поверхности алюмосиликатных и других катализаторов углеродистых соединений при проведении сложных органических реакций, в частности, каталитического крекинга. Восстановление активности катализатора (регенерация) в этом случае достигается простым выжиганием углеродистых веществ.

4. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЕ

Промышленные твердые катализаторы, которые иногда называют контактами, обычно не являются индивидуальными веществами. Они представляют собой, как правило, сложную смесь, которая называется контактной массой. В контактной массе одни вещества являются собственно катализаторами, а другие служат активаторами и носителями.

Активаторами, или промоторами, называют вещества, повышающие активность основного катализатора. Например, в ванадиевой контактной массе для производства серной кислоты необходимыми активирующими добавками к основному компоненту — пятиокиси ванадия служат окислы щелочных металлов.

Механизм активирующего действия добавок сложен, разнообразен и во многих случаях окончательно не выяснен. Активация может происходить вследствие химического взаимодействия добавок с каталитическим веществом с образованием продуктов, обладающих повышенной каталитической активностью. Добавки могут образовывать с катализатором твердые растворы с электронной структурой, соответствующей большей каталитической активности. В иных случаях активатор увеличивает поверхность каталитически активного вещества или повышает термостойкость катализатора, а иногда служит защитой основного катализатора от действия контактных ядов.

Носителями, или трегерами, называют термостойкие, инертные, пористые вещества, на которые осаждением или другим способом наносят катализатор. Этот прием увеличивает поверхность катализатора, придает контактной массе пористую структуру, увеличивает ее прочность, предохраняет активную по-

верхность от спекания и перекристаллизации, а также удешевляет контактную массу. В некоторых случаях носители действуют и как активаторы. В качестве носителей применяют пемзу, асбест, силикагель, алюмогель, керамику, каолин, уголь, многие соли.

Активность катализатора определяется не только его химическим составом, но и способом приготовления, величиной зерен, их пористостью, размерами и характером поверхности пор и т. д.

При изготовлении катализаторов необходимо учитывать требования, предъявляемые технологией, т. е. условия, в которых должна работать контактная масса. Промышленные катализаторы должны быть достаточно активными к данной реакции, возможно более стойкими к действию контактных ядов, сравнительно дешевыми и обладать физическими свойствами, позволяющими успешно использовать их в контактных аппаратах: механической прочностью, термостойкостью, определенной теплопроводностью и т. п.

Основные методы изготовления активных катализаторов:

1. Осаждение гидроокисей или карбонатов из растворов их солей совместно с носителем или без носителя, с последующим формированием и прокаливанием контактной массы (осажденные катализаторы).

2. Совместное прессование порошков катализатора, активатора, носителя с вяжущим веществом.

3. Сплавление нескольких веществ иногда с последующим выщелачиванием одного из них (скелетные катализаторы) или с последующим восстановлением металлов из окислов водородом или другими газами.

4. Пропитка пористого носителя раствором, содержащим катализатор и активатор, с последующей сушкой и прокалкой.

Окисные катализаторы изготавливают, главным образом, первыми двумя способами; металлические катализаторы — третьим методом, т. е. восстановлением металла из сплава окислов (например, железный катализатор синтеза аммиака) или выщелачиванием компонентов сплава металлов. Так, скелетный никелевый катализатор гидрирования изготавливают сплавлением никеля с алюминием с последующим выщелачиванием последнего.

Методом пропитки пористого носителя с последующей термической обработкой готовят катализаторы самого разнообразного состава: металлические, окисные, солевые, кислотные и основные.

Аморфные катализаторы кислотно-основных реакций готовят соосаждением компонентов, например, совместной коагуляцией гелей (алюмосиликаты, силикагель). Контактную массу формуют в виде таблеток, зерен или гранул. Иногда катализатор готовят в виде тончайших сеток, изготовленных из сплавов различных металлов (платиново-родиевые сетки для окисления аммиака). Для проведения процессов во взвешенном слое катализатора контакт-

ную массу изготавливают и применяют в виде мелких зерен или шариков диаметром от 0,5 до 3 мм.

В качестве катализаторов применяют также некоторые минералы и смеси их, например, алюмосиликаты, окислы железа, бокситы и т. п.

5. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Аппараты гомогенного катализа не имеют каких-либо характерных особенностей; проведение каталитических реакций в однородной среде технически легко осуществимо и не требует аппаратов специальной конструкции.

Аппараты, в которых проводят гомогенные каталитические процессы в газовой фазе, могут быть камерами, колоннами, трубчатыми теплообменниками и т. п. Гомогенное окисление SO_2 окислами азота в серноокислой нитрозной системе идет, например, как в жидкой, так частично и в газовой фазе в свободном объеме насадки ба-шен.

Эндотермический процесс дегидратации уксусной кислоты в парах в присутствии катализатора парообразного триэтилфосфата ведут в трубчатых реакторах, обогреваемых топочными газами, циркулирующими в межтрубном пространстве.

Жидкофазный гомогенный катализ производят обычно в реакторах с различного рода перемешивающими устройствами. Например, поликонденсацию фенола и альдегида в водном растворе с катализатором соляной кислотой ведут в реакторах с механическими мешалками.

Аппараты гетерогенного катализа, особенно контактные аппараты, в которых реагируют газы на твердых катализаторах, специфичны и разнообразны. Контактные аппараты должны работать непрерывно, обладать высокой интенсивностью, обеспечивать режим процесса, близкий к оптимальному, в особенности оптимальный температурный режим.

Реакторы для проведения гетерогенных каталитических реакций можно классифицировать по фазовому состоянию реагентов и катализатора, по способу контакта между катализатором и реагентами, а также по конструктивному оформлению теплообменных устройств. Каталитические реакторы целесообразно классифицировать по фазовому признаку.

1. Реагирующая среда — газ; катализатор — твердый:

1) контактные аппараты поверхностного контакта: трубы или сетки, выполненные из катализатора;

2) контактные аппараты с фильтрующим (неподвижным) слоем катализатора;

- 3) контактные аппараты со взвешенным слоем катализатора;
- 4) контактные аппараты с пылевидным движущимся катализатором.

II. Реагирующая среда — жидкость; катализатор — твердый:

- 1) аппараты с неподвижным катализатором;
- 2) аппараты со взвешенным слоем катализатора;
- 3) аппараты с потоком взвеси катализатора в жидкости;
- 4) аппараты с мешалками.

III. Реагирующие вещества — газы и жидкости; катализатор — жидкость или взвесь твердого в жидкости:

- 1) колонны с насадкой (плёночный контакт газа и жидкости);
- 2) барботажные колонны (барботаж газа через жидкость или взвесь твердого в жидкости);

- 3) реакторы с мешалками.

IV. Реагирующие вещества — несмешивающиеся жидкости; катализатор — жидкость:

1. Аппараты с мешалками.

подавляющее большинство промышленных каталитических процессов относится к первой группе.

Контактные аппараты поверхностного контакта с размещением катализаторов в виде труб или сеток, через которые пропускается газ, применяются в меньшей степени, чем аппараты с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора. При поверхностном контакте активная поверхность катализатора невелика. Поэтому аппараты такого типа целесообразно применять лишь для быстрых экзотермических реакций на высокоактивном катализаторе, обеспечивающем выход, близкий к теоретическому. При этих условиях в контактном аппарате не требуется размещать большие количества катализатора.

Принципиальная схема контактного аппарата с катализатором в виде сеток показана на рис. 87. В корпусе аппарата горизонтально укреплены одна над другой несколько сеток (пакет сеток), изготовленных из активного для данной реакции металла или сплава. Подогрев газа до температуры зажигания производится в этом случае главным образом в самом аппарате за счет тепла излучения раскаленных сеток. Время соприкосновения газа с поверхностью сеток составляет тысячные-десятитысячные доли секунды. Такие аппараты просты по устройству и высокопроизводительны. Они применяются для окисления аммиака на платино-родиевых сетках, для синтеза ацетона из изопропилового спирта на серебряных сетках, для окисления метанола на медных или платино-серебряных сетках и т. п. Эти же процессы с применением других менее активных, но более дешевых катализаторов проводят в аппаратах с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора.

В некоторых случаях, чтобы совместить катализ и нагрев газовой смеси, катализатор наносят на стенки теплообменных труб.

Аппараты с фильтрующим слоем катализатора в настоящее время наиболее распространены. Они применимы для любого типа каталитических реакций. В этих аппаратах слой или несколько слоев катализатора неподвижно лежат на решетчатой опоре (полке) или загружены в трубы и через неподвижный катализатор пропускается поток реагирующего газа. Катализатор имеет форму зерен, таблеток или гранул различных размеров, но, как правило, не менее 4—5 мм в поперечнике, так как при более мелких частицах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя катализатора и легче происходит его спекание.

Количество загруженного катализатора, высота, число слоев и расположение их в аппарате зависят от активности катализатора, характера каталитической реакции, условий теплообмена. Чем активнее катализатор и больше равновесный выход и скорость реакции, тем меньше контактной массы нужно загружать в аппарат и тем меньше высота слоя катализатора.

Особенности конструкции контактных аппаратов зависят в основном от конструктивного оформления теплообменных устройств. Поддержание оптимального температурного режима — наиболее сложная задача при конструировании контактных аппаратов. Для эндотермических реакций требуется непрерывный подвод тепла в зону катализа; для многих каталитических процессов требуется тонкая регулировка температурного режима, чтобы избежать побочных реакций. Наиболее трудно проводятся обратимые экзотермические реакции, при которых требуется неравномерный по высоте аппарата интенсивный отвод тепла из зоны катализа и полезное использование этого тепла.

Аппараты с фильтрующим слоем без теплообменных устройств наиболее просты по конструкции. Они работают на адиабатическом тепловом режиме, причем температурный режим регулируется только изменением состава и температуры исходного газа.

Такие аппараты можно применять: а) для практически необратимых экзотермических реакций, проводимых в тонком слое весьма активного катализатора (рис. 88), например, для окисления метанола в формальдегид; б) для реакций с низкой концентрацией реагентов, например при каталитической очистке газов путем окис-

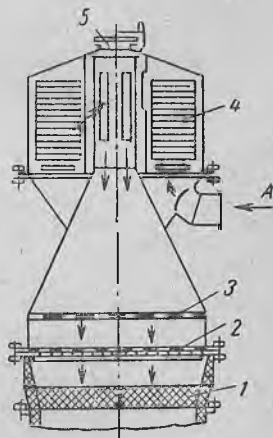


Рис. 87. Контактный аппарат с катализатором в виде сеток:

1 — кольца Рашига; 2 — сетки из катализатора; 3 — разделительная решетка; 4 — картонный фильтр; 5 — предохранительный клапан; А — ввод газа в аппарат

ления или гидрирования примесей; в) для экзотермических или эндотермических реакций с небольшим тепловым эффектом (рис. 89). В этом случае количество загруженного катализатора в случае его малой активности может быть весьма велико и высота слоя составляет иногда несколько метров.

В такого рода аппаратах имеет место адиабатический режим; следовательно, при экзотермических процессах температура реагирующих газов в слое катализатора возрастает пропорционально степени превращения x (для данной реакции). Возрастание температуры в результате адиабатического процесса можно вычислить по формуле

$$t_k = t_n + \frac{Q_p}{Gc} x, \quad (\text{VIII}, 13)$$

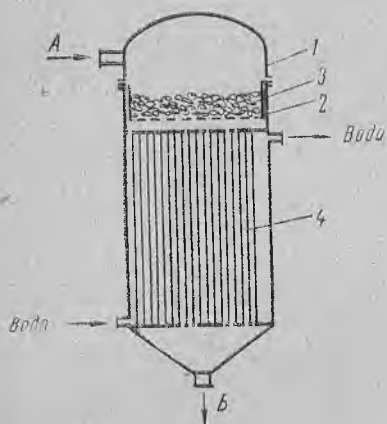


Рис. 88. Контактный аппарат с высокоактивным катализатором без теплообмена газов:

1 — корпус аппарата; 2 — решетка; 3 — катализатор; 4 — холодильник; А — исходные газы; Б — продукты реакции

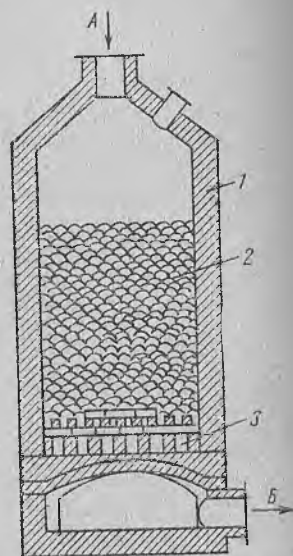


Рис. 89. Контактный аппарат без теплообмена для эндотермических процессов и экзотермических процессов с небольшим тепловым эффектом:

1 — корпус аппарата (футерованный); 2 — катализатор; 3 — колосниковая решетка; А — исходный газ; Б — продукты реакции

где t_k — конечная температура газа после прохождения слоя катализатора; t_n — начальная температура газа; $Q_p = q_p G_{пр}$ — тепловой эффект реакции при полном превращении ($x=1$); q_p — тепловой эффект реакции на 1 моль продукта; $G_{пр}$ — количество продукта (число молей); G — количество реакционной смеси; c — ее теплоемкость; x — степень превращения.

На рис. 90 показано, что выход продукта x обратимой экзотермической реакции в фильтрующем слое катализатора без теплообмена понижается с ростом теплового эффекта реакции Q и соответственно температуры в слое, т. е. если $Q_2 \geq Q_1$, то $x_2 \leq x_1$.

При эндотермических процессах ($-Q_p$) температура в слое катализатора понижается пропорционально величине теплового эффекта Q_p и степени превращения x согласно формуле (VIII,13).

Изменение (повышение при $+Q_p$ или понижение при $-Q_p$) температуры в слое уменьшается с понижением исходной концентрации основного реагирующего вещества $C_{и} = G_{пр}/G$. Поэтому в некоторых производствах специально понижают $C_{и}$, вводя избыток второго реагента или балластного газа (воздуха, азота, водяного пара и т. п.).

Аппараты такого типа применялись ранее для конверсии окиси углерода, прямой гидратации этилена, конверсии метана природного газа (см. стр. 319) и ряда других процессов. Простота конструкции является достоинством этих аппаратов. Однако они совершенно не обеспечивают оптимальный температурный режим, поэтому их заменяют более эффективными — с теплообменом.

Существует несколько способов теплообмена в контактных аппаратах, причем конструктивные приемы отвода тепла из реакционного объема и подведения тепла однотипны для проведения как экзотермических, так и эндотермических реакций. Примерная классификация контактных аппаратов с фильтрующим слоем катализатора по способам отвода (или подвода) тепла:

I. Контактные аппараты с периодическим подводом и отводом тепла.

II. Контактные аппараты с внешними теплообменниками.

III. Контактные аппараты с внутренними теплообменниками.

1. *Полочные* (ступенчатого отвода тепла):

- а) с теплообменниками между полками,
- б) с охлаждением между полками дополнительным введением холодных реагентов.

2. *Трубчатые* (непрерывного отвода или подвода тепла):

- а) с размещением катализатора в трубках,
- б) с размещением катализатора в межтрубном пространстве.

IV. Контактные аппараты с комбинированием нескольких приемов теплообмена.

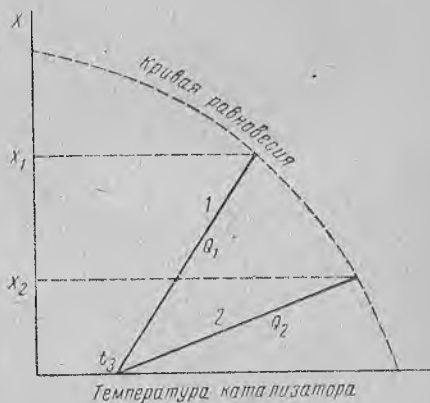


Рис. 90. Зависимость выхода продукта экзотермических реакций от теплового эффекта для однослойного контактного аппарата без теплообмена:

1 — адиабата при тепловом эффекте Q_1 ;
2 — адиабата при тепловом эффекте Q_2 ; t_3 — температура зажигания катализатора

Аппараты с периодическим подводом и отводом тепла применяются, главным образом, для эндотермических каталитических реакций. Они, как правило, однослойны (см. рис. 89). Снаружи, как и другие высокотемпературные аппараты, они покрыты слоем изоляции. Принцип их работы состоит в том, что в аппарат, в котором на решетке расположен слой катализатора, попеременно подают то реагирующие вещества, то теплоноситель (топочные газы, перегретый пар, воздух). Теплоноситель

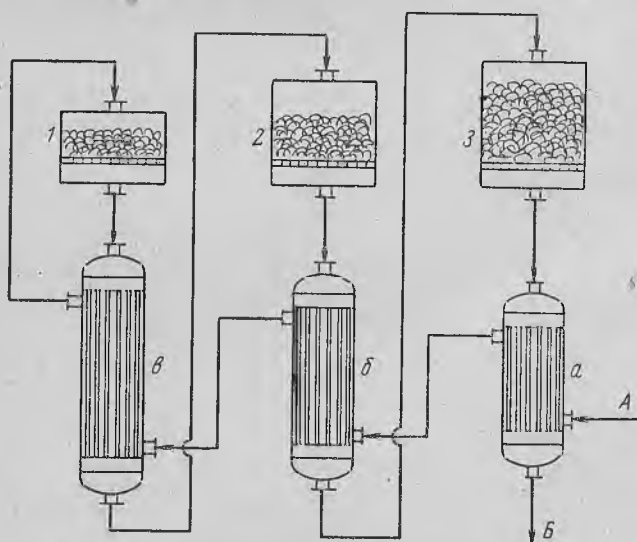


Рис. 91. Схема многоступенчатого контактирования с внешними теплообменниками:

1, 2, 3 — контактные аппараты; а, б, в — теплообменники; А — исходный газ; Б — продукты реакции

разогревает слой катализатора, решетку и футеровку до температуры реакции, после чего вновь пропускается реагирующая газовая смесь. Катализатор, решетка и футеровка являются аккумуляторами тепла. В некоторых случаях на решетку под катализатор насыпают слой инертного материала — теплоносителя, увеличивая общую теплоемкость аппарата и период его работы. Такие аппараты применялись для дегидрирования углеводородов, каталитического крекинга и других эндотермических процессов, в которых необходима регенерация катализатора, вследствие блокировки его поверхности продуктами побочных реакций. Аппараты этого типа малопродуктивны и вытесняются более совершенными и эффективными контактными аппаратами со взвешенным слоем катализатора.

В контактных аппаратах с внешними теплообменниками теплообмен производится между стадиями

контактирования для поддержания температурного режима, близкого к оптимальному.

На рис. 91 приведена принципиальная схема контактирования с промежуточным теплообменом во внешних теплообменниках; такая схема характерна для обратимых экзотермических реакций. Свежий газ нагревается в теплообменнике *а* за счет тепла продуктов реакции, прошедших контактирование, и затем последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников *б* и *в*, подогреваясь до температуры начала каталитической реакции (температуры зажигания t_3). Затем газ последовательно проходит

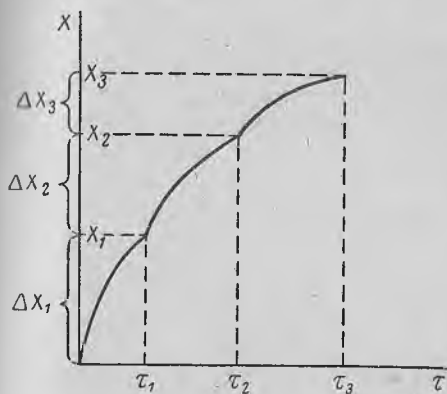


Рис. 92. Зависимость степени превращения от времени для трехступенчатого контактирования:

$\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ — степень превращения в контактных аппаратах 1, 2, 3 с внешними теплообменниками; x_1, x_2, x_3 — общий выход за время τ_1, τ_2, τ_3

через слои катализатора в контактных аппаратах и внутри труб соответствующих теплообменников.

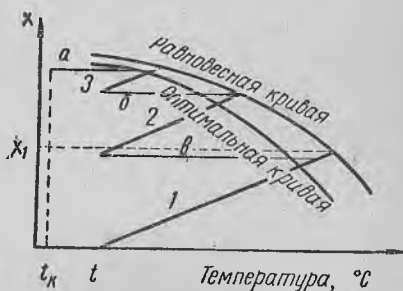


Рис. 93. Зависимость степени превращения от температуры для трехступенчатого контактирования с промежуточным охлаждением газа:

1, 2, 3 — адиабаты превращения; *а*, *б*, *в* — линии охлаждения газа

В соответствии с общими кинетическими закономерностями (см. рис. 20) выход продукта при катализе возрастает со временем по логарифмической кривой. Поэтому, как показано на рис. 92, доля от общего выхода Δx в каждом из контактных аппаратов 1, 2 и 3 (см. рис. 91) понижается по мере контактирования, т. е. $\Delta x_1 > \Delta x_2 > \Delta x_3$.

Соответственно постепенно уменьшаются тепловой эффект процесса и количество тепла, которое требуется отвести из каждого слоя. Происходящие при многоступенчатом контактировании изменения температуры и степени превращения показаны на рис. 93. При хорошей тепловой изоляции аппаратов в каждом слое катализатора 1, 2, 3 (см. рис. 91) происходит адиабатический процесс возрастания температуры пропорционально повышению степени превращения, что на рис. 93 показано прямыми 1, 2, 3. Количество катализатора в аппаратах 1, 2, 3, как правило, последовательно увеличивается. Однако степень превращения в каждом отдельном ап-

парате 1, 2, 3 (см. рис. 93) последовательно снижается, что соответствует закону действия масс и выражающим его кривым (см. рис. 92).

Охлаждение газа в теплообменниках *в, б, а* (см. рис. 91) изображается горизонталями *в, б, а* (см. рис. 93). Степень превращения в каждом слое катализатора ограничена пересечением адиабаты с кривой равновесия и в первом слое максимально достижимый выход продукта составляет лишь $x_1 = x_p$. Следовательно, чем больше ступеней контактирования и промежуточного охлаждения, тем выше выход продукта и режим ближе к оптимальному.

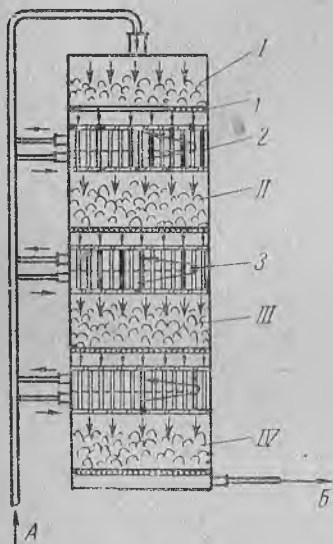


Рис. 94. Полочный контактный аппарат с теплообменниками между слоями:

1 — решетка; 2 — внутренний теплообменник; 3 — перегородка; I, II, III, IV — первый, второй, третий, четвертый слои катализатора (по ходу газа); А — газ из теплообменника; Б — газ в теплообменник

Установки с выносными теплообменниками используются сейчас редко вследствие их громоздкости. В современных контактных аппаратах промежуточный теплообмен чаще всего производят в теплообменниках, расположенных в полочном аппарате между слоями катализатора.

Полочные контактные аппараты — один из наиболее распространенных типов контактных аппаратов. Принцип их устройства состоит в том, что подогрев или охлаждение газа между слоями катализатора, лежащими на полках, производится в самом контактном аппарате с использованием различных теплоносителей или способов охлаждения.

Принципиальная схема полочного контактного аппарата для проведения экзотермических реакций изображена на рис. 94. Между дырчатыми полками, на которых расположены слои катализатора, размещены теплообменники.

В аппаратах такого типа высота каждого нижележащего слоя катализатора выше, чем расположенного над ним, т. е. увеличивается по ходу газа, а высота теплообменников уменьшается, так как по мере возрастания общей степени превращения скорость реакции снижается и соответственно уменьшается количество выделявшегося тепла.

В межтрубном пространстве теплообменников последовательно снизу вверх проходит свежий газ, охлаждая продукты реакции и нагреваясь до температуры начала реакции.

Процесс в контактном аппарате можно изобразить графиком, подобным рис. 93. В слоях катализатора происходит превращение

газа и адиабатический разогрев его за счет тепла реакции, а в трубках теплообменников — охлаждение. Теплообмен происходит по принципу противотока, т. е. самый холодный газ охлаждает продукты реакции перед последней ступенью контактирования. Более полное использование тепла реакции с понижением температуры до конечной температуры $t_k < t_z$ (температура зажигания) производится во внешнем теплообменнике (на рис. 94 он не показан).

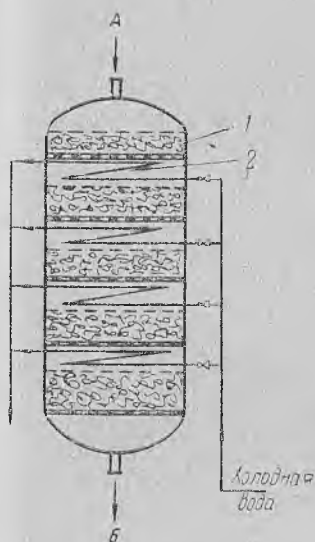


Рис. 95. Полочный контактный аппарат с водяными холодильниками между слоями катализатора:

1 — слой катализатора; 2 — холодильник; А — исходные газы; Б — продукты реакции

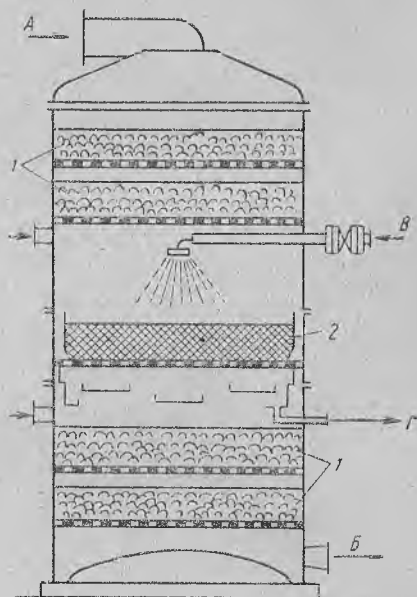
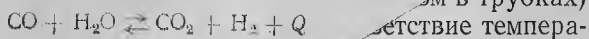


Рис. 96. Контактный аппарат (конвертор) с вспыскиванием воды между слоями катализатора:

1 — полки с катализатором; 2 — насадка испарителя; А — исходный газ; Б — продукты реакции; В — ввод конденсата; Г — выход конденсата

Промежуточное охлаждение между стадиями контактирования решается иногда размещением водяных холодильников между слоями катализатора (рис. 95).

В некоторых каталитических процессах промежуточное охлаждение возможно производить дополнительным введением одного из реагентов между стадиями контактирования. Таким реагентом может быть холодный газ, воздух, водяной пар. Примером может служить каталитическая конверсия окиси углерода с водяным паром, применяемая в производстве водорода. Выход водородом реакции



в трубах) вследствие темпера-

увеличивается при избытке водяного пара. Поэтому применяют контактные аппараты — конверторы (рис. 96), в которых газ охлаждается и дополнительно насыщается водяным паром при испарении воды в испарителе. Испаритель расположен между слоями окисножелезного катализатора и представляет собой полку с инертной насадкой, на которую форсунками разбрызгивается вода.

В полочных контактных аппаратах происходит ступенчатый, скачкообразный отвод тепла; каталитическая реакция и теплообмен ведутся отдельно последовательными этапами.

В трубчатых контактных аппаратах теплообмен происходит непрерывно и одновременно с каталитической реакцией. Аппараты с катализатором в трубах используются для эндотермических и экзотермических реакций. В первом слу-

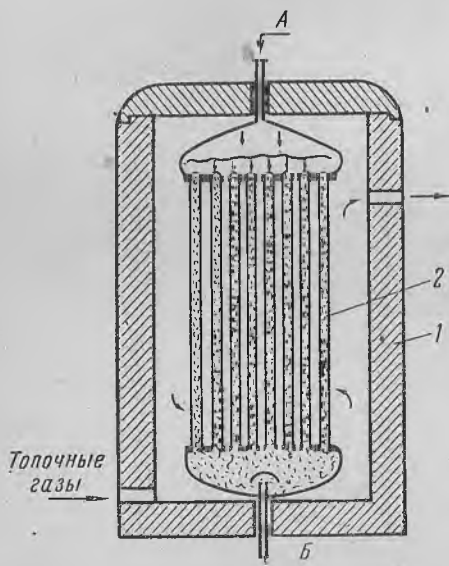


Рис. 97. Трубчатый контактный аппарат с катализатором в трубах и обогревом топочными газами:

1 — огнеупорная кладка; 2 — трубы с катализатором; А — исходные газы; Б — продукты реакции

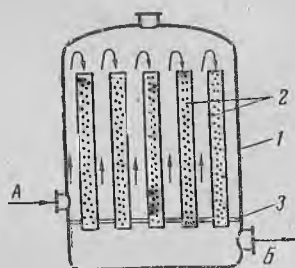


Рис. 98. Трубчатый контактный аппарат с катализатором в трубах:

1 — корпус аппарата; 2 — трубы с катализатором; 3 — трубная решетка; А — холодный реагирующий газ; Б — продукты реакции

чае в межтрубное пространство аппарата подаются горячие топочные газы, омывающие трубы с катализатором. Иногда такие аппараты устроены по типу трубчатого теплообменника, заключенного в обмуровку, в трубах которого находится катализатор (рис. 97), а иногда, как печь, по окружности которой расположены трубки с катализатором, а в центре циркулируют топочные газы. Реагирующая газовая смесь проходит катализаторные трубки противотоком теплоносителю, непрерывно нагреваясь до температуры реакции; тепло отходящих топочных газов используется для подогрева реагентов и в котлах-утилизаторах. По такому принципу устроены

контактные аппараты для дегидрирования бутана, каталитической конверсии метана (1-я стадия) и других процессов.

При проведении экзотермических реакций в трубчатых аппаратах теплообмен производится между катализатором и холодным, еще не прореагировавшим, газом. Катализатор находится в трубах, омываемых холодным газом, или в межтрубном пространстве.

Схема контактного аппарата с катализатором в трубах показана на рис. 98. Свежий газ, проходя снизу вверх, омывает трубы с катализатором, открытые сверху, и, поступая затем в них, проходит слоем катализатора сверху вниз противотоком хладагента. Отвод тепла реакции происходит здесь непрерывно в процессе реакции. Несмотря на это температурный режим в таких аппаратах далек от оптимального и часто менее благоприятен, чем в полочных аппаратах. Для плавного снижения температуры по мере контактирования требуется неравномерный отвод тепла по слою катализатора, т. е. в начале слоя должно отводиться во много раз больше тепла, чем в конце, так как скорость реакции и, следовательно, выделение реакционного тепла уменьшаются с повышением степени превращения. Такое распределение теплоотдачи не достигается в простых трубчатых аппаратах и поэтому верхняя и особенно средняя часть труб перегревается, а нижняя охлаждается до температур, при которых катализатор мало активен.

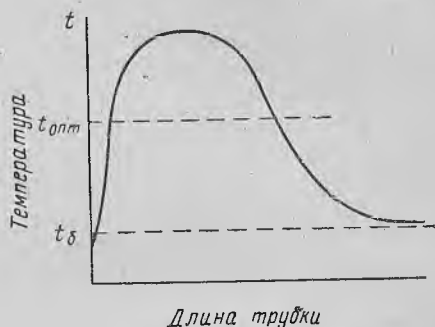


Рис. 99. Распределение температур в трубке с катализатором (с баней постоянной температуры $t_{\delta} = \text{const}$)

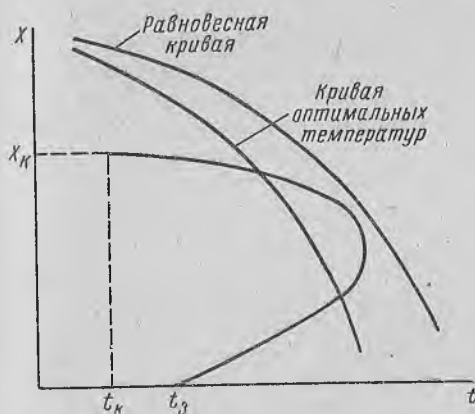


Рис. 100. Диаграмма изменения выхода продукта экзотермической реакции и температуры для трубчатого контактного аппарата с катализатором в трубах: t_3 и t_k — температура зажигания катализатора и конечная температура газа; x_k — общий выход продукта

Распределение температур по длине трубки с катализатором и график $x-t$ для трубчатого реактора (с катализатором в трубах) показаны соответственно на рис. 99 и 100. Несоответствие темпера-

турного режима оптимальному сильно снижает производительность катализатора, т. е. съем продукта с единицы его объема.

Более удачны по конструкции и чаще применяются контактные аппараты с двойными теплообменными трубками и расположением катализатора в межтрубном пространстве. Двойные теплообменные трубки (рис. 101) пронизывают слой катализатора, лежащий на решетке. Газ, поступающий в контактный аппарат, проходит по внутренним трубкам и затем по кольцевому пространству между внутренними и внешними теплообменными трубками. При этом газ подогревается до температуры реакции, охлаждая контактную массу, и затем входит в слой катализатора. Примером контактного аппарата с двойными теплообменными трубками может служить колонна синтеза аммиака при среднем давлении.

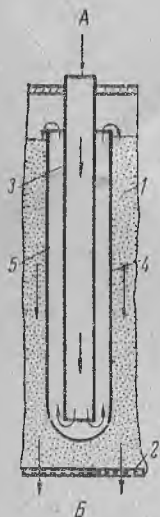


Рис. 101. Двойная теплообменная трубка:

- 1 — катализатор;
- 2 — дырчатая полка;
- 3 — внутренняя теплообменная трубка;
- 4 — внешняя теплообменная трубка;
- 5 — кольцевое пространство между трубками;
- А — исходный газ;
- Б — продукты реакции

В аппаратах с двойными теплообменными трубками распределение интенсивности отвода тепла и температур по высоте слоя катализатора ближе к оптимальным условиям, чем в простых трубчатых. Но эти аппараты также имеют ряд недостатков: неравномерное распределение температур по сечению аппарата, недостаточную интенсивность отвода тепла от катализатора, громоздкость теплообменных элементов и уменьшение вследствие этого полезного объема, занятого катализатором.

При конструировании контактных аппаратов часто применяют комбинирование нескольких приемов теплообмена. Встречаются, например, трубчатополочные аппараты с загрузкой катализатора на полках и в трубках, расположенных между полками (рис. 102), полочные с совмещением в одном аппарате разных приемов охлаждения между стадиями контактирования и т. п.

В комбинированных многоступенчатых аппаратах достигается наибольшее приближение к оптимальному температурному режиму по сравнению с другими типами аппаратов фильтрующего слоя.

Однако все контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора обладают следующими недостатками, присущими неподвижному катализатору и затрудняющими дальнейшую интенсификацию каталитических процессов:

1. В фильтрующем слое можно использовать лишь сравнительно крупные зерна или гранулы катализатора не менее 4—6 мм в поперечнике, так как при более мелких частицах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя. Внутренняя поверхность крупных частиц катализатора мало используется для катализа

и это снижает общую степень использования (производительность) катализатора.

2. В процессе работы частицы неподвижного катализатора спекаются и слеживаются, вследствие чего повышается гидравлическое сопротивление аппарата, нарушается равномерность распределения газа и снижается каталитическая активность катализатора.

3. Пористые зерна катализаторов имеют низкую теплопроводность, и скорость теплоотдачи от слоя к поверхности теплообмена очень мала. Поэтому невозможны интенсивный отвод тепла из неподвижного катализатора и равномерное распределение температур по сечению неподвижного слоя. Наиболее интенсивный отвод тепла мог бы быть достигнут при расположении водяных или воздушных холодильников в самом слое катализатора; однако из-за малой теплопроводности неподвижного слоя этот прием недопустим, так как катализатор «затухает» вблизи холодильников, т. е. температура его резко снижается и реакция прекращается.

4. Плохие условия теплообмена в фильтрующем слое катализатора не позволяют четко регулировать температуру и поддерживать оптимальный температурный режим. Поэтому, например, для экзотермических реакций наблюдается повышение температуры по мере достижения более высоких степеней контактирования вместо постепенного снижения температуры согласно кривой оптимальных температур (см. рис. 83 и 84). Отклонения от оптимального температурного режима снижают производительность катализатора.

5. В аппаратах с неподвижным катализатором невозможна его непрерывная регенерация, необходимая для многих процессов технологии органических веществ.

Аппараты со взвешенным (кипящим) слоем катализатора в последние годы применяют взамен аппаратов с фильтрующим слоем. Принцип взвешенного слоя устраняет перечисленные недостатки и позволяет значительно упростить конструкцию контактных аппаратов. В аппаратах со взвешенным слоем применяется обычно мелкозернистый катализатор с диаметром частиц 0,5—2 мм; в некоторых случаях применяется катализатор с размерами зерен выше 3 мм. Взвешенный слой мелких частиц ка-

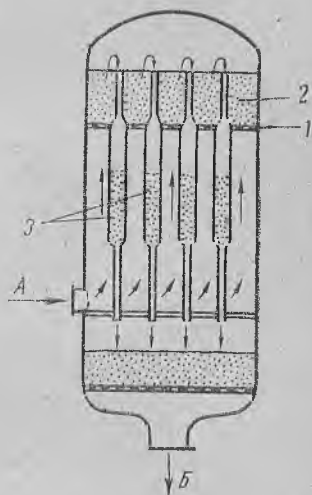


Рис. 102. Комбинирование в контактном аппарате полок и трубок с катализатором:

1 — полка; 2 — катализатор;
3 — трубка с катализатором;
А — исходные газы; Б — продукты реакции

тализатора образуется в газовом (или жидком) потоке реагирующих веществ. Для этого газ пропускают снизу вверх через решетку, на которой находится катализатор с такой скоростью, чтобы частицы катализатора пришли в движение и весь слой перешел из неподвижного во взвешенное состояние. Во взвешенном слое зерна катализатора передвигаются во всех направлениях, совершая линейные и вихревые движения, в результате ускоряется диффузия реагентов из ядра потока к частицам катализатора. Внешний вид слоя напоминает кипящую жидкость, откуда и произошло название «кипящий» слой.

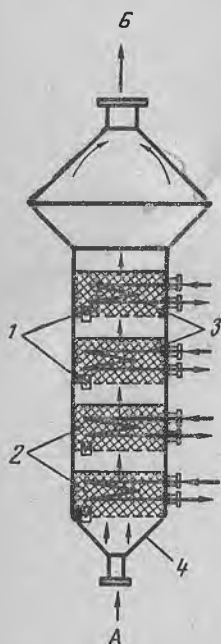


Рис. 103. Многослойный контактный аппарат со взвешенными слоями катализатора:

1 — газораспределительная колпачковая решетка; 2 — взвешенный слой катализатора; 3 — водяной холодильник; 4 — газораспределительный конус; А — исходные газы; Б — продукты реакции

Принципиальная схема контактного аппарата со взвешенным слоем катализатора для экзотермических реакций приведена на рис. 103. В контактном аппарате имеется одна или несколько газораспределительных решеток. Реагирующая газовая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой полкой взвешенный слой катализатора. Продукты реакции удаляются из верхней расширенной части аппарата. Расширение предназначено для выделения из газа унесенных частиц катализатора. Отвод тепла из катализатора производится при помощи водяных холодильников, размещенных внутри слоев. Такой прием теплообмена позволяет отводить тепло интенсивно и регулировать интенсивность теплоотвода по слоям. Подбирая требуемую поверхность теплообмена в каждом слое, можно добиться максимального приближения к кривой оптимальных температур. Конструкция теплообменных устройств и всего контактного аппарата со взвешенным слоем проста; не требуется сложных и громоздких промежуточных внутренних и внешних теплообменников и, кроме того, общая поверхность теплообмена значительно меньше, чем в аппаратах с фильтрующим слоем. Такое упрощение и сокращение теплообменных устройств возможно благодаря особым свойствам взвешенного слоя. Вследствие непрерывного движения твердых частиц тепло переносится конвекцией, и температура внутри слоя выравнивается. Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена в десятки раз выше, чем для фильтрующего слоя. По этим причинам возможен интенсивный отвод тепла из слоя без опасности затухания контактной массы, а также переработка газа с высокой концентрацией реагентов без опасности перегрева катализатора. По тем

тующим слоем. Такое упрощение и сокращение теплообменных устройств возможно благодаря особым свойствам взвешенного слоя. Вследствие непрерывного движения твердых частиц тепло переносится конвекцией, и температура внутри слоя выравнивается. Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена в десятки раз выше, чем для фильтрующего слоя. По этим причинам возможен интенсивный отвод тепла из слоя без опасности затухания контактной массы, а также переработка газа с высокой концентрацией реагентов без опасности перегрева катализатора. По тем

же причинам отпадает необходимость предварительного подогрева поступающей газовой смеси до температуры зажигания катализатора, так как подогрев легко осуществляется при поступлении в слой за счет его высокой теплопроводности. Благодаря изотермическим условиям в каждом слое в аппаратах взвешенного слоя легко осуществляется автоматическое регулирование температурного режима.

Изотермические условия во взвешенном слое катализатора обеспечивают более высокий выход продукта экзотермической реакции по сравнению с фильтрующим слоем. На рис. 104 приведена изотерма превращения во взвешенном слое (с отводом тепла из него) и адиабата превращения в фильтрующем слое катализатора.

Важнейшее преимущество взвешенного слоя — это повышение производительности катализатора в результате уменьшения размеров частиц, и, следовательно, полного использования внутренней поверхности катализатора, а также вследствие большого приближения к оптимальной температуре.

Главным недостатком взвешенного слоя по сравнению с неподвижным является снижение движущей силы процесса вследствие более полного перемешивания газа, а также из-за прохождения части газа через слой в виде крупных пузырей. Как было показано, снижение движущей силы пропорционально степени превращения в данном слое; она сильно снижается при высокой степени превращения в одном слое (см. главу IV). Применение многослойных аппаратов позволяет сблизить движущую силу процесса в аппаратах со взвешенным и неподвижным катализатором и одновременно приблизить температурный режим к оптимальному.

Другой недостаток — истирание зерен катализатора, особенно острых углов и ребер. Для взвешенного слоя необходимы высокопрочные, износоустойчивые, мелкозернистые контактные массы, те же контактные массы, которые используются в неподвижном слое, как правило, не применимы.

Аппараты взвешенного слоя с успехом применяются при проведении эндотермических процессов: дегидрирования углеводородов, гидроформинга (дегидрогенизации и дегидроциклизации на-

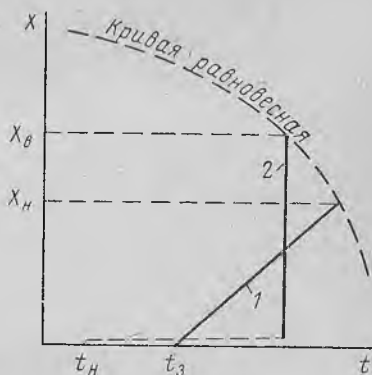


Рис. 104. Зависимость выхода продукта экзотермической реакции от температуры для фильтрующего и взвешенного слоя катализатора:

1 — адиабата превращения в фильтрующем слое; 2 — изотерма превращения во взвешенном слое; x_H и x_B — выход продукта в неподвижном (фильтрующем) и взвешенном слое; t_3 — температура зажигания катализатора; t_H — температура газа на входе во взвешенный слой катализатора

финов), каталитического крекинга и др. При проведении этих процессов в аппаратах со взвешенным слоем катализатора теплоносителем служит предварительно нагретая реагирующая газовая смесь, а иногда также сам катализатор.

В последние годы контактные аппараты со взвешенным слоем катализатора, разработанные в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, начали с успехом применять для экзотермических процессов, в частности, в производстве серной кислоты для контактного окисления SO_2 в SO_3 и для синтеза аммиака.

В зависимости от условий технологического процесса применяются контактные аппараты взвешенного слоя без регенерации катализатора и с непрерывной регенерацией последнего (рис. 105).

В процессах, где требуется регенерация катализатора, применение взвешенного слоя не только

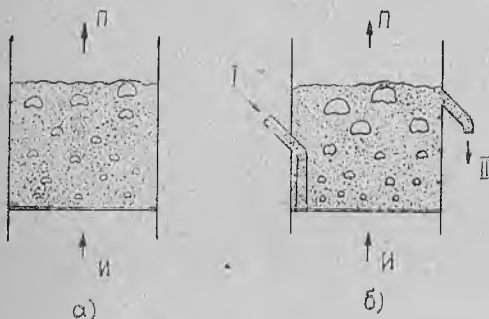


Рис. 105. Схема взвешенного слоя:

а — без регенерации катализатора; б — с регенерацией катализатора; И — исходный газ; П — продукты реакции; I — регенерированный катализатор; II — катализатор на регенерацию.

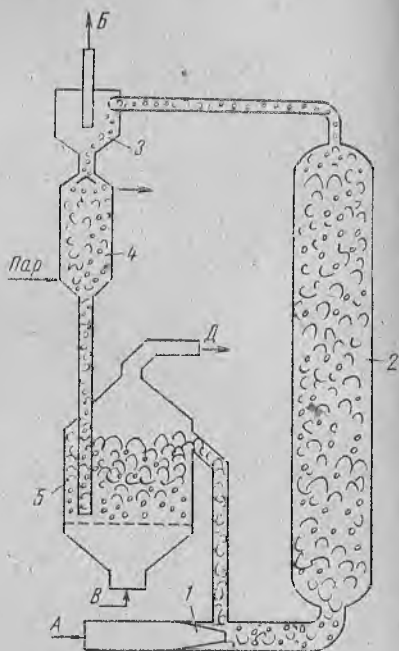


Рис. 106. Схема установки каталитического крекинга с потоком взвеси пылевидного катализатора:

1 — эжектор; 2 — контактный аппарат с движущимся катализатором; 3 — сепаратор; 4 — отпарная емкость; 5 — регенератор (реактор со взвешенным слоем); 6 — парогазовая смесь на ректификацию; А — пары сырья из трубчатой печи; В — воздух; Д — топочные газы в паровой котел.

интенсифицирует процесс, но и обеспечивает его непрерывность благодаря циркуляции катализатора между контактным аппаратом и регенератором.

В аппаратах с движущимся катализатором образуется поток взвеси катализатора, так как скорость паро-газовой смеси столь велика, что силы трения газа о зерна катализатора превышают массу зерен. В этом случае тонко измельченный или пылевидный катализатор движется вместе с

газовым потоком и выносится вместе с ним из верхней части контактного аппарата (рис. 106). Основная масса катализатора отделяется от продуктов реакции в циклонных сепараторах и эжектором передается в регенератор, где во взвешенном слое происходит выжигание углеродных веществ с поверхности катализатора воздухом. Регенерированный раскаленный катализатор через колодез и стояк отводится на смешение с парами сырья и при помощи эжектора вновь подается в реактор.

Недостатком установок с движущимся катализатором является трудность полного отделения пылевидного катализатора от газового потока. В этих установках много места занимают уловители катализаторной пыли: циклоны, электрофильтры.

Процессы с жидкими реагентами и твердым катализатором имеют ограниченное применение. Реакторы для этих процессов, как и в случае газообразных реагентов, могут содержать катализатор в виде неподвижных стержней, кусков или зернистого фильтрующего слоя, взвешенного слоя и потока взвеси катализатора. Перемешивание катализатора с реагентами можно осуществлять также в баках или автоклавах с мешалками.

В аппаратах с жидкими реагентами и твердым катализатором внутренние теплообменники обычно не применяются; тепло отводится с жидкостью, содержащей продукты реакции. В некоторых случаях реакторы снабжены рубашками для нагрева паром или охлаждения водой. К каталитическим процессам этого типа относятся, например, некоторые виды полимеризации углеводородов с участием металлических катализаторов (натрия, калия, лития) или их солей, в частности полимеризация бутадиена с натриевым катализатором в виде стержней или взвеси, а также полимеризация изобутилена с хлористым алюминием в качестве катализатора.

Более широко применяются аппараты для каталитических процессов с участием газообразных и жидких реагентов и катализатора — жидкости или взвеси твердого в жидкости. Аппаратурное оформление этих процессов чаще всего основано на барботаже газового реагента через раствор или взвесь катализатора в жидкости. Реакционные аппараты обычно представляют собой полые барботажные колонны, снизу которых подается газ и сверху же или сверху подводится жидкость с растворенным или распределенным в ней катализатором. Во многих процессах требуется постоянно регенерировать катализатор. Поэтому отработанная жидкость с катализатором выводится из реактора на регенерацию, а на смену ей непрерывно поступает регенерированная. Если реакция сильно экзотермична, то отвод тепла производится при помощи холодильников, размещенных в колонне.

Такие аппараты используются для многих каталитических реакций гидрирования, гидратации, алкилирования, окисления с участием жидких и газообразных реагентов. Примерами могут служить

гидратация ацетилена в ацетальдегид, окисление ацетальдегида в уксусную кислоту и т. п.

Каталитические реакции с участием двух жидких фаз характерны, главным образом, для полимеризации жидких мономеров в эмульсии. Полимеризуемая жидкость эмульгируется обычно в водном растворе, содержащем эмульгатор и катализатор или инициатор. Эмульгирование и полимеризация ведется непрерывно в батареях реакторов с мешалками — полимеризаторов.

6. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОНТАКТНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Технологические расчеты контактных аппаратов производятся в различных случаях: в период завершающей стадии научного исследования, при проектировании цехов и заводов, при технологическом обследовании работающих цехов и аппаратов. Порядок расчета и применение формул меняется в зависимости от известных сведений и поставленной задачи. Ниже приводятся основные элементы технологического расчета, которые применяются в различных случаях в той или иной последовательности.

Тип аппарата, его ориентировочная производительность и степень превращения основного исходного компонента в целевой продукт определяются заранее при составлении технологической схемы или же задаются (при обследовании они известны).

Для выбора оптимального варианта сравнивают различные типы аппаратов по основным технико-экономическим показателям и прежде всего: 1) по массе металла на единицу продукции; 2) по интенсивности работы катализатора, которая для газовых реакций определяется по формуле

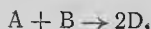
$$I = VC\beta\rho, \quad (\text{VIII}, 14)$$

где I — количество продукта, получаемое с 1 м^3 катализатора, кг/ч (т/сутки); V — объемная скорость, выраженная отношением объема газовой смеси, выходящей из аппарата в течение часа, к объему загруженной в аппарат контактной массы, $\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}^3$ (ч^{-1}); C — концентрация продукта в выходящей газовой смеси, $\text{м}^3/\text{м}^3$ (доли единицы); ρ — плотность газообразного продукта, кг/м^3 ; β — безразмерный коэффициент перехода от рабочих условий (t, P) к нормальным.

Контактные аппараты для обратимых экзотермических реакций в фильтрующем слое катализатора:

1. В начале расчета рекомендуется построить ориентировочную диаграмму $x-t$ (см. рис. 93 и 100). Особенно важно это построение для многополочных аппаратов. Равновесную кривую x_p-t

проводят по справочным данным. Однако в справочниках чаще приведены значения констант равновесия, тогда по ним вычисляют значения x_p , используя формулы типа (IV, 14) и (IV, 15). При этом получают уравнения различной сложности. Наиболее просто решается относительно x_p уравнение (IV, 15) для модельной реакции



протекающей без изменения объема:

$$x_p = \frac{\sqrt{K_p}}{\sqrt{K_p} + 2}. \quad (\text{VIII}, 15)$$

Однако для других типов реакций в уравнение (VIII, 15) включаются члены, учитывающие изменение объема реакционной смеси и формулы для расчета x_p сильно усложняются. В этом случае член x_p входит в правую и левую части уравнения и вычисляется методом последовательных подстановок ориентировочных значений x_p в правую часть уравнения. При отсутствии таблиц со значениями констант равновесия при различных температурах их вычисляют по формулам типа (IV, 24)—(IV, 30).

Кривую оптимальных температур строят по опытным данным (см. рис. 83) или же оптимальные температуры $T_{оп}$ вычисляют по значениям, известным из кривой равновесных температур T_p :

$$T_{оп} = \frac{T_p}{1 + \frac{2,3RT_p}{mQ_p} \lg \frac{E + mQ_p}{E}}, \quad (\text{VIII}, 16)$$

где T — температура, °K; R — газовая постоянная, кдж/моль · град; m — коэффициент в уравнении реакции при веществе, находящемся в недостаточном количестве против стехиометрии; Q_p — теплота реакций, кдж/моль; E — энергия активации, кдж/моль.

В частных случаях применяются формулы для вычисления $t_{оп}$ по степени превращения x . Кривые действительного (или желаемого) хода процесса строят по типу рис. 93 для многополочных аппаратов с адиабатическими процессами в каждом слое катализатора или же по типу рис. 100 для аппаратов с внутренним теплообменом.

2. Материальный баланс для всего аппарата и по стадиям превращения (полкам многослойного аппарата) составляют по известному методу с использованием диаграмм $x-t$ (см. главу IV). Из материального баланса определяют количество газовой смеси, поступающей в аппарат V_r м³/сек, и по стадиям превращения.

3. Количество контактной массы по стадиям контактирования и в целом по аппарату определяют из кинетического уравнения типа

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C, \quad (\text{VIII}, 17)$$

предполагая, что процесс идет в кинетической области и в условиях идеального вытеснения. В уравнении (VIII, 17) x должно быть задано или определено из диаграммы $x-t$; ΔC определяется произведением концентраций в зависимости от порядка реакции; k известно из опытных данных или определено методами моделирования; влияние температуры на скорость реакции определяют по уравнению Аррениуса. Определяемой величиной в (VIII, 17) при проектировании служит время контакта газа с катализатором τ . Следует отметить, что уравнения скорости реакции во многих случаях аналитически не интегрируются. Поэтому для приближенных расчетов используют метод графического интегрирования. Предпочтительнее использование электронных вычислительных машин, на которых при разработанной программе можно варьировать параметры процесса и быстро находить оптимальное сочетание температуры, концентраций исходных компонентов и количества ступеней превращения, соответствующих максимальному значению скорости процесса. Зная τ , вычисляют объем контактной массы v_k , m^3 :

$$v_k = \xi V_r \tau \quad (\text{VIII}, 18)$$

и объемную скорость газовой смеси, q^{-1} (сек^{-1})

$$V = \frac{V_r}{v_k},$$

которая является мерилем интенсивности работы катализатора в ряде каталитических процессов. Коэффициент запаса ξ чаще всего принимается по опытным данным в пределах 1,3—2,5. Пределы запаса меняются для различных реакций и катализаторов и по стадиям превращения на данном катализаторе. По существу ξ включает влияние на процесс внешне- и внутридиффузионного торможения, снижение движущей силы вследствие перемешивания газа в слое, а также запас на падение активности катализатора во время заданного срока его эксплуатации.

Для ряда хорошо исследованных каталитических процессов коэффициент запаса можно приближенно определить по известным значениям параметров, определяющих скорость диффузионных процессов. Для этого нужно знать коэффициенты диффузии газов в потоке D_1 и в порах контактной массы D_2 при известных размерах зерен d_z , их пористости, определяемой соотношением кажущейся ρ_k и истинной ρ_n плотности. Также должны быть известны радиусы основных пор r_n , скорость обтекания зерен газом w_n , отравляемость катализатора α .

4. Площадь сечения аппарата F определяют по формуле

$$F = \frac{V_r}{w_{\phi}}, \quad (\text{VIII}, 19)$$

где w_{ϕ} — фиктивная линейная скорость газа в слое, рассчитанная на полное сечение аппарата. При этом истинная скорость газа в

свободном пространстве между зернами $w_{\text{н}}$ подбирается в таких пределах, чтобы с одной стороны поток газа был достаточно турбулизован (критическое число Re) для улучшения тепло- и массопередачи между газом и зернами, а с другой стороны гидравлическое сопротивление слоя было не слишком велико:

$$w_{\text{ф}} = w_{\text{н}} \varepsilon, \quad (\text{VIII}, 20)$$

где ε — порозность зернистого слоя, равная отношению свободного объема между зернами к общему объему слоя.

5. Высоту слоя катализатора H вычисляют из выражения

$$H = \frac{v_{\text{к}}}{F} = \frac{4v_{\text{к}}}{\pi D_{\text{а}}^2} = w_{\text{ф}} \tau. \quad (\text{VIII}, 21)$$

6. Тепловой баланс аппарата (см. главу IV) обычно приходится составлять несколько раз, варьируя при этом величины теплообменных поверхностей и температуры по стадиям контактирования, так чтобы получить желаемый технологический режим, ориентировочно заданный диаграммой $x-t$.

После определения оптимальных условий теплоотвода нередко приходится изменять диаграмму $x-t$ и уточнять (пересчитывать) выполненные ранее расчеты.

7. Гидравлическое сопротивление аппарата

$$\Delta P = \Delta P_{\text{с}} + \Delta P_{\text{р}} + \Delta P_{\text{м}}, \quad (\text{VIII}, 22)$$

где наибольшим является гидравлическое сопротивление слоев катализатора $\Delta P_{\text{с}}$, но приходится учитывать также сопротивление распределительных решеток и решеток, несущих катализатор $\Delta P_{\text{р}}$, а также местные сопротивления $\Delta P_{\text{м}}$ в теплообменниках, на входе в аппарат и на выходе из него.

Сопротивление каждого слоя можно рассчитывать по формуле Н. М. Жаворонкова:

$$\Delta P_{\text{с}} = \varphi \frac{S}{\varepsilon^3} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{ф}}^3}{2g} H [\text{кг}/\text{м}^2 \text{ (мм вод. ст.)}], \quad (\text{VIII}, 23)$$

где φ — коэффициент трения газа о зерна, который для гранулированных контактных масс можно рассчитать по формуле

$$\varphi = 3,7 Re^{-0,36}, \quad (\text{VIII}, 24)$$

где

$$Re = \frac{4w_{\text{ф}}}{S_{\text{в}}}; \quad (\text{VIII}, 25)$$

S — внешняя поверхность зерен на 1 м^3 катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3 \text{ (м}^{-1}\text{)}$; ε — порозность слоя; ρ — плотность газа; g — ускорение силы тяжести.

Как видно из (VIII, 23), особенно сильно влияет на $\Delta P_{\text{с}}$ порозность слоя, которую и стремятся повысить путем увеличения размера гранул, придания им фасонной или кольцообразной формы.

Сопротивление каждой решетки выражается уравнением

$$\Delta P_p = \varphi_p \frac{\rho_r w_p^3}{2g}, \quad (\text{VIII}, 26)$$

где φ_p — коэффициент сопротивления решетки, зависящий от ее толщины и имеющий минимальное значение $\varphi_p = 1,45$ при $\delta = 5$ мм.

Последующие конструктивные и особенно экономические расчеты нередко заставляют изменять некоторые параметры работы аппарата, т. е. производить пересчеты.

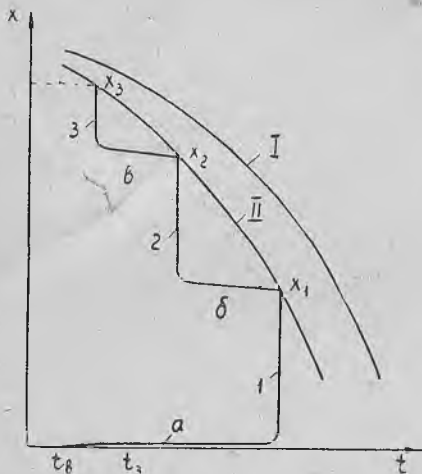


Рис. 107. Изменение степени превращения и температуры для трехступенчатого контактирования в аппарате со взвешенными слоями катализатора:

I — равновесная кривая; *II* — оптимальная кривая;
1, 2, 3 — изотермы превращения; *a* — нагревание газа в нижней части первого слоя; *b*, *в* — охлаждение газа в нижней части второго и третьего слоев

дающие газовую смесь в слоях или между слоями катализатора.

На рис. 107 приведен пример диаграммы для расчета трехполочного реактора с кипящими слоями катализатора. Линии 1, 2, 3 изотермического превращения в слоях катализатора не выражают процесс во времени или по высоте слоя. Фактически вследствие почти полного перемешивания процесс в каждом слое идет вблизи точек x_1 , x_2 , x_3 , т. е. на линии оптимальных температур.

2. Оптимальный размер (диаметр) зерен катализатора d_z определяется исходя из кинетических и гидродинамических соображений. По данным кинетических опытов или аналитическим расчетам находят максимальный размер зерна, при котором внутридиффузионное торможение существенно не влияет на скорость процесса. В зависимости от пористости зерна и от соотношения скоростей диффузии и реакции для данной реагирующей смеси допустимые

Контактные аппараты для обратимых экзотермических газовых реакций во взвешенном слое катализатора:

1. В диаграмме $x-t$, которая вычерчивается для ориентировки последующего расчета, равновесная и оптимальная кривые строятся по тем же правилам и формулам, что и для аппаратов с неподвижным катализатором.

Линии (кривые) же действительного хода процесса строят, исходя из предположения о полном выравнивании температур на каждой полке, причем вид этих линий (кривых) мало зависит от того, где помещены теплообменные элементы, охлаждающие

размеры зерна катализатора колеблются от 0,5 до 4 мм *. Однако по результатам последующих гидродинамических расчетов, прежде всего гидравлического сопротивления слоя, максимально допустимый размер зерна может оказаться не оптимальным. Линейная скорость газа в слое, а следовательно, и высота слоя (при заданной объемной скорости) повышаются с увеличением размера зерна. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления слоя необходимо применять более мелкие зерна, чем максимально допустимые по кинетике процесса. Но для равномерного распределения газа необходима минимальная высота слоя зерен (50—100 мм) и если по расчетам (например, для активного катализатора) получается слой меньшей высоты, то следует увеличивать и высоту, и, соответственно, размеры зерна. Окончательно размеры зерна уточняются после определения гидравлического сопротивления.

3. Рабочая скорость газа в слое должна быть выше критической скорости перехода зерна из неподвижного во взвешенное состояние w_v , но меньше скорости, при которой происходит унос зерен из аппарата w_y . Однако этот интервал очень велик и для сравнительно узких гранулометрических фракций катализаторов ($\max d_3 \cong 2d_3 \min$), обычно $w_y \geq 10w_v$. Для определения w_v и w_y можно найти ряд формул в специальных руководствах. Эти формулы выведены на основе опытов различными исследователями; все они дают результаты вычисления, близкие к опытным, и все приводятся к виду

$$Re_{v,y} = aAr^m + b, \quad (\text{VIII}, 27)$$

где $Re_{v,y}$ — критерий Рейнольдса, включающий соответственно поставленной задаче w_v или w_y ; Ar — критерий Архимеда, a и b — коэффициенты. Конкретные расчетные формулы такого вида см. (VII, 11) и (VII, 13).

При определении рабочей скорости газа w следует учитывать, что с увеличением w возрастают коэффициенты скорости массо- и теплопередачи, но снижается движущая сила процесса катализа вследствие усиления перемешивания газовой фазы. Кроме того, повышение скорости газа вызывает рост гидравлического сопротивления решетки, увеличение высоты взвешенного слоя и усиливает истираемость катализатора. Для катализа под атмосферным давлением применяют $w = 2w_v - 3w_v$; в колоннах высокого давления нерационально большое увеличение высоты взвешенного слоя и потому применяют $w = 1,3 - 2w_v$. Если наиболее важной задачей является теплоотдача от взвешенного слоя к теплообменникам, то $w = 4w_v - 6w_v$.

4. Материальный баланс составляют так же, как и для фильтрующего слоя (см. главу IV).

5. Количество контактной массы определяется по той же методике, что и для неподвижного слоя (см. стр. 273). Однако в этом

* Размеры зерна катализатора в процессе окисления SO_2 около 1 мм, конверсии CO около 2 мм, синтеза NH_3 около 4 мм.

случае иногда принимают условия полного перемешивания и соответственно время пребывания газа в слое определяется из выражения

$$\tau = \frac{x}{k\Delta C}, \quad (\text{VIII}, 28)$$

где x находят из уточненной диаграммы $x-t$ (см. рис 107); k определяется так же, как и для неподвижного слоя; ΔC определяется по концентрациям на выходе из слоя.

Объем контактной массы вычисляется по формуле (VIII, 18), но коэффициент запаса в этом случае близок к единице, так как фактическая движущая сила процесса при оптимальных условиях значительно выше принятой в (VIII, 28), что уже создает запас катализатора, кроме того, ввиду малого размера зерен и турбулентности слоя диффузия не влияет на ход процесса.

Для ряда процессов получены более точные уравнения, чем формулы типа (VIII, 28), в которых учитывается степень перемешивания газа.

6. Внутренний диаметр аппарата D_a вычисляется на основе объема газа V_r , определенного при составлении материального баланса с учетом температуры и степени превращения газа (изменения объема) по полкам:

$$D_a = \sqrt{\frac{4V_r}{\pi\omega}}, \quad (\text{VIII}, 29)$$

где ω — средняя скорость газа.

7. Исходная высота слоя катализатора H_0 (в неподвижном состоянии) вычисляется по формуле (VIII, 21).

8. Тепловой расчет выполняют по методике, описанной в расчете аппаратов с неподвижными слоями катализатора. Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к теплообменной поверхности в среднем в 10 раз выше, чем от неподвижного слоя. Поскольку для условий кипящего слоя применимы водяные холодильники, величина теплообменной поверхности может быть снижена в 10—40 раз по сравнению с газовыми теплообменниками.

9. Гидравлическое сопротивление аппарата определяют по формуле (VIII, 22). Однако сопротивление слоя катализатора здесь не зависит от скорости газа и вычисляется из уравнения

$$\Delta P_c = \rho_z H_0 (1 - \varepsilon_0) = \rho_n H_0 \text{ мм вод. ст.}, \quad (\text{VIII}, 30)$$

где ρ_z — кажущаяся плотность зерен катализатора; ρ_n — насыпная плотность катализатора; ε_0 — порозность неподвижного слоя, которую для шариковых катализаторов принимают равной 0,4.

Гидравлическое сопротивление решетки ΔP_p в аппаратах с кипящим слоем имеет большое значение для равномерного распределения газа по слою. Минимально необходимое сопротивление опреде-

ляется из формулы

$$\Delta P_{p \min} = \Delta P_c \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_B^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right), \quad (\text{VIII}, 31)$$

где ε — порозность взвешенного слоя.

Исходя из заданного сопротивления $\Delta P_{p \min}$, рассчитывают свободное сечение решетки, а затем и другие конструктивные параметры решетки и всего аппарата.

Значение ε рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \left(\frac{18Re + 0,36Re^2}{Ar} \right)^{0,21}. \quad (\text{VIII}, 32)$$

7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ, РАДИОХИМИЧЕСКИХ, БИОХИМИЧЕСКИХ, ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И УЛЬТРАЗВУКА В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Фото-, радио- и биохимические процессы сходны с обычными каталитическими в отношении ускорения химических реакций, которые при наличии этих возбуждений происходят по иному пути, чем при взаимодействии молекул без участия возбудителей.

Фотохимическими называются реакции, вызываемые или ускоряемые действием света. Энергия, необходимая для возбуждения или протекания реакций, подводится к реагентам в виде электромагнитных колебаний.

Элементарный механизм фотохимических реакций заключается в активации молекул реагирующих веществ при поглощении фотонов. При поглощении света меняется электронная структура молекулы; электроны наружных оболочек атомов, осуществляющие химическую связь, возбуждаются и молекула становится способной к химическим превращениям.

Фотохимические реакции могут иметь различный характер и подразделяются на две основные группы. К первой группе относятся реакции, термодинамически способные к самопроизвольному протеканию в данных условиях. Для этих реакций свет и другие электромагнитные колебания играют роль возбудителя, инициатора. Они имеют обычно цепной характер; поглотившие свет молекулы диссоциируют и активированные атомы или группы атомов служат инициаторами вторичных химических реакций.

Вторая группа фотохимических реакций — это реакции, которые в данных условиях термодинамически не могут протекать самопроизвольно, и для проведения которых необходимо непрерывно затрачивать внешнюю энергию. Эта энергия подводится в виде электромагнитных колебаний. Количество превращенного вещества в этом случае прямо пропорционально количеству поглощенной световой энергии.

Оба типа фотохимических реакций протекают в природе и используются в промышленности. К фотохимическим реакциям относятся, например, применяемые в химической промышленности процессы хлорирования и бромирования углеводородов и других веществ, синтеза некоторых высокополимеров (полистирола), сульфохлорирование парафинов и т. п. К фотохимическим реакциям второй группы относится, например, природный процесс фотосинтеза, т. е. синтез углеводов из двуокиси углерода воздуха в растениях под действием солнечного света, поглощаемого пигментом растений — хлорофиллом.

В процессе фотосинтеза растительный покров земного шара ежегодно усваивает 175 млрд. *т* углерода из двуокиси углерода земной атмосферы, а 1 м² зеленых листьев синтезирует около 15 кг сухого органического вещества. Решение проблемы промышленного фотосинтеза, т. е. раскрытие механизма этого процесса и воспроизведение его в промышленности, могло бы удовлетворить пищевые и энергетические потребности человечества.

Особой группой химических процессов, осуществляемых под действием света, являются так называемые фотокаталитические реакции, в которых свет поглощается не реагирующими веществами, а катализатором, ускоряющим фотохимическую реакцию. Такого типа реакции идут, как правило, между газообразными или жидкими реагентами на поверхности твердого катализатора в результате суммарного воздействия катализатора и световой энергии. Под действием освещения происходит возбуждение электронов на поверхности катализатора, т. е. освобождение части электронов и повышение их концентрации у поверхности, что способствует преодолению энергетического барьера реакции. Фотокатализаторами служат некоторые полупроводники (окислы цинка, кадмия, олова), способные к фотообразованию продуктов реакции без изменения своего состава и структуры после ее окончания.

Фотокаталитическим путем можно осуществлять некоторые окислительно-восстановительные процессы: окисление воды в перекись водорода, окисление органических соединений и др.

Радиационно-химические реакции происходят при воздействии ионизирующих излучений высокой энергии — высокочастотных электромагнитных колебаний (рентгеновские лучи и γ -частицы) и частиц большой энергии (ускоренные электроны, β - и α -частицы, нейтроны и др.). В качестве источников излучения применяются изотопные установки (с использованием долгоживущих радиоактивных изотопов, например, кобальта-60), ядерные реакторы, ускорители частиц и т. п.

Механизм действия ионизирующих излучений отличается от катализа и от действия световой энергии. При прохождении излучений высокой энергии через реагирующую систему происходит передача энергии реагентам, сопровождаемая ионизацией и электронным возбуждением молекул. Помимо непосредственной актива-

ции реагирующих молекул при действии излучений, происходит отрыв электронов из внутренних оболочек атомов с передачей энергии вырванным электронам. Вторичные электроны в свою очередь производят акт ионизации или активации молекул. Таким образом, первичный процесс отрыва электронов сопровождается вторичными — разрушением связей между атомами, образованием свободных радикалов и валентно-ненасыщенных атомов, т. е. теми или иными химическими превращениями.

Радиационной химии принадлежит большое будущее. Она дает мощные средства воздействия на вещества и химические реакции, причем аппаратное оформление некоторых радиационно-химических процессов может быть сравнительно несложным. Исследования влияния излучений высокой энергии на химические процессы ведутся во многих направлениях, в частности в области катализа.

Исследование влияния излучений на активность гетерогенных катализаторов показало, например, что таким путем можно в широких пределах изменять и регулировать активность и избирательность катализаторов, в особенности полупроводниковых. При облучении кристаллическая решетка катализатора перестраивается, меняется его электронная структура и соответственно изменяются каталитические свойства. В определенных условиях облучение может привести к значительной активации катализатора, а также к уменьшению воздействия на него некоторых контактных ядов.

В последние годы начато промышленное осуществление ряда радиационных химико-технологических процессов. К таким процессам относятся в первую очередь реакции органического синтеза, протекающие по цепному (или близкому к цепному) механизму и инициируемые излучением: хлорирование, сульфирование, окисление, присоединение по двойной связи и т. п. Освоенным в промышленности процессом является, например, синтез бромистого этила прямым присоединением HBr к этилену при действии γ -лучей. Особо важной отраслью промышленной радиационной химии являются разнообразные превращения полимеров, в особенности вулканизация каучуков. Промышленностью освоена радиационная полимеризация этилена и прямое получение полиэтиленовых пленок и изделий сшиванием макромолекул, т. е. образованием химических связей между ними при действии излучений. Радиационно-термическая вулканизация изделий из каучука, в частности шин, является перспективным процессом, так как улучшается качество продукции. При радиационно-химических превращениях изменяются свойства и структура полимеров, что используется техникой для улучшения технологических показателей.

Под влиянием излучений многие химические реакции могут идти с образованием новых продуктов. Например, широко известные реакции гидрирования окиси углерода могут под влиянием

излучений привести к образованию формальдегида с дальнейшей конденсацией его в высшие сахара.

В ближайшем будущем это новое средство интенсификации и управления химическими процессами будет более широко использовано в химической промышленности.

Каталитические реакции свойственны живой природе и протекают в клетках организмов и растений. Большинство биохимических процессов являются каталитическими. Живая материя располагает высокоактивными, тонкоселективными биологическими катализаторами, по своей эффективности несравненно превышающими катализаторы, используемые химической технологией. Так, например, живая клетка связывает атмосферный азот в виде химического соединения при температуре почвы и атмосферном давлении. В промышленности же фиксация атмосферного азота (синтез аммиака) достигается путем больших затрат энергии для создания необходимых высоких давлений и температур. Причина заключается в относительно малой активности катализатора промышленного синтеза аммиака.

Биологическими катализаторами являются синтезируемые в организмах ферменты (или энзимы) и гормоны, а также поступающие в организмы извне витамины.

Использование принципов катализа, осуществляемого в живой природе, позволило бы перестроить по-новому целые отрасли химической промышленности и расширило бы ресурсы для сельского хозяйства. В перспективе технического использования биохимических процессов находятся проблемы фиксации атмосферного азота, синтеза белков и жиров, использование двуокиси углерода воздушного бассейна для органического синтеза.

В настоящее время промышленность использует такие биохимические процессы, как различные формы брожения с получением спиртов, ацетона и органических кислот, биологический синтез белковых кормовых дрожжей, биологическую очистку сточных вод и др. Все эти процессы идут с участием различных видов микроорганизмов, например дрожжей, и с малой скоростью. Поэтому аппаратура для проведения известных сейчас биохимических процессов отличается большими объемами и представляет собой обычно батарею соединенных между собой чанов или отстойников.

В последнее время ведутся исследования по моделированию ферментативного катализа на основе каталитических свойств синтетических органических катализаторов, менее сложных по составу и строению, чем ферменты, но в известной степени воспроизводящих их каталитическое действие. К таким катализаторам относятся, например, органические полупроводники, комплексные соединения, в частности хелатные полимеры, образующие внутренние комплексы с металлами, и др.

Большие возможности для химической технологии открывает применение плазменно-химических процессов.

Плазма — это состояние вещества, представляющее собой ионизированный газ, содержащий заряженные частицы — свободные электроны и газовые ионы. Вследствие ионизации плазма электропроводна. Плазма электронейтральна (квазинейтральна), поскольку положительный заряд ионов и отрицательный заряд электронов в среднем взаимно нейтрализуются.

Плазменное состояние возникает при высоких температурах, создаваемых в электрической дуге, в механических и электромагнитных ударных трубах, при высокочастотных газовых разрядах, ядерных реакциях и т. п.

В химической технологии применяется низкотемпературная плазма, получаемая в плазменных генераторах (плазмотронах) — электродуговых при помощи электрической дуги или индукционных при помощи высокочастотных газовых разрядов. Низкотемпературной считается плазма, имеющая температуру порядка $15\,000\text{—}30\,000^\circ\text{K}$. В такой плазме еще присутствуют недиссоциированные молекулы, но в основном в ней содержатся газовые ионы и свободные радикалы. Молекулы и свободные радикалы в плазме вступают в различные химические реакции. При этом в плотной равновесной плазме реакции происходят, главным образом, за счет активирующего действия высоких температур. В разряженной неравновесной (высокоионизированной) плазме механизм химических реакций аналогичен радиационным и фотохимическим реакциям, т. е. активация молекул происходит непосредственно за счет ударов быстрых электронов или ионов.

Возможности и направления плазменно-химических процессов неограничены. В высокоионизированной плазме могут происходить реакции, невозможные в других условиях, например, с участием утяжеленных ионов H_3^+ , CH_5^+ , He_2^+ , Ar_2 , метастабильных отрицательных ионов H^- , P^- , B^- , а также свободных электронов.

Разработан для промышленного осуществления ряд технологических процессов с использованием низкотемпературной плазмы. Это, в первую очередь, эндотермические реакции простые или консекутивные, для которых равновесный выход продукта максимален при высоких температурах. К ним относится прямой синтез окиси азота из воздуха, получение ацетилена из метана, восстановление окислов металлов и металлоидов и др. К реакциям с использованием высокоионизированной неравновесной плазмы относятся, например, получение ионных соединений инертных газов, реакции на поверхности твердой или жидкой фазы (например, активизация поверхности полимеров) и многие другие химические реакции.

Синтез окиси азота из воздуха при помощи высоковольтной электрической дуги был осуществлен еще в 1904 г. Однако высокая стоимость процесса и недостаточная его разработка не позволили ему конкурировать с более дешевым и технически совершенным синтезом аммиака. В недалеком будущем непосредственное связывание атмосферного азота в NO с использованием плазмотронов

должно оказаться проще и экономичнее существующего многостадийного способа получения азотной кислоты и азотных удобрений синтезом аммиака и его окислением в NO .

Получение ацетилена из метана плазменно-химическим методом также может стать более эффективным, чем существующие методы (например, окислительный пиролиз метана). Выход ацетилена более высок и себестоимость ацетилена ниже. Оба рассмотренных процесса требуют малого времени пребывания в зоне реакции, что достигается высокой скоростью плазменной струи, а также закалкой, т. е. быстрым охлаждением продуктов реакции. Этими приемами фиксируются соединения (окись азота, ацетилен), отвечающие равновесию при высокой температуре.

Аппаратура для плазменно-химических процессов представляет собой сочетание плазмотрона и реактора, причем реагенты или подаются в зону разряда (совмещение плазмотрона и реактора), или они подаются в высокотемпературную плазменную струю вне зоны разряда (плазмоструйные реакторы).

В настоящее время для химических процессов более распространены электродуговые, струйные плазмотроны различных типов, но уже применяются индукционные. Для повышения температуры дуги уменьшают ее поперечное сечение различными способами (обжатие стенкой, обдув газами, воздействие магнитного поля). Стенки плазмотронов предохраняют от действия высоких температур интенсивным водяным охлаждением и газовой защитой, т. е. отжатием плазмы от стенок, так называемым газовым обдувом и газовой закруткой. Иногда для защиты стенок применяют магнитное поле, создаваемое соленоидом, которое также отжимает плазму от стенок плазмотрона.

На рис. 108 изображена принципиальная схема дугового плазмоструйного реактора, т. е. плазмотрона с выделенной плазменной струей. Для этого типа плазмотронов характерно расположение катода и анода внутри корпуса и выход плазменной струи в реактор. Плазмотрон представляет собой цилиндрическую камеру с вольфрамовым катодом и медным кольцевым анодом, через который в реактор вытекает плазменная струя. В реакторе для ускорения плазменной струи установлено сопло. Электроды и корпус плазмотрона охлаждаются водой.

За последние годы в химической промышленности все чаще используют воздействие ультразвука, т. е. упругих колебаний ультразвукового диапазона частот, на химические процессы. Этот физический метод применяется в первую очередь для осуществления физических стадий химико-технологических процессов, например, для распыления жидкостей (в том числе расплавов), диспергирования жидких и твердых веществ с получением эмульсий и суспензий, коагуляции аэрозолей и эмульсий, сушки, для управления кристаллообразованием, в частности для уменьшения кристаллообразования на стенках трубопроводов и т. п. Ультразвук может

служить для интенсификации некоторых гетерогенных процессов, протекающих в жидких или газовых средах. Так, при помощи ультразвука создают развитую межфазную поверхность несмешивающихся жидкостей, ускоряют процессы кристаллизации, сушки и т. п.

Применение ультразвука изменяет также и протекание некоторых химических реакций, ускоряя или замедляя их: окислительно-восстановительные реакции в растворах, полимеризация в растворах и расплавах, гидролиз и др.

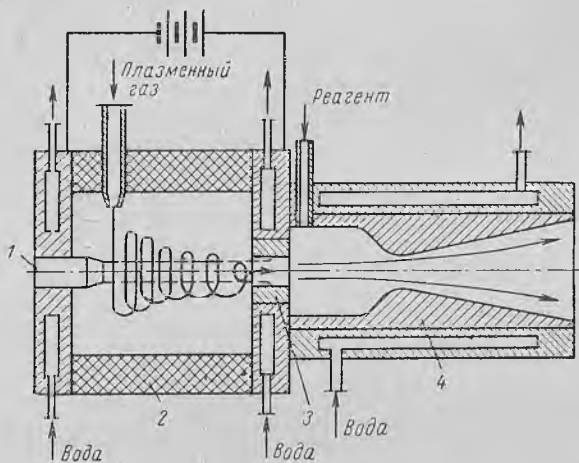


Рис. 108. Схема дугового плазмотрона с выделенной плазменной струей:

1 — катод; 2 — изолятор; 3 — анод; 4 — сопло

Механизм действия ультразвука заключается прежде всего в механическом воздействии упругих колебаний на обрабатываемую среду. В химической аппаратуре, в жидких или газовых средах используют ультразвуковые колебания средней и высокой интенсивности в интервале 1—5 (и более) вт/см^2 . При прохождении волн такой интенсивности свойства среды и ход гетерогенной реакции в этой среде изменяются, главным образом, в результате вторичных, остаточных эффектов: кавитации, радиационного давления и звукового ветра.

К а в и т а ц и я — это образование в жидкости разрывов или полостей, заполненных паром этой жидкости и растворенным в ней газом, и захлопывание этих полостей, сопровождающееся интенсивными ударами. Для многих жидкостей известны пороги кавитации, т. е. минимальные значения интенсивности ультразвука, при которых начинается кавитация.

Энергия ультразвуковой кавитации служит основной причиной ультразвукового диспергирования суспензий, образования новых

центров кристаллизации, коагуляции аэрозолей, развития межфазной поверхности и т. п. Воздействие кавитации на гетерогенные процессы сопровождается и усиливается действием радиационного давления и звукового ветра. Радиационное давление — это сила, возникающая при падении акустической волны на границу двух сред с различными акустическими сопротивлениями. Звуковой ветер связан с вязкостью среды, в которой распространяется ультразвук. Это однонаправленный поток среды, возникающий под действием звуковых колебаний. Наряду с радиационным давлением звуковой ветер играет значительную роль в процессах ультразвукового фонтанирования, в ускорении диффузии и др.

центров кристаллизации, коагуляции аэрозолей, развития межфазной поверхности и т. п. Воздействие кавитации на гетерогенные процессы сопровождается и усиливается действием радиационного давления и звукового ветра. Р а д и а ц и о н н о е д а в л е н и е — это сила, возникающая при падении акустической волны на границу двух сред с различными акустическими сопротивлениями. Звуковой ветер связан с вязкостью среды, в которой распространяется ультразвук. Это однонаправленный поток среды, возникающий под действием звуковых колебаний. Наряду с радиационным давлением звуковой ветер играет значительную роль в процессах ультразвукового фонтанирования, в ускорении диффузии и др.

Часть вторая

ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время известно свыше 50 000 индивидуальных неорганических и около трех миллионов органических веществ *. В производственных условиях получают лишь незначительную часть открытых веществ и все же число производимых химических продуктов огромно. Собственно химическая промышленность, объединяющая производства неорганических кислот, щелочей, солей, окислов, продуктов органического синтеза и высокомолекулярных соединений (синтетических смол, пластмасс, химических волокон, каучуков, резин, лаков и клеев), выпускает свыше 50 000 наименований продуктов. В химической технологии рассматриваются также производство строительных материалов, металлургия, целлюлозно-бумажная, нефтеперерабатывающая и коксохимическая отрасли промышленности, химическая переработка сланцев, торфа, дерева и других природных органических материалов. Во всех этих отраслях также вырабатываются десятки тысяч продуктов.

Естественно, что описание всех производств невозможно осуществить в учебнике общей химической технологии. Поэтому во второй части учебника рассматриваются лишь типовые химико-технологические процессы и соответствующие аппараты на примерах производств, имеющих наибольшее народнохозяйственное значение. Описание типовых процессов и реакционных аппаратов одновременно является иллюстрацией общих закономерностей химической технологии, рассмотренных в первой части.

* К органическим веществам относят соединения углерода, кроме двуокиси углерода, ее солей и карбидов металлов, которые причисляют к неорганическим веществам.

Различают технологию органических и технологию неорганических веществ. Однако четкой границы между ними провести нельзя, так как во многих производствах сырьем служат и органические и неорганические вещества или же в результате реакций между органическими веществами получают и органические и неорганические продукты. Имеются производства, в которых из неорганических веществ получают продукты, относящиеся к органическим веществам, например производство карбамида из аммиака и углекислого газа.

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

1. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Свойства. Безводная серная кислота (моногидрат) H_2SO_4 представляет собой тяжелую, маслянистую жидкость, которая смешивается с водой во всех соотношениях с выделением большого количества тепла. Плотность H_2SO_4 при 0°C равна $1,85 \text{ г/см}^3$. Она кипит при температуре 296°C и замерзает при -10°C .

Серной кислотой называют не только моногидрат, но и водные растворы его ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$), а также растворы серного ангидрида в моногидрате ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{SO}_3$), называемые олеумом. Олеум на воздухе «дымит» вследствие десорбции из него SO_3 . Чистая серная кислота бесцветна, техническая окрашена примесями в темный цвет.

Для производства, транспортировки, применения серной кислоты большое значение имеет изменение температуры плавления и температуры кипения ее в зависимости от концентрации. Как видно из рис. 109, при возрастании концентрации от 0% H_2SO_4 до 64,35% SO_3 своб.* последовательно образуется шесть гидратов, являющихся индивидуальными химическими соединениями, которые взаимно нерастворимы в твердом виде, а образуют эвтектические смеси подобно рассмотренной на рис. 17. В области концентраций SO_3 от 64,35% до 100% при кристаллизации образуются твердые растворы, т. е. эта часть диаграммы как бы составлена из двух диаграмм, изображенных на рис. 18. Рис. 109 показывает, что в зимнее время при низких температурах нельзя производить и применять кислоту концентрацией, близкой к чистому SO_3 : $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так как из этих растворов могут выпадать кристаллы, которые забьют кислотопроводы между цехами, хранилища, насосы и неутепленную аппаратуру. Все товарные сорта серной кислоты имеют концентрации, близкие к эвтектическим смесям.

Изменение фазового равновесия паров с жидкостью для смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ при атмосферном давлении показано на рис. 110. Смесь, соответствующая 98,3% H_2SO_4 , является азеотропной и имеет единую температуру конденсации паров и кипения жидкости, равную $336,6^\circ\text{C}$. При небольшом изменении состава в обе стороны от азеотропной точки температура начала конденсации пара, называемая

* Раствор SO_3 в H_2SO_4 , содержащий 64,35% SO_3 .

точкой росы, сильно отличается от температуры начала кипения жидкого раствора. Соответственно отличаются составы жидкой фазы и полученных из нее паров (или наоборот).

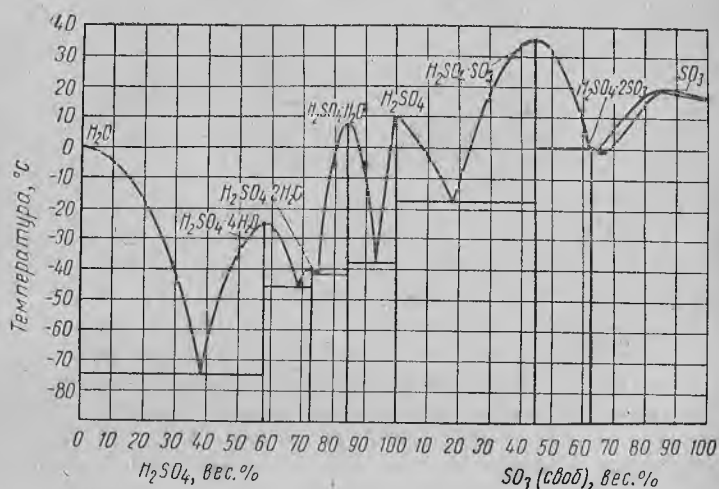


Рис. 109. Диаграмма кристаллизации системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$

Диаграмму кипения системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ на рис. 110 используют для определения режима концентрирования разбавленной серной кислоты при выпаривании из нее воды. Диаграмма показывает, что при нагревании кислоты, содержащей менее 80% H_2SO_4 , температура кипения лежит ниже 200° , при этом в пары переходит почти исключительно вода; лишь при концентрации кислоты свыше 93% (пунктир на диаграмме) в паровой фазе значительно повышается содержание H_2SO_4 .

Пары серной кислоты при повышении температуры диссоциируют

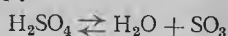
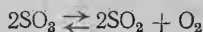


Рис. 110. Диаграмма кипения системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ при 1 атм

и при температурах выше 400°C уже содержат больше молекул SO_3 , чем H_2SO_4 . Дальнейшее нагревание вызывает диссоциацию SO_3



При температуре выше 700°C в парах преобладает SO_2 , а выше 1000°C SO_3 диссоциирует почти полностью. Степень диссоциации меняется при изменении давления. Такого рода термическая диссоциация характерна для сложных химических соединений.

Серная кислота весьма активна. Она растворяет окислы металлов и большинство чистых металлов; вытесняет при повышенной температуре все другие кислоты из солей. Особенно жадно серная кислота соединяется с водой, благодаря способности давать гидраты. Она отнимает воду от других кислот, от кристаллогидратов солей и даже кислородных производных углеводородов, которые содержат не воду как таковую, а водород и кислород в сочетании $\text{H} : \text{O} = 2$. Дерево и другие растительные и животные ткани, содержащие целлюлозу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, крахмал и сахар, разрушаются в концентрированной серной кислоте; вода связывается с кислотой и от ткани остается лишь мелкодисперсный углерод. В разбавленной кислоте целлюлоза и крахмал распадаются с образованием сахаров.

При попадании на кожу человека концентрированная серная кислота вызывает ожоги.

Применение. Высокая активность серной кислоты в сочетании со сравнительно небольшой стоимостью производства предопределили громадные масштабы и чрезвычайное разнообразие ее применения.

Трудно найти такую отрасль народного хозяйства, в которой не потреблялась бы в тех или иных количествах серная кислота или произведенные из нее продукты. Крупнейшим потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений: суперфосфата, сульфата аммония и др. В Советском Союзе на минеральные удобрения расходуется до 40% всей производимой серной кислоты. Многие кислоты (например, фосфорная, уксусная, соляная) и соли производятся в значительной части при помощи серной кислоты. Серная кислота широко применяется в производстве цветных и редких металлов. В металлообрабатывающей промышленности серную кислоту или ее соли применяют для травления стальных изделий перед их окраской, лужением, никелированием, хромированием и т. п. Значительные количества серной кислоты затрачиваются на очистку нефтепродуктов. Получение ряда красителей (для тканей), лаков и красок (для зданий и машин), лекарственных веществ и некоторых пластических масс также связано с применением серной кислоты. При помощи серной кислоты производятся этиловый и другие спирты, некоторые эфиры, синтетические моющие средства, ряд ядохимикатов для борьбы с вредителями сельского хозяйства и сорными травами. Разбавленные растворы серной кислоты и ее солей применяют в производстве искусственного шелка, в текстильной промышленности для обработки волокон или тканей перед их крашением, а также в других отраслях легкой промышленности. В пищевой промышленности

серная кислота применяется при получении крахмала, патоки и ряда других продуктов. Транспорт использует свинцовые сернокислотные аккумуляторы. Серную кислоту используют для осушки газов и при концентрировании кислот. Наконец, серную кислоту применяют в процессах нитрования и при производстве большей части взрывчатых веществ.

При нитровании, а также в производстве этилового спирта из этилена, при концентрировании азотной кислоты и в ряде других процессов применяют кислоту концентрацией от 92 до 98% H_2SO_4 , а выводят из процесса разбавленную кислоту концентрацией 50—80% H_2SO_4 . Такую кислоту концентрируют выпариванием воды, при этом используют диаграмму, изображенную на рис. 109.

Производство серной кислоты в России составляло в 1913 г. 0,15 млн. *т*, а в 1969 г. в СССР производство ее достигло 10,7 млн. *т*.

По масштабам производства Россия занимала в 1913 г. 13 место в мире, а ныне наша страна опередила все страны мира, за исключением США.

Способы получения. Еще в XIII в. серную кислоту получали, правда в незначительных количествах, термическим разложением железного купороса FeSO_4 , поэтому и сейчас один из сортов серной кислоты называется купоросным маслом, хотя уже давно серная кислота не производится из купороса.

Ныне серная кислота производится двумя способами: нитрозным, существующим более 200 лет, и контактным, освоенным в промышленности в конце XIX и начале XX в. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный).

Первой стадией сернокислотного производства по любому методу является получение сернистого газа при сжигании сернистого сырья. После очистки сернистого газа (особенно в контактном методе) его окисляют до серного ангидрида, который соединяется с водой с получением серной кислоты. Окисление SO_2 в SO_3 в обычных условиях протекает крайне медленно. Для ускорения процесса применяют катализаторы.

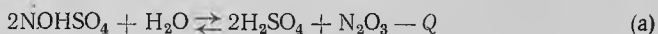
В контактном методе производства серной кислоты окисление сернистого ангидрида в серный осуществляется на твердых контактных массах. Благодаря усовершенствованию контактного способа производства себестоимость более чистой и высококонцентрированной контактной серной кислоты лишь незначительно выше, чем башенной. Поэтому в СССР строятся лишь контактные цехи. В настоящее время около 80% всей кислоты производится контактным способом.

В нитрозном способе катализатором служат окислы азота. Окисление SO_2 происходит в основном в жидкой фазе и осуществляется в башнях с насадкой. Поэтому нитрозный способ по аппаратному признаку называют башенным.

Сущность башенного способа заключается в том, что полученный при сжигании сернистого сырья сернистый газ, содержащий

примерно 9% SO_2 и 9—10% O_2 , очищается от пылевидных примесей (частиц колчеданного огарка) и поступает в башенную систему, состоящую из нескольких (четырёх — семи) башен с насадкой. Температура газа на входе в первую башню около 350°C . В башнях протекает ряд абсорбционно-десорбционных процессов, осложнённых химическими превращениями. В первых двух-трёх башнях насадка орошается нитрозой, в которой растворённые окислы азота химически связаны в виде нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 .

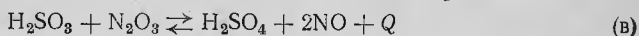
При высокой температуре нитрозилсерная кислота гидролизуется по уравнению



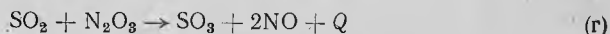
Сернистый ангидрид абсорбируется водой и образует сернистую кислоту:



последняя реагирует с окислами азота в жидкой фазе



Частично SO_2 может окисляться в газовой фазе



SO_3 , абсорбируясь водой, также даёт серную кислоту



Оксись азота десорбируется в газовую фазу и окисляется до двуокиси азота кислородом воздуха



Окислы азота $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ поглощаются серной кислотой в последующих трёх-четырёх башнях по реакции, обратной уравнению (а). Для этого в башни подают охлаждённую серную кислоту с малым содержанием нитрозы, вытекающую из первых башен. При абсорбции окислов получается нитрозилсерная кислота, участвующая в процессе. Таким образом, окислы азота совершают кругооборот и теоретически не должны расходоваться. На практике же из-за неполноты абсорбции имеются потери окислов азота. Расход окислов азота в пересчёте на HNO_3 составляет 10—20 кг на тонну моногидрата H_2SO_4 .

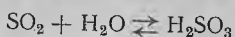
Нитрозным способом получают загрязнённую примесями и разбавленную 75—77%-ную серную кислоту, которая используется в основном для производства минеральных удобрений.

Рассмотрим последовательно производство сернистого газа и переработку его в серную кислоту контактным способом.

2. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНИСТОГО ГАЗА

Сернистый ангидрид SO_2 — это бесцветный газ, в 2,3 раза тяжелее воздуха, с резким запахом. Чистый (100%) SO_2 при атмосферном давлении и -10°C сжижается. При растворении

SO₂ в воде образуется слабая и нестойкая сернистая кислота



Сырьем для производства сернистого газа (а следовательно, и серной кислоты) может служить любое вещество, содержащее серу: как природные материалы, так и промышленные отходы.

В природе сера встречается в основном в трех видах: 1) элементарная самородная сера, механически смешанная с другими минералами; 2) сернистые металлы (сульфиды), такие, как пирит FeS₂, медный колчедан FeCuS₂, медный блеск Cu₂S, цинковая обманка ZnS, а также PbS, CoS, NiS и др.; 3) сульфаты: гипс CaSO₄ × 2H₂O, ангидрит CaSO₄, а также Na₂SO₄, MgSO₄ и др.

Свыше 40% серной кислоты в СССР производится из газа, полученного обжигом серного колчедана, состоящего из минерала пирита и примесей. Чистый пирит FeS₂ содержит 53,5% S и 46,5% Fe. В серном колчедане содержание серы обычно колеблется от 35 до 50%, железа — от 30 до 40%, остальное составляют сульфиды цветных металлов, углекислые соли, песок, глина и др. Наиболее значительные месторождения серного колчедана в СССР имеются на Урале, Кавказе и в Среднеазиатских республиках. Серный колчедан часто залегает в смеси с сульфидами цветных металлов, которые являются сырьем для производства меди, цинка, свинца, никеля, серебра и др. Для отделения сульфидов цветных металлов руду измельчают, разделяют флотацией на концентраты сульфидов цветных металлов и так называемые флотационные хвосты, которые состоят главным образом из пирита. Серный колчедан, содержащий мало цветных металлов, доставляется на заводы прямо после добычи в виде кусков различной величины. На сернокислотных заводах колчедан дробят на щековых и валковых дробилках, а затем обжигают для получения из него сернистого газа.

При обжиге концентратов сульфидов меди, цинка и других цветных металлов на металлургических заводах тоже получается сернистый газ, который используется для производства серной кислоты. Таким образом, производство цветных металлов из сернистых руд комбинируется с производством сернистого газа. Свыше 25% серной кислоты получается из отходящих газов цветной металлургии. Значительная часть сернистых газов в цветной металлургии получается с содержанием SO₂ менее 3%. Для использования в производстве серной кислоты эти газы необходимо концентрировать. Однако на ряде заводов цветной металлургии концентрирование газов еще не производится и они выпускаются в атмосферу. В настоящее время проектируется более полное использование сернистых газов цветной металлургии.

Лучшим сырьем для производства сернистого газа служит сера, которая выплавляется из природных пород, содержащих серу, а также получается как побочный продукт в производстве меди, при очистке газов и т. п. Сера плавится при 113° С, легко воспла-

меняется и сгорает в простых по устройству печах. При сжигании серы в воздухе получается газ более высокой концентрации, чем при сжигании колчедана, с меньшим содержанием вредных примесей. Однако стоимость серы в несколько раз выше, чем колчедана, поэтому из нее вырабатывается лишь около 20% производимой в СССР серной кислоты в основном на заводах, удаленных от месторождений колчедана.

Каменный уголь всегда содержит серу в количестве 1—3%. При сжигании угля в топках сера сгорает и выделяется в виде SO_2 в атмосферу. Разработаны абсорбционно-десорбционные способы обезвреживания дымовых газов, при которых SO_2 извлекается из газа и может быть использован для производства серной кислоты.

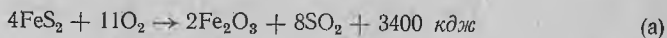
При коксовании каменного угля, а также при переработке нефти содержащаяся в них сера частично переходит в газ в виде сероводорода H_2S . При очистке газа получают элементарную серу или газообразный сероводород, который сжигают, получая сернистый газ и из него серную кислоту.

В Советском Союзе имеются громадные месторождения сульфатов кальция и натрия, которые пока что не используются в производстве серной кислоты, т. е. являются потенциальным сырьем.

При травлении стали серная кислота превращается в сульфаты железа. При очистке нефтепродуктов остается кислый гудрон, содержащий серную кислоту. В ряде органических производств получается в виде отхода разбавленная серная кислота, сильно загрязненная органическими примесями. Все эти и им подобные отходы производств, содержащие серную кислоту или ее соли, при нагревании в присутствии восстановителей дают сернистый газ, который можно перерабатывать на серную кислоту.

Рассмотрим производство сернистого газа обжигом основного сырья — колчедана и затем сжиганием серы.

Обжиг серного колчедана в воздушном потоке производится в печах различной конструкции при атмосферном давлении. Процесс обжига пирита характеризуется суммарным уравнением



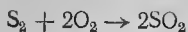
которое применяется при расчетах материального и теплового балансов.

Фактически этот необратимый процесс состоит из ряда последовательных и параллельных химических реакций, а также диффузионных стадий, которые и лимитируют общую скорость процесса при высоких температурах.

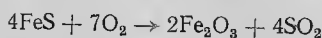
При нагревании колчедана в печи при температурах выше 500°C прежде всего происходит диссоциация пирита:



Сера быстро сгорает в газовой фазе:



Сульфид железа окисляется по уравнению

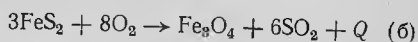


В действительности, при температурах ниже 600°C окисление происходит через образование сульфатов железа в качестве промежуточных соединений, а при более высоких температурах сначала образуется FeO , а затем уже Fe_3O_4 или Fe_2O_3 . Во всех случаях при окислении сульфида образуется пленка окислов железа, и дальнейшее выгорание серы лимитируется обычно скоростью диффузии кислорода воздуха к неокисленному ядру FeS и обратной

диффузией сернистого ангидрида из глубины частицы. Именно этот процесс, так называемой внутренней диффузии, и лимитирует общую скорость обжига колчедана.

От 5 до 10% всей серы колчедана переходит в газ в виде SO_3 . Серный ангидрид получается вследствие окисления SO_2 при каталитическом действии огарка, а также за счет разложения сульфатов, которые могут содержаться в колчедане или же образуются при окислении пирита.

При высоких температурах выходящего из печи огарка и при малом избытке кислорода, например, в печах кипящего слоя суммарный процесс обжига пирита характеризуется уравнением:



При обжиге окисляются также сульфиды других металлов, содержащихся в колчедане, разлагаются карбонаты, в газовую фазу из сырья поступают также As_2O_3 , SeO_2 и вся влага колчедана. Окислы железа, сульфаты и окислы других металлов, кварц и алюмосиликаты, а также неокисленный FeS составляют огарок. В огарке остается от 0,5 до 2% серы.

Опытные данные, характеризующие степень выгорания серы из колчедана при обжиге его в неподвижном слое, приведены на рис. 111.

Оптимальные условия обжига можно определить, анализируя влияние на скорость процесса различных условий по уравнению гетерогенного процесса:

$$\frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau} = kF \Delta C. \quad (\text{IX}, 1)$$

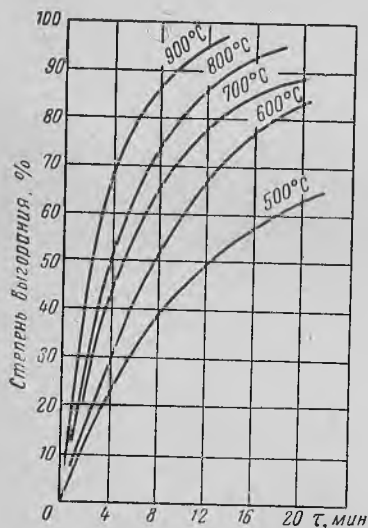


Рис. 111. Влияние температуры на степень выгорания серы из колчедана

Движущая сила процесса возрастает с увеличением содержания FeS_2 в колчедане и с повышением концентрации кислорода в газовой смеси. Ее увеличение достигается обогащением колчедана (отделения примесей от FeS_2) методом флотации, а также применением для обжига воздуха, обогащенного кислородом. Однако эти способы ускорения процесса требуют больших затрат и применяются редко. Обычно применяют избыток воздуха в 1,2—1,8 раза по сравнению со стехиометрическим по уравнению (а) или (б). Основные реакции в условиях обжига необратимы, поэтому методы смещения равновесия здесь не применимы.

Увеличение скорости реакции за счет возрастания коэффициента массопередачи k достигается при повышении температуры. Однако повышение температуры ограничивается спеканием частиц колчедана в комья, которое наступает при 850—1000° С в зависимости от примесей колчедана и вида обжиговой печи. Внешние диффузионные процессы интенсифицируются перемешиванием колчедана в воздухе, однако общий процесс горения лимитирует в основном диффузия кислорода и двуокиси серы в порах окиси железа, нарастающей по мере обжига на зерне катализатора. Поэтому для облегчения диффузии и увеличения поверхности соприкосновения F сульфида железа с кислородом воздуха важнейшее значение имеет измельчение колчедана. Обычно применяемый флотационный колчедан состоит в основном из частиц размером от 0,03 до 0,3 мм; естественно, что при столь большой разнице в размерах время полного выгорания серы колеблется для отдельных частиц в десятки раз. Поверхность соприкосновения колчедана с воздухом увеличивается также при перемешивании, характер которого определяется типом применяемой печи.

Продуктом обжига является сернистый газ, состоящий из двуокиси серы, кислорода, азота и примесей. Кислород в газе необходим для окисления двуокиси серы в трехокись.

Соотношение кислорода и двуокиси серы в газе без учета SO_3 вычисляется по формуле

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2}, \quad (\text{IX}, 2)$$

где C_{O_2} и C_{SO_2} — концентрации кислорода и двуокиси серы в газе, об. %; m — отношение числа молекул кислорода, вступающих в реакцию, к числу молекул двуокиси серы, образующихся в результате реакции (по суммарному уравнению реакции); n — содержание кислорода в воздухе или иной азотокислородной смеси, поступающей на горение, об. %.

Печи для обжига колчедана применяются в Советском Союзе трех типов: 1) механические полочные, в которых колчедан перемешивается в слое, 2) пылевидного обжига с распылением колчедана в потоке воздуха и 3) со взвешенным (кипящим) слоем колчедана. В печах 2-го и 3-го типов достигается максимальное

развитие поверхности соприкосновения, которая равна всей поверхности частиц.

Механические полочные печи (см. рис. 63) являются универсальными для обжига любого сыпучего сернистого сырья. В них обжигают флотационный и рядовой серный колчедан, сульфидные руды цветных металлов и серусодержащую газоочистительную массу. При обжиге колчедана получается газ, содержащий в среднем SO_2 9%, O_2 9%, N_2 82% *. Выходящий из печи огарок содержит в среднем 2% невыгоревшей серы. Интенсивность работы печей типа ВХЗ (см. рис. 63) составляет в среднем 225 кг обожженного колчедана на 1 м^2 сводов печи в сутки или около 185 кг на 1 м^3 объема печи в сутки**. Печь ВХЗ, имеющая высоту $H=6 \text{ м}$, диаметр $D_a=6 \text{ м}$ и площадь всех сводов 140 м^2 , обжигает в сутки в среднем 31,5 т колчедана в пересчете на 45% S.

При слоевом сжигании флотационный колчедан легко спекается в куски, поэтому в печи недопустима температура выше $850-900^\circ \text{C}$, в зависимости от наличия легкоплавких примесей в колчедане. Высокая температура вызывает также коррозию и поломки чугунных зубьев, гребков и даже вала печи.

Теплота сгорания колчедана по реакции (а) отводится из печи с обжиговыми газами, выходящими при температуре $500-700^\circ \text{C}$, с огарком при температуре от 400 до 600°C , с воздухом (200°C), охлаждающим вал и гребки, и через стенки печи. В большинстве случаев тепло реакции никак не утилизируется.

Механические печи сложны в устройстве, малоинтенсивны, дороги в эксплуатации, не обеспечивают достаточного выжигания серы из колчедана и высокую концентрацию сернистого газа и поэтому вытесняются печами других типов.

Печи пылевидного обжига (см. рис. 64) применяются для обжига сухого флотационного колчедана. Обжигающиеся в полете мелкие частицы колчедана омываются со всех сторон воздухом и поэтому интенсивнее сгорают и труднее спекаются, чем в полочных печах. В печи допустима температура до 1100°C . Это позволяет подавать в печи меньший (чем в полочных) избыток воздуха. В результате получается газ, содержащий до 13% SO_2 , а в огарке остается 1—1,5% S. При простом устройстве интенсивность работы печей составляет $700-1000 \text{ кг/м}^3$ в сутки. Тепло газов, выходящих с температурой 1000°C , используется в котлах-утилизаторах для получения пара.

* В технологических расчетах состав газовых смесей обычно определяют в пересчете на сухой газ, так как количество влаги в газе почти всегда сильно колеблется. В данном случае оно определяется влажностью колчедана и воздуха. Инертные газы, содержащиеся в воздухе, условно учитывают совместно с азотом.

** При расчете интенсивности работы печи натуральный колчедан пересчитывается на сухой колчедан, содержащий 45% S. В натуральном колчедане содержится серы обычно менее 45%, следовательно, интенсивность, рассчитанная на натуральный колчедан, больше, чем вышеприведенная.

Недостатками этих печей, препятствующими их широкому распространению, являются, во-первых, необходимость применения флотационного колчедана с малой влажностью и без больших колебаний содержания серы. При изменении состава колчедана резко колеблется состав газа; влажный колчедан забивает форсунку и нарушает работу печи; во-вторых, запыленность газа составляет обычно более 100 г/м^3 против, примерно, 10 г/м^3 в механических печах.

Печи со взвешенным (кипящим) слоем (см. рис. 65) применяются для обжига флотационного и рядового колчедана и других сульфидных руд. В отличие от механических печей, в печах кипящего слоя (КС) нельзя сжигать материал, сильно различающийся по размеру частиц (в одной и той же печи), так как скорость воздуха, соответствующая взвешиванию зерен, примерно пропорциональна их размеру и для крупных частиц рядового колчедана она в десятки раз больше, чем для частиц флотационного.

В печах КС при полном обтекании воздухом частиц концентрация их в объеме выше, чем в печах пылевидного обжига, поэтому выше интенсивность работы печей, составляющая $1000\text{—}1800 \text{ кг/м}^3$ в сутки. При этом можно получать газ, содержащий до $15\% \text{ SO}_2$ при $0,5\% \text{ S}$ в огарке. Для использования тепла реакции трубы паровых котлов-утилизаторов устанавливают как в потоке газа, так и непосредственно в кипящем слое, где коэффициент теплоотдачи много выше, чем от газа. Съем пара выше, чем в печах пылевидного обжига, и достигает $1,3 \text{ т}$ на 1 т колчедана. Температура одинакова во всем слое; путем отвода тепла она поддерживается на уровне 800°C .

Запыленность газа в печах КС еще больше, чем при пылевидном обжиге.

Благодаря большой интенсивности работы при высокой концентрации SO_2 в газе и лучшем выгорании серы из колчедана печи кипящего слоя вытесняют полочные печи в сернокислотной промышленности и цветной металлургии.

Материальный и тепловой баланс печи для обжига колчедана рассчитывают по общепринятой методике (см. главу IV). В качестве примера рассмотрим материальный и тепловой баланс печи КС-100.

Материальный баланс печи КС-100

Исходные данные для расчета:

Производительность печи по колчедану (сухому) в сутки, т	100
Содержание серы в колчедане C_s , %	41
Содержание влаги в колчедане $C_{\text{влаги}}$, %	3
Содержание серы в огарке $C_{s(\text{огарка})}$, %	1
Содержание SO_2 в сухом обжиговом газе, %	14
Температура колчедана, $^\circ \text{C}$	20
Температура воздуха, $^\circ \text{C}$	20
Температура слоя, $^\circ \text{C}$	800
Относительная влажность воздуха ϕ , %	50
Давление насыщенного водяного пара при 20°C , мм рт. ст.	17,54

Расчет

1. Часовой расход колчедана $G_{\text{кол}} = \frac{100\,000}{24} = 4167 \text{ кг/ч.}$

2. Общее содержание серы в колчедане равно

$$G_s = \frac{4167 \cdot 41}{100} = 1710 \text{ кг.}$$

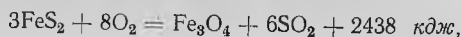
3. Количество влаги в колчедане

$$G_v = \frac{4167 \cdot 3}{100} = 125 \text{ кг.}$$

4. Количество огарка определяется по формуле

$$G_{\text{ог}} = \frac{C_{S(\text{теор})} - (1-a)C'_S(\text{факт})}{C_{S(\text{теор})} - (1-a)C_{S(\text{огарка})}} G'_{\text{кол}},$$

где $C_{S(\text{теор})}$ — теоретическое содержание серы в основном минерале (сырье), %; $C'_S(\text{факт})$ — фактическое содержание серы в сухом сырье, %; $C_{S(\text{огарка})}$ — содержание серы в огарке, %; a — теоретический выход огарка, доли единицы; $G'_{\text{кол}}$ — количество сухого колчедана: $G'_{\text{кол}} = G_{\text{кол}} - G_v = 4042 \text{ кг.}$ Реакция обжига колчедана в печах КС протекает при сравнительно низкой концентрации кислорода по уравнению



$$C_{S(\text{теор})} = 53,46; \quad a = 0,64;$$

$$C_{S(\text{факт})} = \frac{G_s}{G_{\text{кол}} - G_v} \cdot 100 = 42,3\%.$$

Тогда

$$G_{\text{ог}} = \frac{53,46 - (1 - 0,64) \cdot 42,3}{53,46 - (1 - 0,64) \cdot 1} \cdot 4042 = 2960 \text{ кг.}$$

5. Потери серы с огарком:

$$G_{S(\text{ог})} = \frac{G_{\text{ог}} G_{S(\text{ог})}}{100} = 29,6 \text{ кг.}$$

6. Количество выгоревшей серы:

$$G_{S(\text{выг})} = G_s - G_{S(\text{ог})} = 1710 - 29,6 = 1680,4 \text{ кг.}$$

7. Объем полученного газа ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)

$$V_{(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} = \frac{G_{S(\text{выг})} \cdot 22,4}{M_S} = \frac{1680 \cdot 22,4}{32} = 1180 \text{ м}^3.$$

8. Объем SO_2

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{V_{\text{г}} \cdot C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}} = \frac{1180 \cdot 14}{14 + 0,1} = 1171 \text{ м}^3.$$

9. Объем SO_3

$$V_{\text{SO}_3} = V_{(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} - V_{\text{SO}_2} = 1180 - 1171 = 9 \text{ м}^3.$$

10. Концентрация кислорода в обжиговом газе определяется по формуле

$$C_{\text{O}_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{\text{SO}_2} - \left[m + 0,5 \frac{n(m-0,5)}{100} \right] C_{\text{SO}_3},$$

где n — содержание кислорода в воздухе, $n = 21\%$; m — стехиометрическое отношение числа молекул кислорода к числу молекул двуокиси серы.

Для данного уравнения реакции

$$m = \frac{8}{6} = 1,33,$$

$$C_{O_2} = 21 - \left[1,33 - \frac{21(1,33 - 1)}{100} \right] \cdot 14 - \\ - \left[1,33 + 0,5 - \frac{21(1,33 - 0,5)}{100} \right] \cdot 0,1 = 3,21\%.$$

11. Суммарный объем сухого обжигового газа:

$$V_r = \frac{V_{SO_2} \cdot 100}{C_{SO_2}} = \frac{1171 \cdot 100}{14} = 8357 \text{ м}^3.$$

12. Объем кислорода в обжиговом газе:

$$V_{O_2} = \frac{V_r \cdot C_{O_2}}{100} = \frac{8357 \cdot 3,21}{100} = 270 \text{ м}^3.$$

13. Объем азота в обжиговом газе:

$$V_{N_2} = V_r - (V_{SO_2} + V_{SO_3} + V_{O_2}) = 8357 - (1171 + 9 + 270) = 6907 \text{ м}^3.$$

14. Объем сухого воздуха, поступающего на обжиг

$$V = \frac{V_{N_2} \cdot 100}{C_{N_2}} = \frac{6907 \cdot 100}{79} = 8740 \text{ м}^3.$$

15. Объем паров воды в воздухе при температуре 20°C и 50%-ной влажности

$$V'_{H_2O} = \frac{V_v \varphi p_H}{760 - \varphi p_H} = 102 \text{ м}^3.$$

16. Общий объем паров воды равен

$$V_{H_2O} = V'_{H_2O} + \frac{G_v \cdot 22,4}{M_{H_2O}} = 102 + \frac{125 \cdot 22,4}{18} = 257 \text{ м}^3.$$

Материальный баланс печи КС (на 1 ч работы)

Приход			Расход		
статья	количество		статья	количество	
	кг	м ³		кг	м ³
Колчедан сухой $G_{\text{кол.}}$. .	4 042	—	Огарок	2 960	—
Влага колчедана G_v . . .	125	—	Газ		
Сухой воздух $G_{\text{с. в.}}$. . .	11 300	8740	SO ₂	3 340	1171
Влага воздуха $G_{\text{вл. в.}}$. .	82	102	SO ₃	32	9,0
			O ₂	386	270
			N ₂	8 630	6907
			H ₂ O	206	257
Всего	15 549	8842	Всего	15 554	8614

Погрешность расчета составляет 0,04%.

Тепловой баланс печи, рассчитанный на основе материального с применением расчетных формул, приведенных в главе IV, сведен в следующую таблицу:

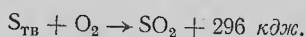
Тепловой баланс печи КС-100

Приход			Расход		
статьи	10 ⁻³ кдж	%	статьи	10 ⁻³ кдж	%
Тепло сухого колчедана	40,15	0,186	Тепло огарка	2370	11
Тепло влаги колчедана	10,5	0,047	Тепло обжигового газа	10 150	47,3
Тепло сухого воздуха	222	1,03	Теплопотери	860	4
Тепло влаги воздуха	3,04	0,014	Тепло на получение пара в кипящем слое	8 096	37,7
Тепло горения колчедана	21 200	98,723			
Всего	~21 476	100		21 476	100

Как видно из таблицы теплового баланса, тепло горения колчедана преобладает над другими статьями прихода тепла, так что ими можно пренебречь в ориентировочных расчетах.

Следует учесть, что в таблице учтено тепло, израсходованное на получение пара непосредственно в кипящем слое. Однако пар получается также за счет использования тепла отходящего обжигового газа. Таким образом, большая часть тепла горения колчедана используется полезно. Для примера на рис. 112 приведена диаграмма теплового баланса.

С ж и г а н и е с е р ы происходит проще и легче, чем обжиг колчедана, по реакции



Фактически сера перед горением плавится (т. пл. $\approx 113^\circ \text{C}$) и испаряется (т. кип. $\approx 444^\circ \text{C}$) и сгорает в газовой фазе. Таким образом, сам процесс горения гомогенный.

Расчет состава газа по формуле (IX, 2) при сжигании серы упрощается, так как $m=1$. При сжигании серы в воздухе ($n=21$)

$$C_{O_2} = 21 - C_{SO_2}, \quad (\text{IX}, 3)$$

т. е. теоретически можно получить газ, содержащий 21% SO_2 . Фактически дают избыток воздуха и получают в печах сернокис-

лотного производства газ, содержащий около 12% SO_2 , а в целлюлозном производстве — до 16% SO_2 .

Для сжигания чистой серы применяют форсуночные (рис. 113) и циклонные печи. Перед подачей в печь серу плавят глухим паром и в плавильном котле, отфильтровывают от примесей и распыляют

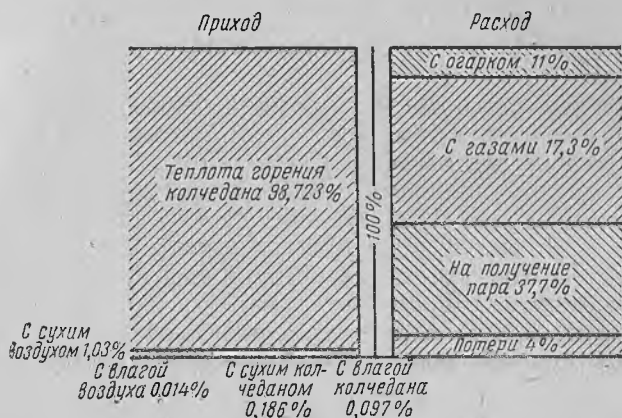


Рис. 112. Диаграмма теплового баланса печи КС-100

сжатым воздухом через форсунку в печи; при этом сера испаряется и сгорает. В форсуночной печи перемешивание серы с воздухом недостаточное, процесс тормозится диффузией и происходит экстенсивно.

В циклонной печи благодаря тангенциальному подводу воздуха происходит исключительно сильное перемешивание паров серы с воздухом и интенсивность сгорания увеличивается. Поэтому новые циклонные печи вытесняют форсуночные печи старого типа.

Очистка газов от пыли, уносимой потоком газа из печей, необходима для того, чтобы пыль не засоряла последующую аппаратуру и не загрязняла кислоту. В газах, выходящих из печей, содержится огарковой пыли от 10 до 300 г/м³. Грубая очистка газов производится в циклонах, или инерционных пылеуловителях, которые устанавливаются после печей КС и пылевидного обжига, дающих сильно запыленные газы.

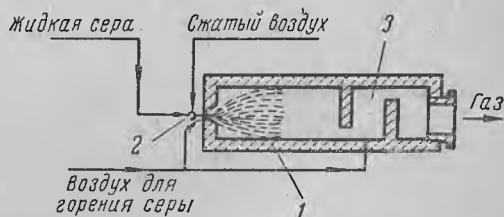


Рис. 113. Форсуночная печь для сжигания серы:
1 — стальной цилиндр с футеровкой; 2 — форсунка;
3 — камера дожига паров серы

После грубой очистки газ проходит под трубами парового котла, производящего пар высоких параметров.

Более полная очистка газа до содержания в нем пыли $0,1 \text{ г/м}^3$ производится в электрофильтрах.

3. КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

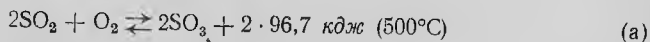
Контактным способом производится большое количество сортов серной кислоты, в том числе олеум, содержащий 20% свободной SO_3 , купоросное масло (92,5% H_2SO_4 и 7,5% H_2O), аккумуляторная кислота, примерно такой же концентрации, как и купоросное масло, но более чистая.

Контактный способ производства серной кислоты включает три стадии: 1) очистку газа от вредных для катализатора примесей, 2) контактное окисление сернистого ангидрида в серный, 3) абсорбцию серного ангидрида серной кислотой.

Главной стадией является контактное окисление SO_2 в SO_3 ; по названию этой операции именуется и весь способ.

Контактное окисление сернистого ангидрида является типичным примером гетерогенного окислительного экзотермического катализа (основные закономерности такого процесса описаны в главах IV и VIII). Это один из наиболее изученных каталитических синтезов. В СССР наиболее основательные работы по изучению окисления SO_2 в SO_3 и разработке катализаторов проведены Г. К. Боресковым.

Равновесие обратимой реакции



в соответствии с принципом Ле-Шателье сдвигается в сторону образования SO_3 при понижении температуры и повышении давления; соответственно увеличивается равновесная степень превращения SO_2 в SO_3 [см. уравнение (IV, 7)]

$$x_p = \frac{G^*}{G_{\max}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{SO}_3}^*}, \quad (\text{IX, 4})$$

где G^* — количество SO_3 , полученное в состоянии равновесия; $G_{\max}$ — наибольшее количество SO_3 , которое могло бы получиться при полном превращении SO_2 в SO_3 по реакции (a); $p_{\text{SO}_2}^*$ и $p_{\text{SO}_3}^*$ — равновесные парциальные давления SO_2 и SO_3 или равновесные объемные концентрации*.

Следует отметить, что повышение давления естественно увеличивает и скорость реакции (a). Однако повышенное давление в

* Равновесные объемные концентрации обозначают символом C^* .

этом процессе применять нерационально, так как кроме реагирующих газов пришлось бы сжимать балластный азот, составляющий обычно более 80% от всей смеси.

Количественно равновесие определяют по константе, которая в руководствах и справочниках по сернокислотному производству определяется как корень квадратный из общепринятой константы равновесия (см. IV,5):

$$K_1 = \sqrt{K_p} = \sqrt{\frac{(p_{\text{SO}_3}^*)^2}{(p_{\text{SO}_2}^*)^2 p_{\text{O}_2}^*}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* \sqrt{p_{\text{O}_2}^*}} \quad (\text{IX},5)$$

или в пересчете на начальные концентрации SO_2 (p_{SO_2}) и O_2 (p_{O_2}):

$$K_1 = \frac{x_p}{1-x_p} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}{P(100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p)}}}, \quad (\text{IX},6)$$

где P — общее давление газа, обычно равное 1 атм.

Зависимость K_1 от температуры, показанная для производственного интервала температур на рис. 114, вычисляется по уравнению Вант-Гоффа (см. IV,24).

Равновесную степень превращения x_p обычно вычисляют по значениям K_1 , которые приводятся в справочниках и руководствах по серной кислоте. Для вычисления используют преобразованную формулу (IX,6) при $P=1$ атм

$$x_p = \frac{K_1}{K_1 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}{p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}}}. \quad (\text{IX},7)$$

Из (IX,7) вычисляют x_p методом последовательных подстановок в подкоренное выражение предварительно вычисленного значения x_p до достижения равенства правой и левой частей уравнения.

Для обычных газовых смесей (7% SO_2 и 11% O_2) при температурах ниже 450°C константа равновесия достаточно велика, чтобы обеспечить $x_p > 97\%$; при повышении температуры выше 450°C K_1 и x_p быстро снижаются. Однако на первых стадиях окисления даже в присутствии активных катализаторов необходимо повышать температуру выше 450°C для увеличения скорости реакции.

Открыты сотни веществ, ускоряющих реакцию окисления SO_2 , но были применены в производстве лишь три лучших катализатора: 1) металлическая платина; 2) окись железа; 3) пятиокись ванадия.

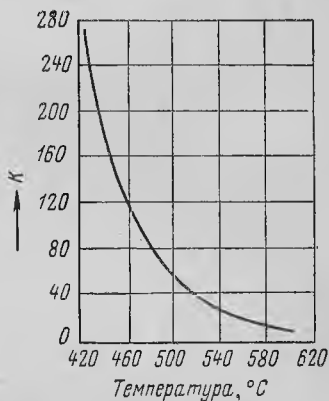
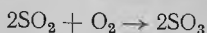


Рис. 114. Зависимость константы равновесия K от температуры ($P=1$ атм)

На примерах действия этих катализаторов можно показать влияние понижения энергии активации и уменьшения порядка реакции на скорость процесса. Согласно уравнению



скорость прямой реакции гомогенного некаталитического окисления SO_2 должна выражаться уравнением третьего порядка (порядок реакции $n=2+1=3$)

$$\bar{u} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_1 C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (\text{IX}, 8)$$

где C_{SO_3} , C_{SO_2} и C_{O_2} — текущие концентрации в данный момент.

И, действительно, эта реакция проходит крайне медленно вследствие малой вероятности столкновения трех молекул и очень большой энергии активации $E \geq 250 \text{ кдж/г-моль SO}_3$.

На окисножелезном катализаторе (Fe_2O_3) скорость прямой реакции выражается уравнением

$$\bar{u} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_{\kappa} \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{1,5} C_{\text{O}_2}, \quad (\text{IX}, 9)$$

согласно которому порядок снижается до $n=1,5+1=2,5$, а энергия активации составляет $E_{\kappa}=160 \text{ кдж/г-моль}$ при высоких температурах зажигания $t_3 > 600-650^\circ \text{C}$ в зависимости от соотношения $\text{O}_2:\text{SO}_2$ в газовой смеси.

Для ванадиевых катализаторов с калиевым активатором ($n\text{V}_2\text{O}_5 + m\text{K}_2\text{O}$) при обычных условиях катализа применимо приближенное уравнение Борескова, в котором суммарная скорость реакции выражается уравнением

$$\bar{u} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_{\kappa} \left(\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^{\text{э}}}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{0,8} C_{\text{O}_2}; \quad (\text{IX}, 10)$$

$n=0,8+1=1,8$ и $E_{\kappa}=92 \text{ кдж/г-моль}$ при $t_3 > 400^\circ \text{C}$.

Уравнение (IX,10) недостаточно точно при малых степенях окисления (малых x) и при высоких температурах.

Боресковым предложено и более точное уравнение, справедливое в широких пределах изменения C_{SO_2} , C_{O_2} и x :

$$u = k_{\kappa} C_{\text{O}_2} \frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2} + 0,7 C_{\text{SO}_3}} \left[1 - \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2} C_{\text{O}_2}^{1/2} K_p} \right)^2 \right]. \quad (\text{IX}, 10a)$$

Однако анализ механизма каталитического процесса, а также и приближенные вычисления проще делать по (IX,10), поэтому в дальнейшем им и будем пользоваться.

Для наиболее активного платинового катализатора (металлическая Pt)

$$u = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_{\kappa} \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^{\text{э}}}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}}, \quad (\text{IX}, 11)$$

где $C_{\text{SO}_2}^*$ — равновесная концентрация SO_2 ; $n=1$ и $E_k=68$ кДж/г-моль при $t_3 < 350^\circ \text{C}$.

Зависимость скорости каталитического процесса от концентрации SO_2 в газе (C_{SO_2}) указывает на то, что скорость тормозится процессом десорбции образовавшегося SO_3 с поверхности катализатора.

Активность катализаторов подсчитывают по уравнению

$$A = \frac{k_k}{k} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (\text{IX}, 12)$$

где $\Delta E = E - E_k$. Так, например, активность ванадиевого катализатора при температуре зажигания и в обычной газовой смеси будет

$$A_V = e^{\frac{250\,000 - 92\,000}{8.31 \cdot 713}} = 4 \cdot 10^{11}.$$

Наиболее активным катализатором является платина, однако она вышла из употребления вследствие дороговизны и легкой отравляемости примесями обжигового газа, особенно мышьяком. Окись железа дешевая, не отравляется мышьяком, но при обычном составе газа — 7% SO_2 и 11% O_2 она проявляет каталитическую активность только при температурах выше 625°C , т. е. когда $x_p < 70\%$, и поэтому применялась лишь для начального окисления SO_2 до достижения x_p 50—60%. Ванадиевый катализатор менее активен, чем платиновый, но дешевле и отравляется соединениями мышьяка в несколько тысяч раз меньше, чем платина; он оказался наиболее рациональным и только он применяется в производстве серной кислоты. Ванадиевая контактная масса содержит в среднем 7% V_2O_5 ; активаторами являются окислы щелочных металлов, обычно применяют активатор K_2O ; носителем служат пористые алюмосиликаты. Обычные ванадиевые контактные массы представляют собой пористые гранулы, таблетки или кольца.

При условиях катализа окись калия превращается в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, а контактная масса в общем представляет собой пористый носитель, поверхность и поры которого смочены пленкой раствора пятиоксида ванадия в жидком пиросульфате калия.

Ванадиевая контактная масса эксплуатируется при температурах от 400 до 600°C . При увеличении температуры выше 600°C начинается необратимое снижение активности катализатора вследствие спекания активных компонентов с образованием неактивных соединений, не растворимых в пиросульфате калия. При понижении температуры активность катализатора резко снижается вследствие превращения пентавалентного ванадия в четырехвалентный с образованием малоактивного сульфата ванадила VOSO_4 . Это процесс обратимый и чем больше соотношение $\text{SO}_2:\text{O}_2$ в газе, тем выше температура образования VOSO_4 , т. е. температура зажигания t_3 . В производственных условиях на конечных стадиях окисления SO_2 , когда $\text{O}_2:\text{SO}_2 > 30$, $t_3 < 400^\circ \text{C}$, а при первых стадиях окисления

при переработке концентрированных газов достигает 500°C . Для обычного газа, содержащего 7% SO_2 и 11% O_2 , температура зажигания на начальной стадии окисления составляет около 440°C , при этом энергия активации резко падает от $E=188 \text{ кдж/г-моль SO}_2$ (на сульфате ванадила) до $92 \text{ кдж/г-моль SO}_2$ (на $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$).

Процесс катализа складывается из стадий: 1) диффузии реагирующих компонентов из ядра газового потока к гранулам, а затем в порах контактной массы; 2) сорбции кислорода катализатором (передача электронов от катализатора к атомам кислорода); 3) сорбции молекул SO_2 с образованием комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot$ катализатор; 4) перегруппировки электронов с образованием комплекса $\text{SO}_3 \cdot$ катализатор; 5) десорбции SO_3 и 6) диффузии SO_3 из пор контактной массы и от поверхности зерен.

При крупных гранулах контактной массы суммарная скорость процесса определяется диффузией реагентов (1-я и 6-я стадии). Обычно стремятся получать гранулы не более 5 мм в поперечнике; при этом процесс идет на первых стадиях окисления в диффузионной, а на последних (при $x > 80\%$) в кинетической области. Суммарная скорость процесса в кинетической области, отнесенная к единице объема ванадиевого катализатора [см. (IV, 42)], выражается кинетическим уравнением Борескова (IX, 10), справедливым для аппаратов идеального вытеснения:

$$u = \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_k \Delta C = k_k \left[\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^*}{C_{\text{SO}_2}} \right]^{0.8} C_{\text{O}_2},$$

где C_{SO_2} , $C_{\text{SO}_2}^*$, C_{O_2} — текущие концентрации в данный момент; $C_{\text{SO}_2}^*$ — равновесная концентрация. После замены текущих концентраций начальными кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k_k \frac{(x_p - x)^{0.8}}{C_{\text{SO}_2} x^{0.8}} \left(C_{\text{O}_2} - \frac{C_{\text{SO}_2} x}{2} \right), \quad (\text{IX}, 13)$$

где C_{SO_2} , C_{O_2} — начальные концентрации; x — степень окисления SO_2 ; τ — фиктивное время соприкосновения газа с контактной массой, для расчета которого объем контактной массы в аппарате v_k разделен на объем газа V , проходящий через аппарат в единицу времени:

$$\tau = \frac{v_k}{V}. \quad (\text{IX}, 14)$$

Боресков и Слинько разработали метод математического моделирования контактных аппаратов с применением формул (IX, 13), (IX, 14).

Используя уравнение (IX, 10) или (IX, 10a), по опытным данным определяют константу скорости k_k , а при проектировании при известной k_k определяют τ . Затем, задаваясь производительностью аппарата V и принимая коэффициент запаса [см. (VIII, 18)], равный 1,3—2,0, находят объем катализатора v_k .

Формула (IX,10) удобна для анализа влияния на процесс различных параметров режима. Из анализа движущей силы процесса

$$\Delta C = \left(\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^*}{C_{\text{SO}_2}} \right)^{0,8} C_{\text{O}_2} \quad (\text{IX},15)$$

видно, что наибольшее влияние оказывает концентрация кислорода. Таким образом, в процессе катализа наиболее медленной из кинетических стадий является сорбция кислорода. Для увеличения степени окисления SO_2 следовало бы повышать концентрацию кислорода в газе, но при разбавлении газа воздухом уменьшается концентрация SO_2 и производительность аппарата. Поэтому установлена наиболее рациональная концентрация SO_2 в газе; при сжигании серы в воздухе она равна 9% SO_2 , а при обжиге колчедана — 7% SO_2 и 11% O_2 . По мере протекания процесса возрастает C_{SO_2} и снижается C_{SO_2} , поэтому ΔC и общая скорость процесса и снижается по логарифмической кривой (см. рис. 20).

Рост температуры увеличивает $C_{\text{SO}_2}^*$ и соответственно снижает ΔC . Однако k_k повышается с ростом температуры согласно закону Аррениуса [см. IV,68]. Поэтому в начале процесса при низкой степени окисления SO_2 с ростом температуры скорость процесса увеличивается (см. рис. 29), а при приближении фактического выхода к равновесному сильнее сказывается влияние $C_{\text{SO}_2}^*$ и скорость процесса с дальнейшим ростом температуры начинает снижаться.

Уравнения (IX,9) — (IX,13) справедливы для аппаратов, гидродинамический режим которых близок к режиму идеального вытеснения. В частности, их с успехом применяют при технологических расчетах контактных аппаратов с фильтрующими слоями катализатора. Наличие небольшого продольного перемешивания газа в аппарате, которое снижает ΔC , учитывается в коэффициенте запаса уравнения (VIII,11)

$$v_k = \xi V \tau,$$

по которому рассчитывают количество катализатора. При значительном перемешивании газа, в частности, для первого слоя контактного аппарата КС, применяется уравнение Борескова с эмпирической поправкой на перемешивание:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_n \frac{(1 - x_1^5)}{2C_{\text{SO}_2}} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot (C_{\text{O}_2} - C_{\text{SO}_2} x), \quad (\text{IX},16)$$

где k_n — константа скорости, определенная в стандартных условиях в неподвижном слое катализатора; τ , C_{O_2} , C_{SO_2} относятся к процессу в кипящем слое; x — общая степень окисления в кипящем слое, x_1 — степень окисления в данном слое катализатора.

Для данного времени соприкосновения газа с катализатором при определенной оптимальной температуре получается максимальный выход SO_3 . Чем меньше время соприкосновения τ (и соответственно

XSO_3), тем выше оптимальная температура (см. рис. 83). Таким образом, в контактных аппаратах для достижения максимальной скорости процесса следовало бы начинать его при возможно более высоких температурах, около 600°C , проводить по кривой оптимальных температур (см. рис. 83) и заканчивать при 400°C . Для этого необходим предварительный подогрев газа и непрерывный отвод тепла по ходу каталитического процесса. Этой задаче и подчинены в основном конструкции современных контактных аппаратов, однако решается она далеко не полностью. Свежий газ, содержащий SO_2 , подогревается за счет тепла прореагировавшего газа (тепла реакции) лишь до температуры зажигания ($440\text{--}450^\circ\text{C}$), а затем, во время каталитического процесса, температура сначала возрастает почти до 600°C , а затем производится понижение ее. В трубчатых аппаратах (см. рис. 98) тепло отводится непрерывно, но такие аппараты оказались неудобными в эксплуатации. Чаше применяются полочные аппараты (см. рис. 94) со ступенчатым отводом тепла в теплообменниках между полками. При повышенной концентрации SO_2 применяют также полочные аппараты, в которых температура между полками снижается добавлением холодного воздуха. Наиболее легкий теплоотвод и наивысшая активность катализатора достигаются в контактных аппаратах с четырьмя-пятью кипящими слоями катализатора (см. рис. 103) и с холодильниками, помещенными непосредственно в слоях катализатора.

Вследствие разрушения и слеживания гранул, загрязнения слоя, отравления катализатора соединениями мышьяка и температурной порчи его при случайных нарушениях режима ванадиевая контактная масса заменяется в среднем через 4 года. Если же нарушена очистка газа, получаемого обжигом колчедана, то работа контактного аппарата нарушается вследствие отравления первого слоя контактной массы через несколько суток. Для сохранения активности катализатора применяется тонкая очистка газа мокрым способом.

Принципиальная технологическая схема производства серной кислоты контактным способом представлена на рис. 115.

Обжиговый газ после грубой очистки от пыли в огарковых электрофилтрах при температуре около 300°C поступает в полную промывную башню, где разбрызгивается холодная серная кислота ($\sim 75\%$ -ная H_2SO_4). При охлаждении газа имеющиеся в нем серный ангидрид и пары воды конденсируются в виде мельчайших капелек. В этих капельках растворяется окись мышьяка. Образуется мышьяковокислотный туман, который частично улавливается в первой башне и во второй башне с керамиковой насадкой. Одновременно улавливаются остатки пыли, селен и другие примеси. Образуется грязная серная кислота (до 8% от общей выработки), которую выдают как нестандартную продукцию. Окончательная очистка газа от трудноуловимого мышьяковокислотного тумана производится в мокрых электрофилтрах, которые уста-

газ подогревается за счет тепла прореагировавшего горячего газа сначала во внешнем теплообменнике, потом он частично или полностью проходит для подогрева последовательно три — четыре внутренних теплообменника, при 440—450° С поступает в первый слой контактной массы. Эта температура регулируется открыванием задвижек. Главное назначение внутренних теплообменников — охлаждение частично окисленного и разогретого в слое катализа-

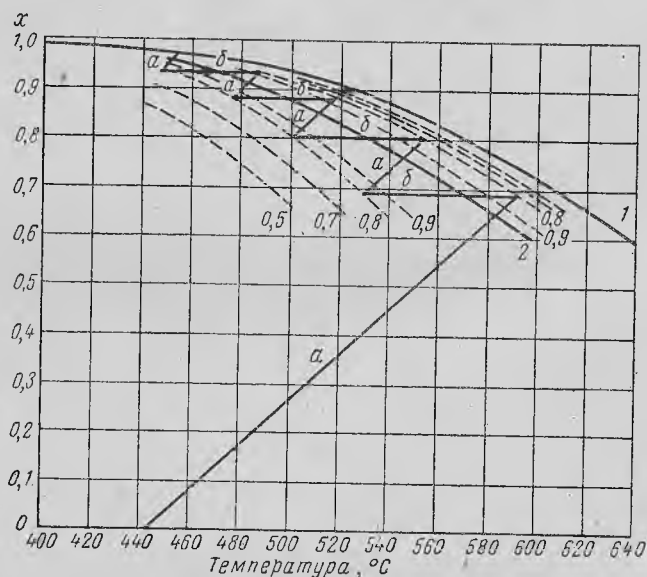


Рис. 116. Диаграмма $x - t$ для пятислойного аппарата с промежуточным теплообменом:

1 — равновесная кривая; 2 — оптимальная кривая; а — адиабаты процесса в слоях катализатора; б — линии понижения температуры в теплообменниках

тора газа, таким образом, чтобы режим ступенчато приближался к кривой оптимальных температур (см. рис. 92 и 93).

Режим работы пятиполощного аппарата с промежуточными теплообменниками для поступающего газа концентрацией 7% SO_2 и 11% O_2 представлен на диаграмме рис. 116. Равновесная кривая 1 рассчитана по формулам (IX,4) — (IX,7). Оптимальная кривая 2, соответствующая максимальной скорости реакции, рассчитана по уравнению (VIII,16) или по формуле (IX, 17), справедливой для ванадиевых катализаторов при энергии активации $E = 21,5 \text{ ккал/г-моль SO}_3$ (90,0 кдж/г-моль), и протекании процесса в кинетической области. Оптимальная температура (°K) вычисляется по урав-

$$T_{\text{оп}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x}{100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x}}} + 4,937}, \quad (\text{IX}, 17)$$

где $4905 = \frac{Q_p}{2,3R}$; $4,937$ — функция константы равновесия,

теплоты реакции и энергии активации; Q_p — тепло реакции, которое при температуре зажигания катализатора можно рассчитать по упрощенной формуле

$$Q_p = 10140 - 9,26 T \text{ дж/моль } (24205 - 2,21 T \text{ кал/моль}). \quad (\text{IX}, 18)$$

Пунктирные кривые на рис. 116 соответствуют скоростям реакции, составляющим 0,9; 0,8; 0,7 и 0,5 от максимальной (на оптимальной кривой). Адиабаты a рассчитаны по формуле (VIII, 13), а линии b — на основе теплового баланса теплообменников.

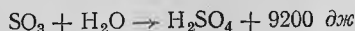
Как видно из рис. 116, для пятиполочного аппарата при исходном газе 7% SO_2 четыре слоя катализатора могут работать при скоростях реакции не ниже чем 0,8 от максимальной и лишь первый слой имеет неудовлетворительный температурный режим. Однако в первом слое реакция происходит чрезвычайно быстро ввиду большой концентрации реагентов, поэтому количество катализатора в нем незначительно. Уменьшение числа слоев катализатора приводит к сильному отклонению от оптимальной кривой и понижению конечной степени окисления, а увеличение числа слоев катализатора усложняет конструкцию аппарата. Пять слоев считается оптимумом.

Производительность контактных аппаратов в пересчете на H_2SO_4 в зависимости от их размеров составляет от 50 до 500 t в сутки H_2SO_4 . Разработаны конструкции контактных аппаратов мощностью 1000 и 2000 t в сутки H_2SO_4 . В аппарат загружают 200—300 л контактной массы на 1 t суточной выработки.

Трубчатые контактные аппараты (см. рис. 98 и 101) применяются для окисления SO_2 реже, чем полочные.

Для окисления сернистого газа повышенной концентрации рационально применять контактные аппараты с кипящими слоями катализатора (см. рис. 103).

Абсорбцию серного ангидрида по реакции



обычно проводят в башнях с насадкой, так как барботажные или пенные абсорберы при большей интенсивности работы обладают повышенным гидравлическим сопротивлением. Если парциальное давление водяных паров над поглощающей кислотой значительно, то SO_3 соединяется с H_2O в газовой фазе и образует мельчайшие капельки трудноуловимого серноокислотного тумана. Поэтому абсор-

бцию ведут концентрированными кислотами. Наилучшей по абсорбционной способности является кислота, содержащая 98,3% H_2SO_4 и обладающая ничтожно малой упругостью как водяного пара, так и SO_3 . Однако за один цикл в башне невозможно закрепление кислоты с 98,3% до стандартного олеума, содержащего 18,5—20% свободного сернистого ангидрида. Ввиду большого теплового эффекта абсорбции при адиабатическом процессе в башне кислота разогревается и абсорбция прекращается. Поэтому для получения олеума абсорбцию ведут в двух последовательно установленных башнях с насадкой: первая из них орошается олеумом, а вторая — 98,3%-ной серной кислотой. Для улучшения абсорбции охлаждают как газ, так и кислоту, поступающую в абсорбер, при этом увеличивается движущая сила процесса.

Во всех башнях контактного производства, включая и абсорберы, количество орошающей кислоты во много раз больше, чем нужно для поглощения компонентов газа (H_2O , SO_3) и определяется тепловым балансом. Для охлаждения циркулирующих кислот устанавливаются обычно оросительные холодильники, в трубах которых, орошаемых снаружи холодной водой, протекает охлаждаемая кислота.

Контактное производство серной кислоты — это крупномасштабное непрерывное, механизированное производство. В настоящее время проводится комплексная автоматизация контактных цехов. Расходные коэффициенты при производстве серной кислоты из колчедана на 1 *т* моногидрата H_2SO_4 составляют примерно условного (45% S) колчедана 0,82 *т*, электроэнергии 82 *квт-ч*, воды 50 *м*³. Себестоимость кислоты составляет 14—16 руб. за 1 *т*, в том числе стоимость колчедана составляет в среднем почти 50% от всей стоимости кислоты. Уровень механизации таков, что зарплата основных рабочих составляет лишь около 5% себестоимости кислоты.

Производство серной кислоты значительно упрощается при переработке газа, получаемого сжиганием предварительно расплавленной и профильтрованной природной серы, почти не содержащей мышьяка. В этом случае чистую серу сжигают в воздухе, который предварительно высушен серной кислотой в башне с насадкой. Получается газ 9% SO_2 и 12% O_2 при температуре 1000° С, который сначала направляется под паровой котел, а затем без очистки в контактный аппарат. Интенсивность работы аппарата больше, чем на колчеданном газе, вследствие повышенной концентрации SO_2 и O_2 . В аппарате нет теплообменников, так как температура газов снижается добавкой холодного воздуха между слоями. Абсорбция SO_3 производится так же, как и в технологической схеме, представленной на рис. 115.

В случае применения контактных аппаратов со взвешенным слоем катализатора целесообразно производить и перерабатывать газ концентрацией 11—12 % SO_2 и 10—9% O_2 , что сильно умень-

шает объемы аппаратуры и дает экономию электроэнергии на работу турбокомпрессора и насосов.

Важнейшие тенденции развития производства серной кислоты контактным способом: 1) интенсификация процессов проведением их во взвешенном слое (печи и контактные аппараты КС), применением кислорода, производством и переработкой концентрированного газа, применением активных катализаторов; 2) упрощение способов очистки газа от пыли и контактных ядов (более короткая технологическая схема); 3) увеличение мощности аппаратуры; 4) комплексная автоматизация производства; 5) снижение расходных коэффициентов по сырью и использование в качестве сырья серусодержащих отходов различных производств (газов цветной металлургии, сероводорода, кислого гудрона и т. д.); 6) комбинирование нитрозного способа с контактным путем установки однослойных контактных аппаратов КС для частичного окисления сернистого ангидрида перед башнями нитрозных систем; 7) обезвреживание отходящих газов.

Глава X

СИНТЕЗ АММИАКА

1. СВЯЗАННЫЙ АЗОТ И ЕГО ЗНАЧЕНИЯ

Азот относится к группе химических элементов, играющих исключительно важную роль в живой природе и жизни человека. Азот участвует в основных биохимических процессах. В составе белков он образует важнейшие питательные вещества для человека и животных. Но в синтезе белков в растительных и животных организмах участвует не элементарный азот, а связанный, т. е. его химические соединения.

Главным продуктом для синтеза белковых веществ в растениях является аммиак. Из аммиака получают азотную кислоту и азотные удобрения.

В условиях мирного времени подавляющее количество соединений азота расходуется на производство удобрений. Соединения азота также широко применяются в производстве промежуточных продуктов и красителей, для изготовления пластических масс (например, целлулоида, аминопластов), химических волокон, фотографических препаратов, медикаментов и ряда других важных для народного хозяйства продуктов.

Большое значение соединения азота имеют в производстве взрывчатых и зажигательных веществ. Большинство взрывчатых веществ являются азотсодержащими соединениями.

Простейшими и важнейшими исходными продуктами для получения азотных соединений являются аммиак и азотная кислота.

Источников связанного азота в природе, имеющих промышленное значение, крайне мало. Крупные месторождения связанного азота в виде азотнокислого натрия были найдены лишь в Чили и позднее в Южной Африке. Некоторое количество связанного азота (в виде сернокислого аммония) получается при переработке коксового газа, однако этот источник сравнительно невелик.

2. МЕТОДЫ СВЯЗЫВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Синтез соединений азота из свободного атмосферного азота был осуществлен в начале XX в. тремя методами: дуговым, цианамидным и аммиачным.

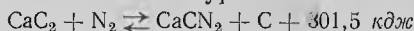
Дуговой метод заключается в том, что при высокой температуре азот соединяется с кислородом воздуха по уравнению



Выход NO при повышении температуры возрастает (см. главу VII, стр. 193), но даже при высокой температуре он невелик. Это затрудняет дальнейшую переработку нитрозных газов. Скорость синтеза велика. При 2000° С равновесие устанавливается почти мгновенно. Во избежание диссоциации NO нитрозные газы на выходе из дуговой электропечи необходимо быстро охлаждать, затем NO окисляют до NO₂ и поглощают водой, получая азотную кислоту, или связывают с Ca(OH)₂, получая кальциевую селитру.

Расход энергии на 1 т связанного азота составляет около 60 000 квт-ч.

Цианамидный метод заключается в том, что тонко измельченный карбид кальция при температуре около 1000° С взаимодействует с азотом по уравнению



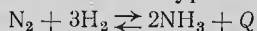
Полученный цианамид кальция (с содержанием N₂ 18—20%) применяется в сельском хозяйстве, химической промышленности и цветной металлургии. Расход энергии на производство 1 т связанного азота цианамидным методом составляет 10—12 тыс. квт-ч.

В настоящее время роль этого метода в промышленности связанного азота незначительна.

Аммиачный метод связывания атмосферного азота имеет экономические преимущества перед другими методами. Расход энергии на 1 т связанного азота по этому методу значительно меньше, чем в дуговом и цианамидном методах.

Первый завод для синтеза аммиака был построен в Германии в 1913 г.

Синтез аммиака протекает по уравнению



Для синтеза аммиака необходимо иметь азот и водород (азотоводородную смесь) в соотношении N₂:H₂=1:3.

В производстве аммиака азот, необходимый для азотоводородной смеси, получают из воздуха двумя принципиально различными способами: 1) физическим разделением воздуха на азот и кислород и 2) совместно с получением водорода, путем связывания всего кислорода воздуха в виде CO₂ и последующего отделения CO₂ от азотоводородной смеси.

Источником водорода являются метан, предельные углеводороды, водяной и полуводяной газы, коксовый газ, вода.

3. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА И КИСЛОРОДА РАЗДЕЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

Воздух представляет собой механическую смесь газов, образующих газообразную оболочку земного шара — атмосферу.

Основные газы, входящие в состав воздуха (об. %): азот 78,03, кислород — 20,95, аргон 0,94. В незначительном количестве в

воздухе содержатся CO_2 , H_2 , Ne , He , Kr , Xe . Отдельные газы, входящие в состав воздуха, широко применяются в ряде отраслей народного хозяйства.

Разделение воздуха на составные части производится методом ректификации жидкого воздуха и основано на различии температур кипения отдельных газов, входящих в состав воздуха. Сложной частью этого процесса является превращение воздуха в жидкое состояние.

В табл. 6 приведены некоторые физические свойства составных частей воздуха.

Таблица 6

Температура плавления, кипения и критические точки для
 O_2 , Ar и N_2

Газ	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Критические точки	
			температура, °C	давление, атм
Кислород	-218,4	-182,95	-118,8	51,35
Аргон	-189,2	-185,7	-122,7	49,6
Азот	-209,9	-195,8	-147,8	34,6

Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что воздух можно перевести в жидкое состояние*, сочетая глубокое охлаждение с повышением давления.

Для промышленных целей глубокое охлаждение достигается следующими методами:

- 1) расширением сжатого газа (снижение давления) с совершением внешней работы;
- 2) расширением сжатого газа (снижение давления) без совершения внешней работы (дресселирование).

4. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

Водород, необходимый для синтеза аммиака, в промышленности получают одним из следующих способов:

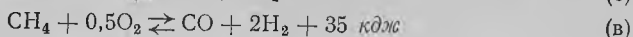
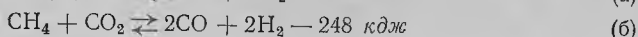
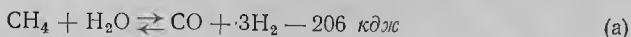
- 1) конверсией метана природного газа или его гомологов с последующей конверсией CO ;
- 2) конверсией окиси углерода водяного или полуводяного газа, полученного газификацией твердого или жидкого топлива;
- 3) разделением коксового газа путем последовательного сжижения всех компонентов газовой смеси, кроме водорода;

* Методы получения жидкого воздуха и его разделение в ректификационных колоннах рассматриваются в курсе «Процессы и аппараты химической технологии».

4) электролизом воды или раствора хлористого натрия.

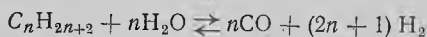
До недавнего времени большую часть водорода для синтеза аммиака получали из кокса газификацией с последующей конверсией CO. В настоящее время твердое топливо заменяется газовым сырьем: природным газом, попутными газами нефтедобычи, газами нефтепереработки и остаточными газами получения ацетилена из природного газа.

Получение водорода конверсией метана. Взаимодействие метана с водяным паром, кислородом и двуокисью углерода протекает по следующим основным реакциям:

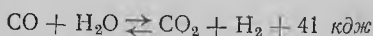


Реакция гомологов метана с указанными окислителями протекает аналогично.

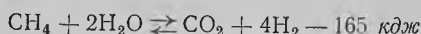
В общем виде взаимодействие гомологов метана с водяным паром выражается уравнением



Далее осуществляется конверсия окиси углерода с водяным паром по реакции



Суммарно процесс конверсии CH_4 с водяным паром протекает с поглощением тепла



Конверсию метана с получением CO и H_2 проводят при атмосферном или повышенном давлении с применением катализаторов (каталитическая конверсия CH_4) или без применения катализатора (высокотемпературная конверсия метана).

По характеру применяемого окислителя и по конструктивным особенностям процесса каталитическая конверсия метана разделяется на шахтную с парокислородным дутьем и на трубчатую с воздушным дутьем.

Таблица 7

Равновесный состав парогазовой смеси при конверсии метана парами воды при атмосферном давлении

Температура, °С	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, об. %				Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, об. %				
	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO_2
600	15,8	47,0	18,6	18,6	6,95	53,28	8,25	23,42	8,10
700	21,5	64,5	7,0	7,0	13,37	62,76	1,61	16,59	5,67
800	23,8	71,6	2,3	2,3	15,67	63,93	0,17	16,00	4,23
900	24,6	73,8	0,8	0,8	16,59	63,36	0,02	16,63	3,40

Для проведения процесса синтеза аммиака требуется азотодородная смесь, содержащая не более 0,5% CH_4 , иначе будут большие потери газа за счет продувки в отделении синтеза.

Остаточное содержание метана определяется температурой процесса и зависит от соотношения пар : газ и от применяемого давления (см. табл. 7 и 8).

Таблица 8

Зависимость равновесного остаточного содержания метана от давления и температуры, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$

Давление, атм	Необходимая температура процесса (°C) при содержании метана в равновесной смеси, об. %				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
1	—	700	—	—	800
10	800	870	910	950	~ 1000
20	870	950	1000	1030	1100
40	940	1020	1080	1130	1200

Хотя при температурах 800—900° С уже достигается необходимое равновесное содержание метана, однако скорость конверсии метана без катализатора в этой области температур очень мала. В качестве катализатора для этого процесса применяется никель, нанесенный на окись алюминия или на окись магния (катализаторы ГИАП-3 для низкого давления, ГИАП-5 для высокого давления). Активность никелевого катализатора уменьшается при наличии серы, содержание которой в исходном газе не должно превышать 2—3 мг/м³. Несмотря на то, что содержание метана в равновесной смеси повышается с увеличением давления, процесс конверсии выгодно проводить при повышенном давлении для увеличения скорости реакции. В этом случае используется естественное давление природного газа, с которым он подается на завод, что значительно сокращает расход электроэнергии на сжатие газа при производстве аммиака. При повышенном давлении уменьшаются объемы аппаратов и трубопроводов.

Реакция конверсии водяным паром происходит с поглощением тепла и протекает при высокой температуре, поэтому для поддержания необходимой температуры должно подводиться извне большое количество тепла. Потери тепла можно восполнить также за счет проведения одновременно с конверсией CH_4 водяным паром реакции окисления CH_4 кислородом, которая протекает с выделением тепла. При проведении процесса конверсии в трубчатых контактных аппаратах (см. рис. 97) (конверторах) реакции метана с водяным паром и кислородом воздуха протекают в трубках конвертора, в которые загружен катализатор, а недостаток тепла восполняется сжиганием природного газа в межтрубном пространстве конвертора. Температура в зоне реакции поддерживается в пределах 800—900° С. Ко-

количество подаваемого в конвертируемый газ воздуха в этом случае определяется конечным отношением водорода к азоту в азотоводородной смеси, поступающей на синтез аммиака.

При проведении каталитической конверсии метана в шахтных конверторах применяется смесь природного газа, пара и обогащенного кислородом воздуха (40—50% O_2), полученного в цехах разделения воздуха. Температура в верхних зонах реактора поддерживается в пределах 1050—1100° С, а на выходе из реактора — 800—900° С. Азотоводородную смесь стехиометрического состава получают дозировкой чистого азота в конвертированный газ.

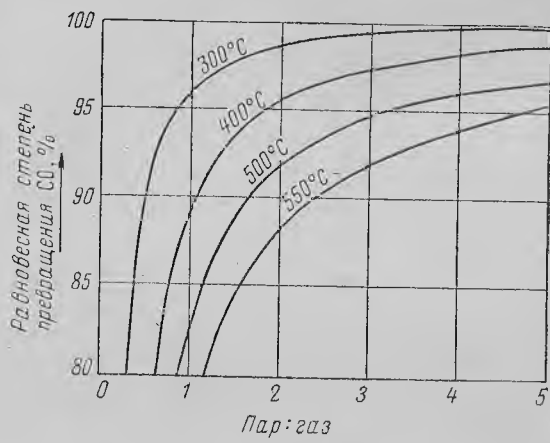
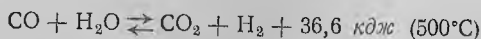


Рис. 117. Зависимость равновесной степени превращения окиси углерода от соотношения объемов пар : газ и температуры

Процессы газификации твердого и жидкого топлива для получения синтез-газа имеют в настоящее время меньшее значение, чем конверсия метана. В результате осуществления процесса газификации твердого и жидкого топлива также получают газ, в состав которого входят CO , H_2 , CO_2 , N_2 .

Конверсия окиси углерода. Конвертированный газ, получаемый после конверсии метана, или газогенераторный газ (водяной или полуводяной), содержит от 20 до 40% окиси углерода. Взаимодействие CO с водяным паром осуществляется по обратимой экзотермической реакции



Поскольку при реакции конверсии CO изменения объема газов не происходит, то повышение давления лишь увеличивает скорость процесса, не влияя на равновесный выход водорода. Увеличение содержания водяного пара в газовой смеси способствует более полному протеканию процесса конверсии CO (рис. 117). Повышение

температуры вызывает смещение равновесия этой реакции в левую, т. е. в нежелательную, сторону. Однако при низких температурах эта реакция протекает очень медленно даже в присутствии катализаторов.

До последнего времени в качестве катализатора конверсии СО применялась окись железа с добавлением окисей хрома, алюминия, калия и кальция в качестве промотирующих компонентов. Эти катализаторы позволяли проводить процесс конверсии с достаточной скоростью только при температурах 450—500° С, что обеспечивало остаточное содержание СО в газовой смеси порядка 2—4%. Такое большое остаточное содержание СО требует сложной и громоздкой медноаммиачной очистки.

В последние годы был разработан низкотемпературный катализатор (цинк-хромово-медный) конверсии СО, позволяющий проводить процесс при 250—300° С и получать остаточное содержание СО в пределах 0,2—0,4% СО. В этом случае становится возможным применение каталитической очистки методом гидрирования остаточного СО до метана (метанирование). Однако низкотемпературный катализатор чрезвычайно чувствителен к серусодержащим соединениям, что предъявляет особые требования к очистке газа.

В промышленных условиях конверсию СО проводят при атмосферном или повышенном давлении (в зависимости от метода получения конвертированного газа).

Для обратимых экзотермических процессов, каким является конверсия СО, оптимальная температура понижается по мере роста степени превращения СО в СО₂. Вместе с тем фактическая температура в зоне катализа, если не отводить тепла реакции, будет возрастать. Для устранения этого противоречия процесс конверсии проводят в две ступени в конверторе полочного типа с понижением температуры за счет испарения воды между полками. Поскольку процесс конверсии СО протекает с выделением тепла, то при достаточном содержании СО в исходном газе он осуществляется автотермически.

На рис. 118 приведена схема двухступенчатой конверсии метана с водяным паром с последующей конверсией СО.

Природный газ, содержащий метан (см. стр. 454), под давлением, близким к атмосферному, поступает в теплообменник, где подогревается отходящим из конвертора окиси углерода горячим конвертированным газом до 380° С. Затем он направляется для очистки от сернистых соединений в аппарат, заполненный поглотителем на основе окиси цинка. При 380° С достигается достаточно полная очистка газа от сернистых соединений (остается серы не более 2—3 мг/м³). Очищенный газ смешивается в парогазосмесителе с водяным паром, нагретым до 380° С в паронагревателе. Полученная парогазовая смесь с объемным соотношением пар : газ = 2,5 : 1 направляется в трубчатый контактный аппарат на первую ступень конверсии метана. Никелевый катализатор расположен в вертикаль-

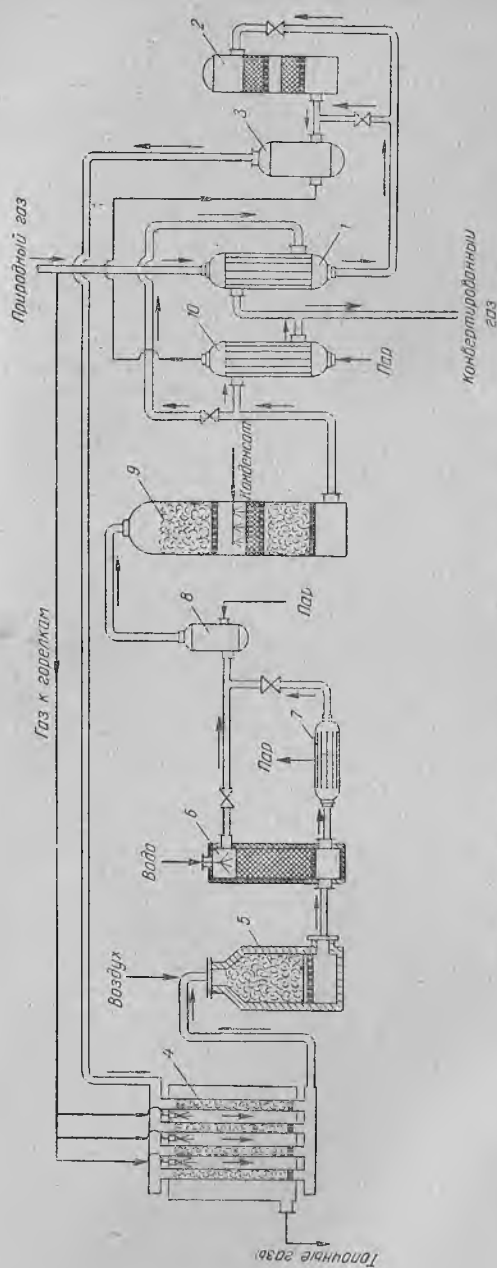


Рис. 118. Схема двухступенчатой конверсии метана:

1 — теплообменник; 2 — аппарат для очистки от сернистых соединений; 3, 8 — парогазосмеситель; 4 — трубчатый конвертор метана; 5 — шахтный конвертор метана; 6 — увлажнитель; 7 — котел-утилизатор; 9 — конденсор окиси углерода; 10 — пароперегреватель.

но установленных трубах из хромо-никелевой жароупорной стали, которые обогреваются с наружной стороны топочными газами. Парогазовая смесь проходит по трубам сверху вниз, при этом температура ее повышается от 380 на входе до 700° С на выходе из труб. В трубчатой печи метан конвертируется приблизительно на 70%. Дальнейшая конверсия метана производится в конверторе второй ступени, заполненном никелевым катализатором. В этот конвертор подается воздух и за счет сжигания части газа температура в конверторе может достигать 1000° С. Количество воздуха, подаваемого в конвертор второй ступени при помощи регулятора, поддерживается на таком уровне, чтобы в конечном конвертированном газе обеспечивалось объемное соотношение азот : водород = 1 : 3.

В конверторе остаточный метан практически полностью взаимодействует с водяным паром и конвертированный газ с температурой около 850° С поступает в котел-утилизатор, где температура его снижается до 400° С. Далее газ поступает на конверсию СО. Для регулирования температуры газа перед конвертором СО устанавливается увлажнитель, через который в случае необходимости пропускается часть газа из конвертора второй ступени, минуя котел-утилизатор. В увлажнителе разбрызгивается водный конденсат и за счет его испарения происходит дополнительное насыщение газа паром, а температура газа при этом снижается.

Из котла-утилизатора и увлажнителя парогазовая смесь направляется в парогазосмеситель, куда в случае необходимости подается водяной пар для получения в смеси необходимого соотношения пар : газ. При температуре около 400° С парогазовая смесь поступает в двухступенчатый конвертор окиси углерода, заполненный железо-хромовым катализатором. На выходе из конвертора поддерживается постоянная температура около 410° С, причем регулирование температуры осуществляется подачей конденсата между двумя ступенями конверсии. Конвертированный газ из конвертора двумя параллельными потоками направляется через теплообменник и пароперегреватель и после окончательного охлаждения поступает на очистку от СО₂ и СО.

Очистка конвертированного газа. В конвертированном газе содержатся балластные газы: СН₄, Аг, а также вредные для катализатора примеси (СО, СО₂, Н₂С и др.), поэтому конвертированный газ подвергается очистке. В зависимости от состава исходного сырья и метода проведения конверсии метана и СО содержание балластных и вредных для синтеза аммиака примесей в конвертированном газе может изменяться. Так, например, газ, полученный из полуводяного газа конверсией СО с водяным паром, имеет состав:

Компоненты	$H_2 + N_2 \left(\frac{H_2}{N_2} = 3 \right)$	CH ₄	Ag	CO ₂	CO	O ₂	H ₂ S
Содержание, %	68	0,5	28	3	< 0,1	< 0,1	

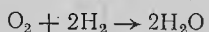
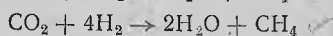
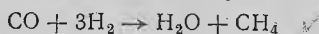
Применяются различные методы очистки конвертированного газа: 1) адсорбция примесей твердыми сорбентами, 2) абсорбция жидкими сорбентами, 3) конденсация примесей глубоким охлаждением, 4) каталитическое гидрирование (см. стр. 340).

Очистка твердыми сорбентами от CO_2 и H_2S применяется сравнительно редко из-за трудности их регенерации и периодичности процесса.

Очистка жидкими сорбентами более распространена и в производстве синтетического аммиака используется для удаления CO_2 , CO и H_2S из конвертированного газа. Все это типичные абсорбционно-десорбционные способы (см. главу VI).

Очистка методом конденсации с применением глубокого охлаждения используется при получении водорода из коксового газа (см. стр. 326).

Каталитическая очистка применяется для удаления небольших количеств CO , CO_2 и O_2 . Этот способ осуществляется по реакциям:



Очистка конвертированного газа от CO_2 производится, как правило, жидкими сорбентами. Двуокись углерода растворяется в воде значительно больше, чем другие компоненты конвертированного газа, особенно хорошо она поглощается щелочами. Для экономии щелочей очистку от CO_2 ведут в две стадии. Сначала газ промывают холодной водой под давлением 16—25 атм в башнях с насадкой, при этом поглощается большая часть CO_2 . Вытекающая из башни под давлением вода вращает турбину, насаженную на одном валу с насосом, подающим воду на башню (см. рис. 16). Таким образом регенерируется около 60% энергии, затрачиваемой на подачу воды в башню. В турбине давление снижается до атмосферного, растворимость газов уменьшается и из воды десорбируется газ, содержащий около 80% CO_2 , 11% H_2 , а также N_2 , H_2S и др. Этот газ целесообразно использовать в производстве карбамида, сухого льда или других продуктов. Вода после охлаждения в градирнях возвращается на орошение башни. Остатки углекислого газа удаляются из азотоводородной смеси при промывке раствором едкого натра или других поглотителей, имеющих большую абсорбционную емкость по CO_2 , чем вода.

В настоящее время получила распространение очистка газов от двуокиси углерода растворами этаноламинов. Поглощение CO_2 осуществляют обычно водными 12—35%-ными растворами смеси моно- и диэтаноламинов при 40—45° С. Образовавшиеся в результате абсорбции CO_2 карбонаты и бикарбонаты амина сравнительно легко разлагаются при нагревании с выделением CO_2 . Регенерацию раствора обычно осуществляют при температуре немного выше 100° С.

Очистка конвертированного газа от окиси углерода чаще всего производится аммиачными растворами закисных солей меди. Поглотительная способность медноаммиачных растворов при обычных условиях невелика. С повышением давления и понижением температуры возрастает растворимость в медноаммиачных растворах. Это обуславливает применение при очистке газа от СО высоких давлений (100—300 атм) и температуры от 0 до 25° С (при более низких температурах возможна кристаллизация раствора). Применяют обычно медноаммиачные растворы слабых кислот: уксусной (ацетаты), угольной (карбонаты) и муравьиной (формиаты), причем в последнее время находят все большее применение ацетатные растворы.

Регенерацию раствора ведут при 77—79° С и атмосферном давлении, при этом происходит десорбция СО. Целесообразно регенерацию медноаммиачных растворов вести под вакуумом. При регенерации раствор теряет часть NH_3 , который необходимо пополнять.

Регенерированный раствор после охлаждения возвращается для поглощения СО. После очистки в газе остается не более 0,003% СО.

Разделение газов, содержащих водород, производят методом фракционированной конденсации с применением глубокого охлаждения. Примером такого процесса может служить разделение коксового газа, который представляет собой смесь сложного состава.

В табл. 9 приведен примерный состав коксового газа и температуры кипения отдельных компонентов газовой смеси при 1 атм.

Таблица 9

Примерный состав коксового газа
и температуры кипения его компонентов

Компоненты	Содержание, %	Температура кипения, °С
H_2	54—59	—252,6
CH_4	23—28	—161,4
C_2H_6 C_3H_8 C_2H_4 C_3H_6	2—3	— 88,3 — 44,5 —103,8 — 47,7
СО	5—7	—191,5
CO_2	1,5—2,5	—79,9
O_2	0,3—0,8	—183
N_2	около 5,0	—195,7

Из приведенных данных видно, что все компоненты коксового газа, кроме водорода, имеют температуру кипения выше -200°C , поэтому при глубоком охлаждении можно перевести в жидкое состояние все составляющие коксового газа, кроме водорода.

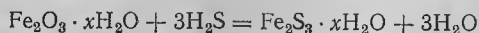
Для синтеза аммиака необходима азотоводородная смесь, поэтому нецелесообразно удалять из коксового газа азот. Исходя из этого выделение жидкой фракции следует проводить при температуре кипения азота $-195,7^{\circ}\text{C}$. В получаемом водороде остается некоторое количество окиси углерода, которая является каталитическим ядом. Поэтому при получении азотоводородной смеси из коксового газа остающуюся окись углерода удаляют промывкой жидким азотом, при этом часть азота испаряется и за счет этого азотоводородная смесь становится по соотношению $\text{N}_2 : \text{H}_2$ близкой к 1 : 3; добавлением азота (дозировочного) смесь доводят до необходимого для синтеза аммиака объемного соотношения $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$.

Разделение коксового газа проводят под давлением 11—12 атм.

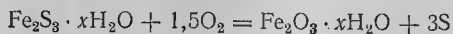
В цехе разделения коксовый газ предварительно очищается от сероводорода, углекислого газа и влаги. Блок разделения включает ряд теплообменных аппаратов, промывную башню, сепараторы и дрессельные устройства, заключенные в общий кожух.

Очистка промышленных газов от сероводорода. Извлечение сероводорода из различных газов осуществляют как физическими, так и химическими методами, широко распространенными в промышленности. Выбор метода очистки газа от сероводорода и других сернистых соединений определяется рядом факторов: начальным содержанием сероводорода в газе, требуемой степенью очистки и т. п. Для производства синтетического аммиака необходимы газы с высокой степенью очистки от сероводорода. Для этого применяются химические методы очистки, которые можно подразделить на сухие и мокрые. К сухим методам относится, например, очистка газа твердой массой, содержащей гидроокись железа и некоторое количество CaO , а также древесные опилки. Несмотря на громоздкость аппаратов, в которых газ фильтруется через слой газоочистительной массы, этот способ до сих пор не потерял своего значения. Сущность процесса очистки заключается во взаимодействии между сероводородом и активной гидроокисью железа с образованием сернистого железа. Сернистое железо регенерируется при помощи воздуха или кислорода. Основные реакции в этом процессе:

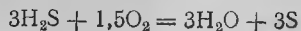
при поглощении сероводорода



при регенерации железа



суммарно

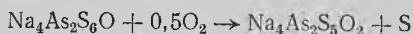


Для эффективности очистки большое значение имеют температурный режим (27—39° С) и содержание влаги в массе. По достижении степени насыщения газоочистительной массы серой 40—50 % масса считается отработанной и заменяется новой.

Из мокрых методов следует остановиться на мышьяково-содовом, который основан на том, что в щелочной среде растворы окситио-мышьяковых солей поглощают сероводород, а при регенерации продувкой воздухом выделяют элементарную серу: поглощение сероводорода

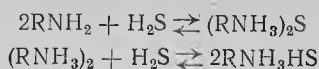


регенерация раствора



Для очистки от сероводорода используются также водные растворы моно-, ди- и триэтаноламина. Очистка осуществляется типичным абсорбционно-десорбционным способом (см. стр. 38).

Взаимодействие моноэтаноламина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с сероводородом происходит по следующим основным реакциям:



где R — группа $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

В условиях абсорбции сероводорода при температуре 20—40° С эти реакции идут слева направо. При повышении температуры до 100° С и выше они идут в обратном направлении, т. е. сероводород десорбируется из раствора, а сам раствор регенерируется. Вследствие побочных реакций происходит необратимое связывание этаноламина в неактивные соединения; поэтому периодически производят смену раствора.

Обычно применяются растворы этаноламина с концентрацией 10—15 вес. %. Выделяющийся при регенерации сероводород может быть использован для получения серной кислоты.

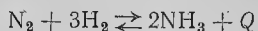
Описанные способы являются типовыми и применяются для очистки от сероводорода различных промышленных газов: природных, генераторных, коксовых, нефтяных, конвертированных и др.

5. СИНТЕЗ АММИАКА

Работы по синтезу аммиака из азота и водорода проводились в XIX в. многими исследователями, но только в 1904—1908 гг. Габер и Нернст определили основные характеристики этого процесса. Нернст рассчитал равновесие реакции синтеза аммиака и проверил его экспериментально. Им было установлено, что для достижения успеха в проведении этого процесса необходимо применять высокое давление и катализаторы. Габер исследовал катализаторы и разра-

ботали схему технологического процесса. Позднее Ларсон и Додж точно установили значения констант равновесия этой реакции до 1000 *атм*.

Теоретические основы синтеза аммиака. Синтез аммиака идет без образования побочных продуктов по уравнению



Синтез аммиака — процесс обратимый и протекает в правую сторону с уменьшением объема и выделением тепла. Следовательно, равновесие будет смещаться в сторону образования аммиака с повышением давления и понижением температуры.

Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от температуры и давления и может быть вычислен по уравнению

$$Q = 9157 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{4597 \cdot 10^5}{T^3} \right) P + 5,35T + 2,52 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,69 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ кал/моль}, \quad (\text{X},1)$$

где T — абсолютная температура; P — давление, *атм*.

Значения теплового эффекта при 500° С для разных давлений, которые вычислены по уравнению (X,1), приведены ниже

Давление, <i>атм</i>	1	100	300	600	1000
Q на 1 моль NH_3 , кдж	50,2	52,0	55,8	61,4	68,8

Зависимость равновесного выхода аммиака от давления и температуры для азотоводородной смеси стехиометрического состава, не содержащей примесей, приведена в табл. 10.

Таблица 10
Содержание аммиака в равновесной смеси

Температура, °C	Содержание NH_3 (%) при давлении	
	300 <i>атм</i>	1000 <i>атм</i>
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47,00	79,82
500	26,44	57,47
600	13,77	31,43
700	7,28	12,83

Как видно из табл. 14, для смещения равновесия в сторону образования аммиака необходимы высокие давления и низкие температуры.

Синтез аммиака без применения катализатора даже при высокой температуре протекает медленно. В производственных условиях для получения требуемой скорости реакции синтез аммиака ведут при температурах не ниже 400—500° С и при участии твердых ка-

тализаторов. В качестве катализаторов для этой реакции были испытаны многие элементы и их многочисленные соединения.

Для реакции синтеза аммиака катализаторами могут быть железо, платина, осмий, марганец, вольфрам, уран, родий и другие металлы, имеющие в атоме второй снаружи незаполненный электронный слой. Наиболее высокую активность проявляют железо, осмий, рений и уран. В промышленности синтеза аммиака получил распространение железный катализатор.

До 1958 г. наша промышленность применяла железный катализатор, содержащий два активатора (промотора): Al_2O_3 и K_2O . В настоящее время получил распространение разработанный в СССР железный катализатор, содержащий четыре промотора: Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 . Он показал большую активность и стойкость к перегревам и вредным примесям в азотоводородной смеси.

Сероводород и другие содержащие серу соединения отравляют железный катализатор необратимо. Так, при содержании в катализаторе 0,1% серы его активность уменьшается на 50%, а для почти полного его отравления достаточно около 1% серы. Кислород и кислородные соединения (H_2O , CO , CO_2) отравляют железный катализатор очень сильно, но обратимо.

Синтез аммиака — это типичный гетерогенно-каталитический процесс, протекающий через ряд стадий:

1. Диффузия азота и водорода из газового объема к поверхности зерен катализатора и внутри пор зерна.

2. Активированная (химическая) адсорбция газов на катализаторе.

3. Взаимодействие азота с водородом на поверхности катализатора. При этом, согласно электронной теории, азот принимает электроны от катализатора, а водород отдает электроны катализатору, пополняя их убыль. В результате последовательно образуются поверхностные химические соединения: имид NH , амид NH_2 и аммиак NH_3 .

4. Десорбция аммиака и диффузия его в объем газовой фазы.

Определяющей стадией процесса является активированная адсорбция азота.

Выход аммиака зависит от многих параметров технологического режима: температуры, давления, времени соприкосновения газа с катализатором (или обратной величины, называемой объемной скоростью газа), состава газовой смеси, активности катализатора, конструкции аппарата. Если система находится в состоянии, не слишком удаленном от равновесия, то скорость процесса на промышленных железных катализаторах можно приближенно рассчитать по уравнению М. И. Темкина:

$$u = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = k_1 p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^5}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (\text{X}, 2)$$

где k_1 — константа скорости синтеза аммиака; k_2 — константа скорости разложения аммиака; p — парциальное давление.

Константы k_1 и k_2 связаны уравнением $\frac{k_1}{k_2} = K$, где K — константа равновесия реакции синтеза аммиака, причем K не зависит от природы катализатора, а только от температуры. Поэтому, зная одну из констант скорости, можно легко найти и другую. Обычно активность катализатора характеризуется при помощи константы скорости k , пропорциональной k_1 . Константа скорости k зависит от ряда факторов: температуры, активности катализатора, размера зерен. При высоких давлениях k становится функцией общего давления. Ниже приведено отношение величины k при давлении P к значению k при атмосферном давлении, обозначенное k^0 .

$P, \text{ атм}$	1	100	200	300	400	500
$\frac{k}{k^0}$	1	0,92	0,8	0,75	0,7	0,65

Содержание аммиака в газе на выходе из контактного аппарата может быть определено из уравнения

$$k = P^{0.5} V_0 \int_{C_1}^{C_2} \frac{C(1-C) dC}{(1+C)^2 [L^2(1-C)^4 - C^2]}, \quad (X,3)$$

где C — мольная доля аммиака; k — константа скорости, $\text{атм}^{0.5} \cdot \text{ч}^{-1}$; V_0 — объемная скорость, приведенная к нулевому содержанию аммиака. Она связана с объемной скоростью на входе V_1 в контактный аппарат и объемной скоростью на выходе V_2 равенствами:

$$V_0 = V_1(1 + C_1) = V_2(1 - C_2), \quad (X,4)$$

где C_1 и C_2 — мольная доля аммиака на входе и выходе из реактора соответственно; P — давление в реакторе;

$$L = \frac{C_p}{(1 - C_p)^2}, \quad (X,5)$$

где C_p — мольная доля аммиака в равновесной газовой смеси.

Для приближенных расчетов можно пользоваться формулой

$$k = -\frac{1}{2} P^{0.5} V_0 (1 - C)^{3.5} \ln \left[1 - \frac{C^2}{L^2(1 - C)^4} \right]. \quad (X,6)$$

Зависимость константы скорости, определенной по уравнению Темкина, от температуры выражается уравнением Аррениуса. Энергия активации для промышленного катализатора равна приблизительно 40 ккал/моль.

На рис. 119 приведены данные, характеризующие выход аммиака в зависимости от температуры и объемной скорости при давлении 300 атм и стехиометрическом составе азотоводородной смеси. Эти данные получены на железном промышленном катализаторе. Для приближенных технологических расчетов пользуются усредненной кривой зависимости содержания аммиака от объемной скорости. При этом применяется допущение, что при заданном давлении, ката-

лизаторе и составе газа выход продукта не зависит от температуры, а является функцией времени пребывания газа в катализаторной зоне. На рис. 120 приведены данные по усредненному выходу аммиака при 450—525°С и различных содержаниях инертных газов (метана и аргона) в циркуляционной азотоводородной смеси для промышленного катализатора.

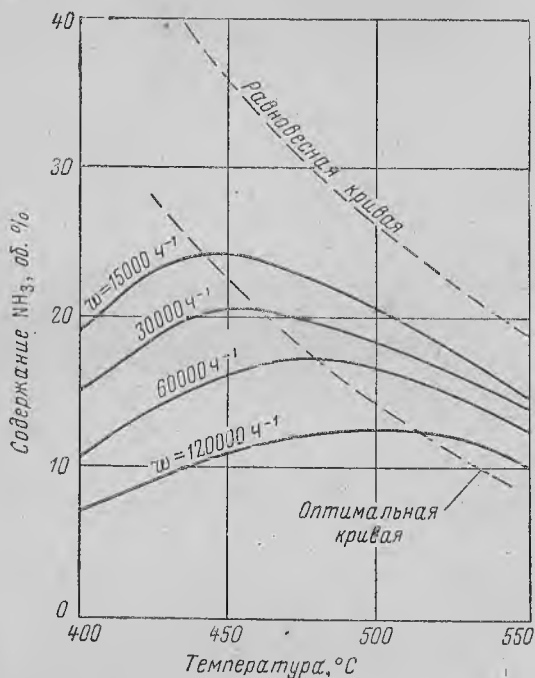


Рис. 119. Зависимость выхода аммиака от температуры синтеза при разных объемных скоростях ($P = 300 \text{ атм}$)

Как видно из рис. 120, при давлении 300 атм увеличение объемной скорости в шесть раз (с 15 000 до 90 000 ч^{-1}) вызывает снижение содержания аммиака в газовой смеси при оптимальной температуре лишь в два раза (с 22 до 14% NH_3). Таким образом, с повышением объемной скорости сьем аммиака с 1 м^3 контактной массы резко возрастает. Однако при этом будет значительно увеличиваться объем непрореагировавшей азотоводородной смеси, которая будет постоянно циркулировать в цикле. Это увеличивает расход энергии на транспорт газа, возрастут размеры трубопроводов, теплообменников и конденсаторов. Поэтому вопрос о выборе оптимальной объемной скорости решается на основании экономических соображений. В настоящее время установки синтеза аммиака работают при объемных скоростях от 15 000 до 30 000 ч^{-1} .

Поскольку синтез аммиака является обратимым экзотермическим процессом и образующийся аммиак оказывает тормозящее действие на процесс, то оптимальным будет снижение температуры по длине катализаторной коробки. На рис. 121 приведены данные оптимального распределения температуры в зоне катализа колонны, работающей при давлении 300 атм, объемной скорости $20\,000\text{ ч}^{-1}$, при содержании инертных примесей (CH_4, Ar и др.) в цикле около 8%.

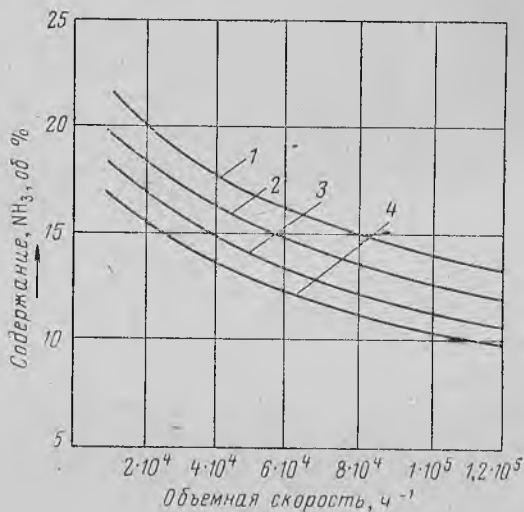


Рис. 120. Зависимость выхода аммиака от объемной скорости при различном содержании инертных в исходной циркуляционной смеси при $P = 300\text{ атм}$:

1 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ без инертных; 2 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 + 2\%$ инертных; 3 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 + 7\%$ инертных; 4 — $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 + 10\%$ инертных

Основные условия высокой и стабильной производительности установок синтеза аммиака:

- 1) высокая степень очистки азотоводородной смеси от каталитических ядов и инертных примесей,
- 2) поддержание соотношения $\text{N}_2 : \text{H}_2$, близкого к 1 : 3,
- 3) оптимальная температура процесса по длине каталитической зоны,
- 4) снижение содержания аммиака на входе в контактный аппарат,
- 5) совершенная конструкция контактного аппарата (колонна синтеза).

Промышленные способы синтеза аммиака. В производстве синтетического аммиака применяется давление от 100 до 1000 атм. В зависимости от применяемого давления различают системы низкого давления (100—150 атм), среднего давления (250—600 атм) и высокого давления (600—1000 атм). Наиболее распространены

системы, работающие при среднем давлении, так как при этих условиях удачно решаются вопросы выделения аммиака при достаточной скорости процесса в контактном аппарате.

Азотоводородная смесь при прохождении через слой катализатора неполностью превращается в аммиак. В газе на выходе из контактного аппарата содержание аммиака составляет 14—20%. Газовая смесь, выходящая из контактного аппарата, охлаждается, аммиак конденсируется и отделяется от газа, а непрореагировавшая азотоводородная смесь при помощи циркуляционного компрессора возвращается вновь в контактный аппарат. Свежая азотоводородная смесь в количестве, отвечающем количеству образовавшегося в контактном аппарате аммиака, добавляется к оборотной смеси.

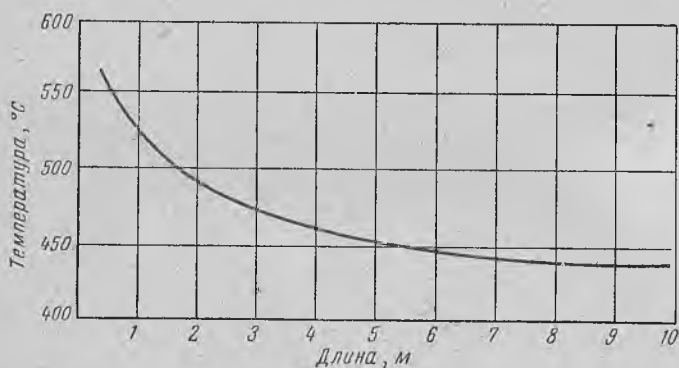


Рис. 121. Оптимальное распределение температур по длине катализаторной коробки при объемной скорости $15\,000\text{ ч}^{-1}$

В систему с циклическим процессом должна поступать по возможности более чистая азотоводородная смесь. Практически получить азотоводородную смесь, абсолютно свободную от примесей, крайне трудно. При циркуляционной схеме процесса даже при минимальном содержании примесей (CH_4 , Ar) в поступающей на синтез свежей азотоводородной смеси происходит постепенное накопление примесей в цикле, что снижает производительность колонны синтеза. Частично примеси растворяются в конденсирующемся жидком аммиаке и выводятся из цикла. Однако вывод примесей с продукционным аммиаком не компенсирует приток их со свежей азотоводородной смесью, и в производственной практике приходится прибегать к выбросу части циркулирующей газовой смеси (продувочные газы), чтобы снизить содержание примесей в цикле.

В нашей промышленности получили распространение системы со средним давлением (300—320 атм). Схема такой установки показана на рис. 122.

Подготовленная к синтезу азотоводородная смесь подается сверху в колонну синтеза, где происходит образование аммиака.

Прореагировавшая азотоводородноаммиачная смесь выводится из колонны синтеза при температуре 400°C , подается в котел-утилизатор, затем возвращается вновь в колонну синтеза, где проходит теплообменник, и при температуре $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ направляется в водяной холодильник и сепаратор. В водяном холодильнике при 300 атм конденсируется лишь часть аммиака. Далее газ турбоциркуляционным компрессором подается в конденсационную колонну и испаритель, где за счет испарения жидкого аммиака получают холод, необходимый для более полного выделения аммиака из газовой смеси. Из конденсационной колонны газ вновь поступает в колонну

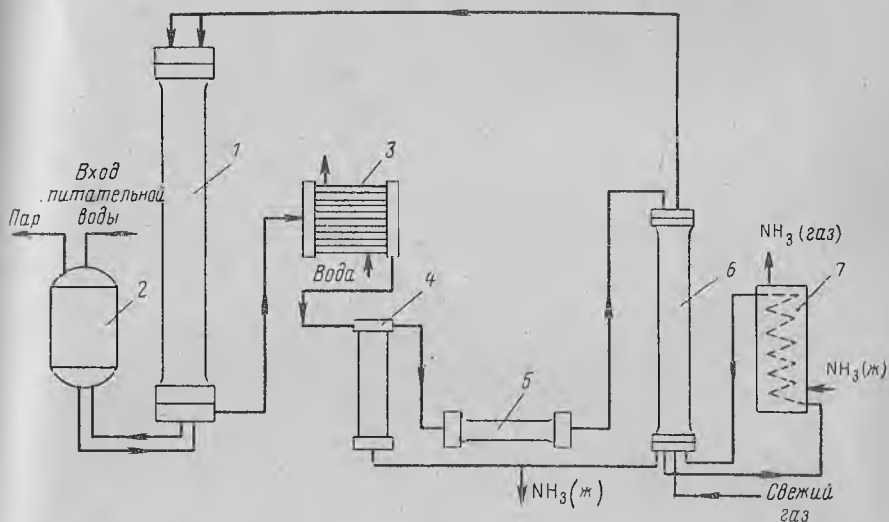


Рис. 122. Схема установки для синтеза аммиака под средним давлением:

1 — колонна синтеза; 2 — паровой котел; 3 — водяной холодильник; 4 — сепаратор; 5 — турбоциркуляционный компрессор; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель

синтеза. Свежая азотоводородная смесь подается, как правило, в нижнюю часть конденсационной колонны, где она очищается промывкой жидким аммиаком от следов влаги, масла и CO_2 .

Зависимость содержания аммиака в оборотной азотоводородной смеси над жидким аммиаком от температуры и давления показана на рис. 123. Она может быть также вычислена по эмпирической формуле

$$\lg C' = 4,1856 + \frac{5,9878}{P} - \frac{1099,5}{T}, \quad (\text{X}, 7)$$

где C' — содержание аммиака в азотоводородной смеси, об. %.

Материальные потоки в агрегате синтеза аммиака показаны на рис. 122.

При расчете материального баланса агрегата синтеза на 1 т аммиака используются следующие основные формулы.

Расход свежего газа, м^3

$$V_{\text{св}} = V_{\text{т}} + V_{\text{р}} + V_{\text{пр}}, \quad (\text{X}, 8)$$

где $V_{\text{т}}$ — расход азотоводородной смеси (теоретический), равный 2635 м^3 ; $V_{\text{р}}$ — количество газов, растворенных в жидком аммиаке, м^3 ;

$V_{\text{пр}}$ — количество азотоводородной смеси, метана и аргона, удаляемых из цикла при продувке, м^3 .

Объем газовой смеси на входе в колонну синтеза, м^3

$$V_1 = \frac{V}{g}, \quad (\text{X}, 9)$$

где V — объемная скорость, ч^{-1} ; g — производительность катализатора на 1 т NH_3 , $\text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Производительность колонны синтеза аммиака, м^3

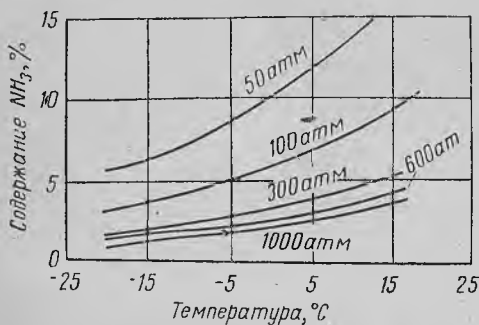


Рис. 123. Зависимость содержания аммиака в азотоводородной смеси над жидким аммиаком от температуры и давления

$$V_{\text{NH}_2} = V_1 \frac{C_2 - C_1}{100 + 1,03 C_2} \quad (\text{X}, 10)$$

где C_1 — содержание аммиака в газе на входе в колонну, об. %; C_2 — содержание аммиака в газе на выходе из колонны, об. %.

Объем газовой смеси на выходе из колонны

$$V_2 = V_1 - V_{\text{т}} + V_{\text{NH}_3}, \quad (\text{X}, 11)$$

где V_{NH_3} — объем аммиака, образовавшегося в колонне синтеза, м^3 .

Производительность водяного конденсатора

$$V'_{\text{NH}_3} = V_2 \frac{C_2 - C_3}{100 - (1 + a_{\text{ав}} + a_{\text{м}} + a_{\text{ар}}) C_3} \quad (\text{X}, 12)$$

где V'_{NH_3} — объем газообразного аммиака, сконденсировавшегося в водяном конденсаторе, м^3 ; C_3 — концентрация аммиака в газовой смеси после конденсатора, об. %; $a_{\text{ав}}$, $a_{\text{м}}$, $a_{\text{ар}}$ — растворимость азотоводородной смеси, метана, аргона.

Растворимость азотоводородной смеси, метана и аргона в жидком аммиаке представлена на рис. 124.

Объем газа после первичного сепаратора, м^3

$$V_3 = V_2 - V'_{\text{NH}_3} - (a_{\text{ав}} + a_{\text{м}} + a_{\text{ар}}) V'_{\text{NH}_3}. \quad (\text{X}, 13)$$

Производительность конденсационной колонны, м^3

$$V''_{\text{NH}_3} = V_{\text{NH}_3} - V'_{\text{NH}_3} - V_{\text{пр}} C_3 0,01. \quad (\text{X}, 14)$$

Количество растворенных газов в жидком аммиаке, м^3

$$V_{\text{р}} = V_{\text{ав}} + V_{\text{м}} + V_{\text{ар}}, \quad (\text{X}, 15)$$

$$V_{\text{ав}} = a_{\text{ав}} C_{\text{ав}} 0,01 (V'_{\text{NH}_3} + V''_{\text{NH}_3}),$$

$$V_{\text{м}} = a_{\text{м}} C_{\text{м}} 0,01 (V'_{\text{NH}_3} + V''_{\text{NH}_3}) P,$$

$$V_{\text{ар}} = a_{\text{ар}} C_{\text{ар}} 0,01 (V'_{\text{NH}_3} + V''_{\text{NH}_3}) P,$$

где $C_{ав}$, C_m , $C_{ар}$ — содержание азотоводородной смеси, метана и аргона в газовой смеси, об. %:

Общий объем продувки m^3

$$V'_{пр} = \frac{V_{пр}}{1 - C_3}. \quad (X, 16)$$

Содержание инертных примесей в продувочных газах определяется по формуле

$$V'_{пр} = \frac{V_{св} (C_m + C_{ар}) 0,01 - V_m - V_{ар}}{i}, \quad (X, 17)$$

где i — содержание инертных примесей (метана и аргона) в циркуляционном газе после первичного сепаратора, об. %. Используя

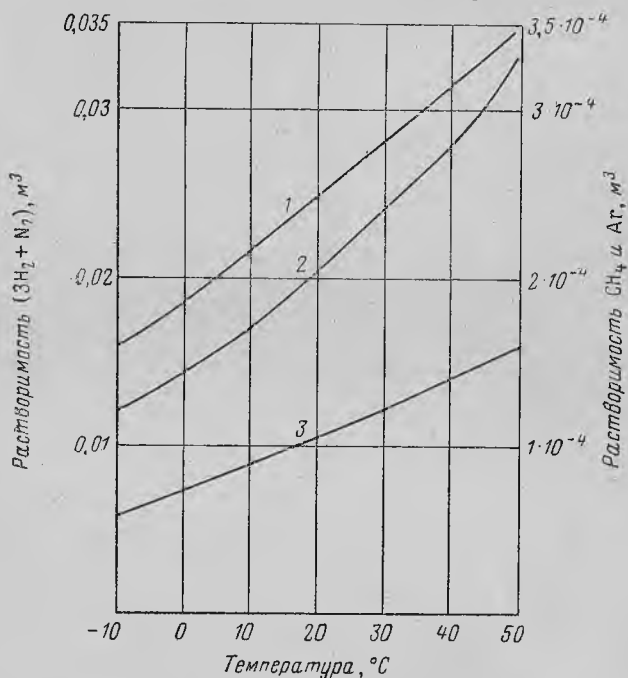


Рис. 124. Растворимость азотоводородной смеси, метана и аргона в жидком аммиаке в пересчете на 1 m^3 газообразного NH_3 :

1 — CH_4 при $P = 1$ атм; 2 — $N_2 + 3H_2$ при $P = 300$ атм; 3 — Ar при $P = 1$ атм

уравнение (X, 17), можно определить содержание инертных примесей в цикле при заданном расходе азотоводородной смеси или рассчитать $V_{св}$ при заданном i .

Колонна синтеза — основной, наиболее важный аппарат установки для получения синтетического аммиака. Конструкция колон-

ны должна быть надежной и обеспечивать безопасную и длительную работу. Поэтому к стали, идущей на изготовление колонны, предъявляются высокие требования.

Следует иметь в виду, что водород и аммиак, содержащиеся в газовой смеси, при повышенной температуре действуют на сталь,

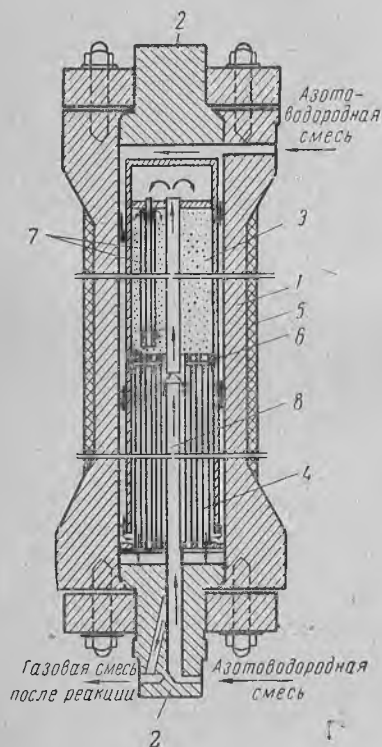


Рис. 125. Колонна синтеза аммиака под средним давлением:

1 — корпус колонны; 2 — крышки; 3 — катализаторная коробка; 4 — теплообменник; 5 — тепловая изоляция; 6 — колосниковая решетка; 7 — теплообменные трубы; 8 — центральная труба

снижая ее прочность. Особенно опасно обезуглероживание стали при высоких температурах под действием водорода, проникающего в сталь. Для снижения температуры стенок холодная азотоводородная смесь, поступающая в колонну синтеза, проходит вдоль внутренней поверхности цилиндра колонны. Корпус колонны синтеза аммиака изготавливается из слитка хромованадиевой стали методом сверления по оси слитка. Затем идет проковка и сложная термическая и механическая обработка металла. В последнее время получили распространение витые и сварные корпуса колонн синтеза. Внутреннее устройство (насадка) колонн синтеза обычно оформляется в виде трубчатого контактного аппарата с двойными теплообменными трубками. В последние годы начали применять полочные аппараты.

На рис. 125 показана трубчатая колонна синтеза аммиака для систем среднего давления. Колонна представляет собой стальной цилиндр с толщиной стенки 176—200 мм и высотой 12—20 м. В современных колоннах внутренний диаметр составляет 1,0—1,4 м. Колонна устанавливается вертикаль-

но. Сверху и снизу колонна закрывается стальными крышками, укрепленными при помощи фланцев.

Конструктивно колонны различаются, главным образом, размерами корпуса и устройством внутренней насадки. В рассматриваемой колонне среднего давления в верхней части расположена катализаторная коробка, в нижней — теплообменник, обеспечивающий автотермичность процесса. Корпус колонны имеет тепловую изоляцию, что устраняет возможность возникновения в стенке

корпуса термических напряжений, возникающих в результате разности температур внутренней и наружной поверхностей колонны.

Катализатор загружается на колосниковую решетку. Чтобы обеспечить равномерное распределение температуры, в слой катализатора помещают двойные трубы, выполняющие функции теплообменника (см. рис. 101).

Азотоводородная смесь поступает в колонны синтеза сверху, проходит вниз в кольцевом пространстве между стенками основного корпуса и катализаторной коробки, предохраняя корпус колонны от нагревания и снизу вверх поступает в межтрубное пространство теплообменника. Затем по центральной трубе проходит в верхнюю часть катализаторной коробки и поступает в двойные трубы, погруженные в слой катализатора; вначале по узкой внутренней трубке сверху вниз, затем поднимается вверх по кольцевому пространству между узкой и широкой трубами, откуда поступает через слой катализатора сверху вниз и, пройдя по трубам теплообменника, выходит снизу колонны синтеза. Для регулирования температуры в колонне синтеза предусмотрена возможность подачи холодной азотоводородной смеси снизу по центральной трубе в катализаторную коробку, минуя теплообменник.

В современных колоннах для утилизации тепла реакции нижний теплообменник разделен на две части, газ, выйдя из катализаторной коробки, проходит верхнюю часть теплообменника и при температуре 400°C выводится в котел-утилизатор, где охлаждается до 200°C , и вновь направляется в колонну синтеза, проходит нижнюю часть теплообменника и выводится из колонны при температуре $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$.

В настоящее время применяются колонны синтеза производительностью от 150 до 1500 *t* аммиака в сутки.

Производительность колонны синтеза аммиака рассчитывают по уравнению

$$G = \frac{V \cdot v (C_2 - C_1) 0,771}{100 + C_1}, \quad (\text{X}, 18)$$

где G — производительность колонны, кг/ч ; V — объемная скорость газа, $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$; v — объем катализатора, м^3 ; C_1 — содержание аммиака в азотоводородной смеси на входе в колонну, %; C_2 — содержание аммиака на выходе из колонны, %; 0,771 — плотность аммиака, кг/м^3 .

Пример расчета агрегата синтеза с колонной высотой 14 *m* и внутренним диаметром 850 *mm* при содержании в цикле 7% инертных, при конечной температуре конденсации аммиака 5°C , объемной скорости 25 000 ч^{-1} , при давлении 300 *атм*.

Принимая, что коэффициент использования внутреннего объема поковки колонны синтеза составляет 35%, находим объем катализатора, загруженного в колонну синтеза,

$$V = 0,785 d^2 h \cdot 0,35 = 2,8 \text{ м}^3.$$

Находим по данным рис. 123 и 120 в начальный период работы колонны $C_2 = 17\%$, $C_1 = 4\%$.

Тогда по формуле

$$\bar{G} = \frac{25000 \cdot 2,8 \cdot (17 - 4) \cdot 0,771}{104} = 6,7 \text{ т/ч или } 160 \text{ т в сутки.}$$

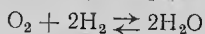
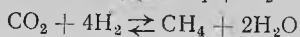
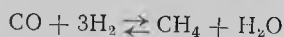
Через 2 года работы выход аммиака в результате снижения активности катализатора составляет 80% от исходного, отсюда

$$G = \frac{25000 \cdot 2,8 \cdot (13,5 - 4,0) \cdot 0,771}{104} = 4,9 \text{ т/ч} = 120 \text{ т в сутки.}$$

Таким образом, средняя производительность такого агрегата составит 140 т NH₃ в сутки.

Срок службы катализатора зависит от степени очистки газов и в практике работы наших заводов составляет около двух лет.

Для удлинения срока службы катализатора в системах синтеза аммиака применяется предкатализ — дополнительная очистка азотоводородной смеси от ядов: CO, CO₂, O₂. Для этого служит колонна предкатализа, заполненная никель-хромовым катализатором. В этой колонне при 300—350° С происходит гидрирование ядов по реакциям:



При небольшом количестве кислородсодержащих ядов (от 50 до 500 см³ в 1 м³ азотоводородной смеси) дополнительную очистку газа проводят в колоннах продуцирующего предкатализа. В этом случае применяется специальный высокотемпературный катализатор синтеза аммиака. Гидрирование кислородсодержащих соединений и процесс синтеза аммиака здесь протекает при 550—650° С. Очистка газа от образовавшихся паров воды происходит в водяном конденсаторе на выходе из колонны предкатализа.

Перед азотной промышленностью стоит серьезная задача увеличения количества производимого аммиака и удешевления его при возможно меньших затратах на капитальное строительство. В калькуляции себестоимости аммиака основными статьями расхода являются сырье, энергия, амортизационные отчисления.

Переход промышленности связанного азота на дешевый природный газ значительно сокращает расходы по статье «сырье». Кроме того, таким путем улучшаются условия труда на заводах, производящих синтетический аммиак. Это приводит также к упрощению технологической схемы производства аммиака. Необходимо усовершенствовать методы очистки газов от ненужных и вредных примесей и применять для этого методы тонкой очистки (предкатализ, адсорбция и т. п.).

Применение низкотемпературной конверсии CO с последующим метанированием остатков CO позволит в значительной степени упростить схему очистки, понизить стоимость подготовки азотоводородной смеси.

Одно из прогрессивных направлений развития азотной промышленности состоит в создании агрегатов большой мощности (до 1500—2000 t NH_3 в сутки) с применением для сжатия газа высокопроизводительных турбоциркуляционных компрессоров.

Назревшим вопросом является разработка новых более производительных конструкций аппаратов и переход на укрупненные агрегаты. Большое значение имеет разработка новых более активных и устойчивых к отравлению и перегревам низкотемпературных катализаторов синтеза аммиака. Практический интерес представляет применение взвешенного слоя катализатора. Во взвешенном слое катализатора можно значительно увеличить поверхность соприкосновения газа с катализатором, улучшить температурный режим синтеза и в результате сильно интенсифицировать процесс.

Автоматизация производства синтетического аммиака позволит вести процесс в оптимальных условиях и сделать его стабильным. Все эти мероприятия повысят интенсивность работы аппаратов, увеличат производительность труда и улучшат условия труда на заводах синтеза аммиака.

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот. Безводная азотная кислота HNO_3 представляет тяжелую бесцветную жидкость плотностью 1,52 (при 15°C), дымящую на воздухе. Она замерзает при -41 и кипит при 86°C . Кипение кислоты сопровождается частичным разложением ее по реакции



Выделяющаяся двуокись азота, растворяясь в кислоте, окрашивает ее в желтый или красный (в зависимости от количества NO_2) цвет.

С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях. Выделение теплоты при разбавлении азотной кислоты водой свидетельствует об образовании гидратов ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При упаривании разбавленной азотной кислоты содержание ее в растворе повышается до 68,4% HNO_3 , что соответствует азеотропной точке с температурой кипения $121,9^\circ \text{C}$.

Азотная кислота — сильный окислитель. Окисляющее действие бесцветной дымящей азотной кислоты меньше, чем кислоты с растворенной NO_2 . Металлы, за исключением Pt, Rh, Ir, Au, переводятся крепкой азотной кислотой в соответствующие окислы. Если последние растворимы в азотной кислоте, то образуются азотно-кислые соли. Железо хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота образует на поверхности железа тонкий, но плотный слой не растворимого в концентрированной кислоте окисла, защищающего металл от дальнейшего разъедания. Эта способность железа пассивироваться используется для защиты его от коррозии. Концентрированную азотную кислоту (особенно с добавлением 10% H_2SO_4) перевозят обычно в стальных цистернах.

Азотная кислота способна вытеснять некоторые кислоты из их соединений. На отдельные металлоиды и их производные азотная кислота действует не менее энергично, чем на металлы.

Многие органические вещества (в частности, животные и растительные ткани) при действии HNO_3 разрушаются, а некоторые из них от соприкосновения с очень крепкой кислотой могут воспламениться.

Азотная кислота — безводная или в смеси с серной кислотой — образует с ароматическими органическими соединениями (бензолом,

нафталином и т. п.) нитросоединения. Нитрование парафинов идет медленно. Органические вещества, содержащие гидроксил (глицерин, целлюлоза), образуют с азотной кислотой азотнокислые эфиры.

В лабораторной практике обычно применяется азотная кислота, содержащая около 65% HNO_3 (пл. 1,40). В промышленности получили применение два сорта азотной кислоты: разбавленная с содержанием 50—60% HNO_3 и концентрированная, содержащая 96—98% HNO_3 .

До первой мировой войны азотная кислота готовилась преимущественно из натриевой селитры NaNO_3 , мощные месторождения которой были открыты в начале XIX в. в Чили.

С начала XX в. некоторое количество азотной кислоты стали получать дуговым методом. Однако этот метод, требовавший большого расхода электроэнергии, не получил широкого распространения (см. также стр. 316).

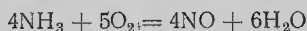
Потребность в азотной кислоте особенно сильно возросла в годы первой мировой войны. Талантливый русский инженер И. И. Андреев в 1914 г. предложил производить азотную кислоту из аммиака, получаемого при коксовании углей. В конце 1916 г. в Юзовке (ныне Донецк) был сооружен первый азотнокислотный завод по разработанному им методу.

С развитием производства синтетического аммиака получение азотной кислоты из аммиака широко распространилось во всех странах мира.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА

В основе процесса получения разбавленной азотной кислоты из аммиака лежат следующие реакции:

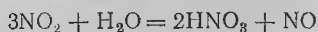
1. Контактное окисление аммиака до окиси азота



2. Окисление окиси азота до двуокиси

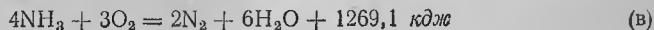
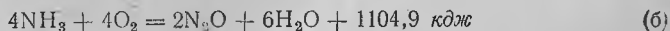


3. Абсорбция двуокиси азота водой



Выделяющаяся при этом окись азота вновь окисляется.

Контактное окисление аммиака — процесс экзотермический. В зависимости от условий между аммиаком и кислородом могут протекать следующие реакции:



Реакции (а) — (в) практически необратимы и поэтому направление процесса определяется соотношением скоростей реакций.

В отсутствие катализаторов окисление аммиака идет в основном с образованием азота по реакции (в). Для производства азотной кислоты необходимо наиболее полное окисление аммиака по реакции (а), поэтому применяют катализаторы, избирательно ускоряющие ее. На практике степень окисления аммиака кислородом воздуха до окиси азота достигает 98%.

Процесс окисления проходит только при высоких температурах, однако излишне высокая температура (свыше 900° С) приводит к образованию элементарного азота.

В качестве катализаторов, ускоряющих процесс окисления аммиака до окиси азота, т. е. катализаторов с избирательными свойствами, могут служить платина и ее сплавы с металлами платиновой группы, окислы железа, марганца, кобальта и др. До настоящего времени платина и ее сплавы являются непревзойденными по своей активности катализаторами для этой реакции. Поэтому большинство заводов, производящих азотную кислоту из аммиака, работает с применением платиновых катализаторов. Неплатиновые катализаторы, хотя и менее активные, но более дешевые, также находят некоторое применение при окислении аммиака до окиси азота. Однако они работают менее устойчиво, чем платиновые и сравнительно быстро теряют свою активность.

Платиновые катализаторы применяются в виде сеток из тонкой проволоки диаметром 0,06—0,09 мм, имеющих 1024 ячейки в 1 см². Применяются сетки из платиново-родиевого сплава (5—10% Rh), которые менее подвержены разрушению в процессе эксплуатации и имеют более продолжительный срок службы, чем сетки из чистой платины. Процесс окисления аммиака до окиси азота на платиновом катализаторе протекает с большой скоростью.

В отличие от обычных, более медленных каталитических процессов, в этом случае при значительном увеличении времени соприкосновения газа с катализатором выход NO сильно снижается за счет вредных побочных реакций. Оптимальное время контактирования колеблется в пределах от 0,0001 до 0,0002 сек.

Для обеспечения определенного времени соприкосновения воздушно-аммиачной смеси с поверхностью катализатора в контактный аппарат вставляются несколько сеток, наложенных друг на друга в виде пакета, причем газовая смесь последовательно проходит все сетки. Для установок, работающих под атмосферным давлением, обычно в пакет входят 3—4 сетки, при применении повышенного давления берут пакет из 15—20 сеток.

Общая скорость процесса окисления в зависимости от конструкции аппарата и технологического режима определяется диффузией аммиака из ядра потока к поверхности платины и лишь при очень сильном перемешивании взаимодействием аммиака с кислородом, адсорбированным на платине,

Напряженность катализатора, исходя из диффузии аммиака в воздухе, можно определить из уравнения

$$G = \frac{D}{RTl}, \quad (\text{XI}, 1)$$

где G — напряженность катализатора, $\text{кг} \cdot \text{моль} / \text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}$; D — коэффициент диффузии аммиака в воздухе, $\text{м}^2 / \text{сек}$; R — газовая постоянная, $\text{м}^3 \cdot \text{атм} / \text{кг} \cdot \text{моль} \cdot \text{град}$; T — температура поверхности катализатора, $^{\circ} \text{K}$; l — средняя длина пути молекулы в порах катализатора, м .

Платиновые катализаторы очень чувствительны к примесям, которые могут попадать в контактный аппарат с аммиачновоздушной смесью. Особенно сильным ядом является фосфористый водород, отравляющий платиновый катализатор необратимо даже при содержании его в газовой смеси 0,00001%.

Соединения, содержащие серу, отравляют катализатор обратимо. Недопустимо попадание на поверхность катализатора пыли, ржавчины и смазочного масла из компрессора. Для получения аммиачновоздушной смеси применяется исключительно синтетический аммиак, как более чистый по сравнению с коксовым аммиаком. Воздух обычно берется не с территории завода, где в его состав могут попадать различные газообразные соединения и твердые взвеси, а подводится через заборную трубу, установленную вне завода, и тем не менее перед контактным аппаратом воздух тщательно очищается. Несмотря на принимаемые меры по очистке аммиачновоздушной смеси от вредных примесей, небольшое количество их попадает в контактный аппарат; при этом постепенно активность катализатора снижается. Для восстановления активности катализатора его промывают слабыми растворами соляной и азотной кислот.

В условиях процесса окисления аммиака платиновый катализатор постепенно становится рыхлым, теряет свою первоначальную прочность, и мельчайшие частички его уносятся с газовым потоком. В установках, работающих под атмосферным давлением при температуре около 800°C , потери платино-родиевого катализатора на 1 т HNO_3 составляют 0,04—0,06 г. С повышением давления и температуры потери катализатора увеличиваются. Так, например, в установках, работающих под давлением 8 атм при 900°C , потери достигают 0,3—0,4 г платины на 1 т HNO_3 .

Платину, уносимую нитрозными газами, частично улавливают, однако значительная часть ее безвозвратно теряется. Когда потери в массе сеток достигают примерно 30%, они направляются на переплавку. Платино-родиевые сетки в установках, работающих под атмосферным давлением, служат около 1,5 лет.

Значительные потери платинового катализатора настоятельно требуют изыскания и применения активных неплатиновых катализаторов, а также разработки новых схем с их применением.

По стехиометрическому уравнению для окисления аммиака необходимо иметь в составе воздушно-аммиачной смеси 1,25 моль O_2 на 1 моль NH_3 . Для увеличения выхода окиси азота и повышения скорости реакции окисления аммиака практически берут соотношение $O_2 : NH_3 = 1,7 \div 2,0$. Это отвечает содержанию аммиака в воздушноаммиачной смеси примерно 10—12%. Следует иметь в виду, что кислород необходим не только для окисления аммиака, но и для дальнейшего окисления окиси азота до двуокиси.

Зависимость выхода окиси азота от соотношения концентрации кислорода и аммиака в исходной аммиачновоздушной смеси показана на рис. 126 для платинового катализатора под атмосферным давлением.

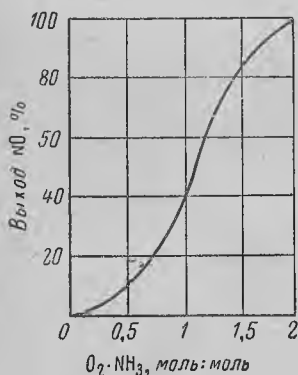


Рис. 126. Зависимость выхода окиси азота от соотношения концентраций кислорода и аммиака

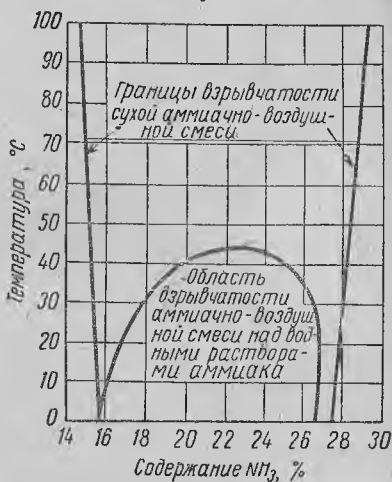


Рис. 127. Границы взрывоопасного содержания аммиака в аммиачновоздушной смеси

Аммиачновоздушная смесь при определенной концентрации аммиака в воздухе становится взрывоопасной. На рис. 127 показаны границы взрывоопасного содержания NH_3 в аммиачновоздушной смеси при атмосферном давлении. Границы взрывчатости сухой аммиачновоздушной смеси расширяются с повышением температуры. Присутствие паров воды в аммиачновоздушной смеси сужает область ее взрывоопасности. В производственных условиях работают с применением составов аммиачновоздушных смесей, находящихся за пределами границ взрывоопасного соотношения аммиака и воздуха.

Повышение температуры до определенного предела благоприятно влияет на процесс. На рис. 128 показана зависимость выхода окиси азота от температуры на платиновом катализаторе. При применении платино-родиевого катализатора в установках, работающих под атмосферным давлением, температуру газа надо

поддерживать в пределах 700—800° С, при повышенном давлении — 800—900° С. Температура катализатора примерно на 75° выше температуры газовой смеси. С повышением давления оптимальная температура процесса окисления аммиака повышается, одновременно увеличивается необходимое время соприкосновения более плотного газа с поверхностью катализатора, однако время контактирования растет с повышением давления незначительно, в то время как объем газов уменьшается обратно пропорционально давлению, поэтому производительность катализатора с повышением давления растет. На практике применяют давление до 10 атм.

Окисление окиси и абсорбция двуокиси азота водой осуществляют практически одновременно в одной и той же аппаратуре. Однако закономерность этих процессов целесообразно рассмотреть отдельно.

Окисление окиси азота до двуокиси является второй стадией процесса получения азотной кислоты



При температурах ниже 150° С эта реакция практически полностью протекает в сторону образования двуокиси азота. При более высокой температуре равновесие сдвигается в левую сторону, и при температуре выше 800° С окисление окиси азота в двуокись практически не происходит.

Реакция окисления окиси азота в двуокись идет с уменьшением объема и выделением значительного количества тепла. Следовательно, понижение температуры и повышение давления будут благоприятно влиять на равновесный выход двуокиси азота.

Для подавляющего большинства реакций повышение температуры увеличивает их скорость, но реакция окисления NO в NO₂ не подчиняется этому общему правилу и скорость ее уменьшается с повышением температуры. Для объяснения этого явления предложено несколько гипотез, одна из них, наиболее признанная, заключается в том, что окисление NO в NO₂ идет через образование промежуточного продукта — димера окиси азота: (см. стр. 72).

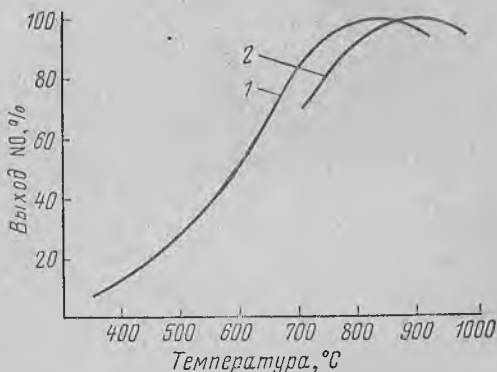
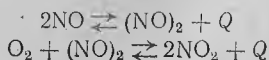


Рис. 128. Зависимость выхода окиси азота от температуры:

1 — 1 атм; 2 — 8 атм

Образование димера окиси азота — процесс обратимый, протекающий с выделением тепла. Следовательно, повышение температуры вызовет смещение равновесия этой реакции в левую сторону. При этом константа равновесия будет падать и равновесная концентрация димера в газовой смеси будет понижаться. Скорость же дальнейшего окисления димера в двуокись азота

$$\frac{dG_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 p_{(\text{NO})_2} p_{\text{O}_2} \quad (XI,2)$$

зависит от концентрации димера $p_{(\text{NO})_2}$. Таким образом, уменьшение скорости окисления окиси азота в двуокись можно объяснить тем, что с повышением температуры сильно снижается концентрация димера.

В установках, работающих под атмосферным давлением, окисляют окись азота примерно на 92%, а оставшуюся NO поглощают (совместно с NO_2) щелочью, так как для окисления ее понадобилось бы много времени и соответственно большие объемы аппаратуры.

Некоторые вещества, как, например, древесный уголь, силикагель и другие, ускоряют процесс окисления NO в NO_2 , однако конденсация паров воды в порах этих материалов затрудняет применение их в практике.

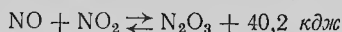
Двуокись азота может ассоциировать с образованием димера по реакции



Скорость этой реакции очень велика и соотношение $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ практически определяется условиями равновесия.

При 0° С равновесная степень ассоциации NO_2 составляет 71%. С повышением давления равновесие смещается в сторону образования димера.

Двуокись азота взаимодействует с окисью азота с образованием полуторного окисла (азотистого ангидрида) по реакции

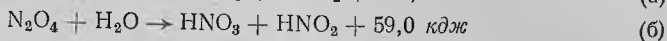
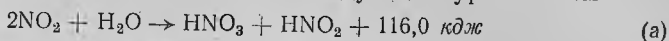


В этой реакции, как и в предыдущей, равновесие устанавливается практически мгновенно. Равновесие сдвигается вправо с повышением давления и понижением температуры. В практических условиях в нитрозных газах, образующихся при окислении аммиака, содержание N_2O_3 незначительно.

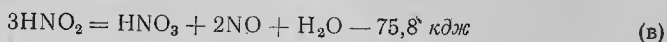
В результате реакций окисления и ассоциации окислов образуется смесь нитрозных газов, которая, кроме азота и кислорода, поступивших с воздухом, содержит NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , NO, N_2O и H_2O . Соотношение концентраций различных окислов азота сильно меняется в зависимости от условий, однако основным компонентом в процессе абсорбции водой при атмосферном давлении является NO_2 .

Абсорбция двуокиси азота водой является конечной стадией производства азотной кислоты. Двуокись азота и

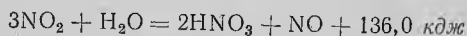
димер взаимодействуют с водой по следующим уравнениям:



Азотистая кислота неустойчива и распадается по уравнению



Суммарное уравнение абсорбции двуокиси азота



Трехокись азота с водой образует азотистую кислоту, которая разлагается по уравнению (в). Окись и закись азота практически не растворимы в воде.

Абсорбция двуокиси азота является хемосорбционным процессом массопередачи в системе газ — жидкость, к которому применимы все способы интенсификации подобных процессов, рассмотренных в главах IV и VI. В зависимости от условий общую скорость процесса могут определять химические реакции или диффузия двуокиси азота из газовой фазы. Диффузионный этап обычно лимитирует в конце процесса абсорбции при малых концентрациях NO_2 в газовой фазе.

По мере протекания процесса абсорбции NO_2 концентрация получаемой азотной кислоты возрастает; при этом увеличивается упругость окислов азота над раствором азотной кислоты, т. е. снижается движущая сила процесса [см. уравнение (IV, 58)]. Это замедляет превращение двуокиси азота в азотную кислоту. При достижении равновесия процесс прекращается. Положительное влияние на абсорбцию двуокиси азота водой оказывают понижение температуры и повышение давления.

При переработке нитрозных газов в системах, работающих под атмосферным давлением, с использованием аммиачновоздушной смеси (NH_3 — 10—12%) при обычной температуре абсорбции NO_2 можно получить только разбавленную азотную кислоту концентрацией 48—50% HNO_3 . Снижением температуры абсорбции можно сместить равновесие в сторону образования более концентрированной азотной кислоты, однако это дает незначительный результат вследствие уменьшения скорости реакции взаимодействия двуокиси азота с водой. Повышение давления до 10 атм позволяет получать азотную кислоту с содержанием 60—62% HNO_3 .

При переработке аммиачновоздушной смеси в азотную кислоту под атмосферным давлением наиболее медленной стадией процесса является окисление окиси азота до двуокиси. Поэтому требуются большие объемы окислительно-абсорбционных башен.

Применение в производстве азотной кислоты воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода позволяет получать нитрозные газы с повышенным содержанием окиси азота и увеличить скорость реакции окисления NO в NO_2 .

3. ПРОИЗВОДСТВО РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Для производства разбавленной азотной кислоты из аммиака применяются следующие системы: 1) работающие под атмосферным давлением, 2) работающие под повышенным давлением и 3) комбинированные, в которых окисление аммиака осуществляется под атмосферным давлением, а окисление NO и абсорбцию NO_2 водой проводят под повышенным давлением. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением приведена на рис. 129.

Воздух поступает в установку через заборную трубу, установленную обычно вне территории завода. Для очистки воздуха от механических и химических примесей устанавливаются ситчатый пенный промыватель и картонный фильтр.

Аммиак очищается от механических примесей и масла в коксовом и в картонном фильтрах. Подача воздуха, аммиака и добавочного кислорода осуществляется при помощи аммиачно-воздушного вентилятора с таким расчетом, чтобы газовая смесь содержала 10—12% NH_3 . Затем газовая смесь проходит поролиновый фильтр, в котором очищается фильтрацией через трубки из пори-

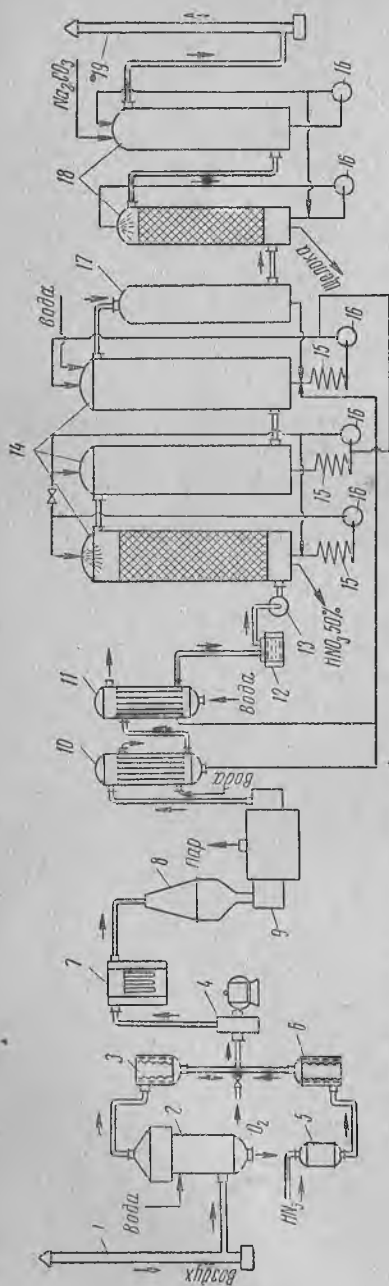


Рис. 129. Схема установки для производства азотной кислоты под атмосферным давлением:

1 — воздухозаборная труба; 2 — ситчатый промыватель воздуха; 3, 4 — материокартонные фильтры; 5 — аммиачно-воздушный вентилятор; 6 — фильтр из пористых трубок; 8 — контактный аппарат; 9 — котел-утилизатор; 10, 11 — холодильники; 12 — гидрозатвор; 13 — насадка для кислотной абсорбции; 15 — насосы; 16 — выхлопная труба; 17 — окислительная башня; 18 — башня с насадкой для щелочной абсорбции; 19 — выхлопная труба

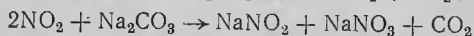
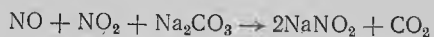
той керамики, и сверху поступает в контактный аппарат, в средней части которого помещены платино-родиевые сетки (см. рис. 87). Степень окисления аммиака до окиси азота составляет примерно 97—98%. Температура нитрозных газов на выходе из контактного аппарата обычно поддерживается около 800° С. В котле-утилизаторе температура газов снижается до 250° С. Затем газы охлаждаются водой в кожухотрубных холодильниках примерно до 30° С. При этом происходит частичная конденсация водяных паров и окисление окиси азота. Степень окисления NO в первом холодильнике незначительна, поэтому в нем получается кислота с содержанием около 3% HNO₃. Во втором холодильнике получается кислота концентрацией 25% HNO₃.

Пройдя гидрозатвор, нитрозные газы подаются газодувкой в абсорбционное отделение, где проходят последовательно включенные башни кислотной абсорбции, заполненные насадкой из кислотопорных колец. Башни снабжены холодильниками для охлаждения вытекающих кислот и насосами для циркуляции кислоты.

Количество башен кислотной абсорбции составляет 6—8.

Вода на поглощение NO₂ подается в последнюю по ходу газа башню; образующаяся кислота проходит последовательно противотоком газу все башни и наконец поступает в первую башню, из которой выводится продукция — 50%-ная азотная кислота. В кислотных башнях перерабатывается примерно 92% окислов азота, поступивших на абсорбцию. За башнями кислотной абсорбции устанавливается окислительная башня для окисления NO в NO₂, пройдя которую нитрозные газы поступают на щелочную абсорбцию раствором соды в башни.

В башнях щелочной абсорбции поглощается одновременно двуокись азота и смесь NO₂ + NO (N₂O₃), при этом исключается выделение NO в газовую фазу, как это может происходить при водной абсорбции:



Получаемые растворы нитрата и нитрита натрия выводятся из первой по ходу газа башни щелочной абсорбции для дальнейшей их переработки. На некоторых заводах вместо раствора соды щелочные башни орошают известковым молоком, получая нитрит и нитрат кальция.

Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под повышенным давлением (8—10 атм) приведена на рис. 130.

Атмосферный воздух, промытый водой или содовым раствором в скруббере и очищенный фильтрацией через шинельное сукно, асбестовое полотно или картон в сухом фильтре сжимается в турбокомпрессоре до заданного давления, при этом он нагревается примерно до 110—120° С и идет в смеситель, где смешивается с аммиа-

ком, поступающим из испарителя через фильтр для очистки от масла и катализаторной пыли. Полученная в смесителе аммиачновоздушная смесь, содержащая 10—12% NH_3 , направляется в контактный аппарат. В контактном аппарате газовая смесь проходит через платино-родиевый катализатор, состоящий из 16—18 сеток, при этом происходит окисление аммиака до окиси азота при температуре 900° С. Горячие нитрозные газы из контактного аппарата направляются в котел-утилизатор тепла, где они охлаждаются до 400° С; при этом за счет охлаждения нитрозных газов получают около 1 т водяного пара на каждую тонну производимой в установке азотной кислоты. Затем газы поступают на дальнейшее охлаждение до температуры 40—50° С в конденсатор-холодильник. По пути к конденсатору к нитрозным газам добавляется воздух до 20% от основного количества, взятого для окисления аммиака. Это улучшает процесс окисления NO в NO_2 . Окисление нитрозных газов в конденсаторе протекает быстро, при этом NO_2 с конденсирующимися парами воды образует 53—56%-ную азотную кислоту.

Азотная кислота, образовавшаяся в конденсаторе, проходит через сепаратор и фильтр для отделения частиц платины, уносимых нитрозными газами из контактного аппарата, и поступает далее в абсорбционную колонну. Нитрозные газы из конденсатора направляются в сепаратор, где отделяются от кислоты, а затем в нижнюю часть абсорбционной колонны, проходя ее снизу вверх. Сверху в абсорбционную колонну подается вода, а образовавшаяся азотная кислота концентрацией 58—60% выводится из колонны снизу через автоматический клапан. Для отвода тепла, выделяющегося в колонне при образовании азотной кислоты, на тарелках колонны расположены змеевики с циркулирующей в них холодной водой. Отходящие из абсорбционной колонны газы (хвостовые газы) содержат до 0,15% окислов азота (NO и NO_2).

Основные аппараты системы (конденсатор, абсорбционная колонна и др.) изготавливаются из хромоникелевой стали. Абсорбционная колонна конструируется с колпачковыми или ситчатыми барботажными тарелками.

Установки, работающие под повышенным давлением, имеют следующие преимущества по сравнению с установками, работающими под атмосферным давлением:

1. Переработка окислов азота в азотную кислоту повышается до 98—99%, а концентрация получаемой азотной кислоты — до 60—62%. Отпадает необходимость в щелочной абсорбции.

2. Объем абсорбционных колонн в десятки раз меньше, чем башен с насадкой в системах, работающих при атмосферном давлении.

3. Уменьшаются капитальные затраты на постройку установки и расход специальной стали на изготовление аппаратов.

4. Упрощается обслуживание установки.

Однако увеличение потерь катализатора и расхода энергии с повышением давления является серьезным тормозом в развитии

установок с повышенным давлением. Окисление аммиака целесообразнее проводить под атмосферным давлением, а затем производить сжатие газа для интенсификации процессов окисления NH_3 и образования азотной кислоты. Исходя из этого, получили применение комбинированные установки производства азотной кислоты, в которых для экономии расхода катализатора окисление аммиака до окиси азота ведут при атмосферном давлении, а переработку ее в азотную кислоту — при повышенном. Выбор давления зависит от ряда факторов: стоимости абсорбционной колонны, компрессора, расхода электроэнергии и др. Оптимальное давление для абсорбции окислов азота лежит между 4—9 атм.

4. ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Для отдельных производств требуется не разбавленная азотная кислота, а концентрированная с содержанием HNO_3 более 96%. Азотную кислоту такой концентрации можно получить концентрированием разбавленной азотной кислоты или прямым синтезом.

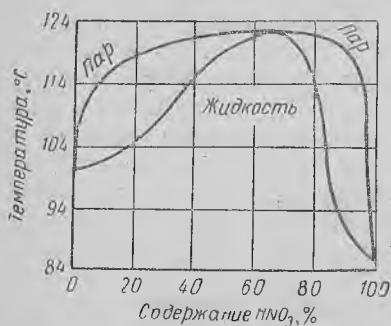


Рис. 131. Диаграмма кипения водных растворов азотной кислоты под атмосферным давлением

Концентрирование азотной кислоты. На рис. 131 приведена диаграмма кипения водных растворов азотной кислоты под атмосферным давлением. Как видно из диаграммы, максимальная температура кипения $121,9^\circ\text{C}$ достигается при содержании 68,4% HNO_3 . В этой точке состав паров становится одинаковым с составом жидкой фазы, и дальнейшее повышение концентрации азотной кислоты простой перегонкой становится невозможным. Для получения концентрированной азотной кислоты (более 68% HNO_3)

обычно применяют перегонку разбавленной азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты, как водоотнимающего средства. Концентрированная серная кислота связывает воду, содержащуюся в разбавленной азотной кислоте, образуя гидраты серной кислоты, кипящие при температуре, более высокой, чем 100%-ная HNO_3 . Поэтому при нагревании такой смеси можно подобрать условия, при которых в парах будет содержаться почти исключительно азотная кислота.

На рис. 132 показана диаграмма состояния тройной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, на которой нанесены кривые пара постоянного состава. Из диаграммы видно, что по мере увеличения содержа-

ния H_2SO_4 в тройной смеси, при данном содержании азотной кислоты в жидкости количество HNO_3 в парах увеличивается, а H_2O уменьшается.

Перегонку разбавленной азотной кислоты с крепкой серной кислотой (92—94%-ная H_2SO_4) осуществляют в тарельчатых барботажных колоннах или в колоннах с насадкой из колец. Материалом для изготовления колонны служит кислотоупорный чугун (ферросилид), содержащий 14—18% кремния и устойчивый при повышенных температурах по отношению к смесям серной и азотной кислот.

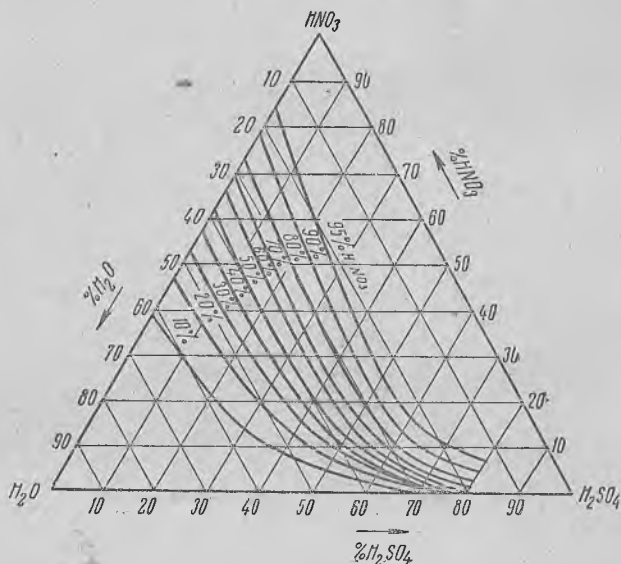


Рис. 132. Диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$

На рис. 133 показана принципиальная схема установки для концентрирования разбавленной азотной кислоты.

Серная кислота поступает на одну из верхних тарелок колонны. Несколько ниже в колонну подается разбавленная азотная кислота, содержащая около 50% HNO_3 . Часть ее пропускается через испаритель. Нагревание смеси осуществляется острым паром (180—200° С), вводимым в нижнюю часть колонны. Пары азотной кислоты с незначительным содержанием паров воды и окислов азота, образовавшихся в результате разложения азотной кислоты, направляются из колонны в конденсатор, где азотная кислота конденсируется, а нитрозные газы (окислы азота) идут на дальнейшее улавливание. Часть окислов азота растворяется в азотной кислоте, поэтому из конденсатора она возвращается на верхние тарелки колонны, где продувается и затем отводится как продукция в холодильник.

Отработанная разбавленная серная кислота (70%-ная) вытекает из нижней части колонны и поступает без охлаждения непосредственно на упаривание. Расход серной кислоты составляет 3—4 т на 1 т азотной кислоты. Для возврата отработанной серной кислоты в процесс ее следует концентрировать до купоросного масла. Это связано с большим расходом топлива, безвозвратными потерями некоторого количества серной кислоты и с сильной коррозией аппа-

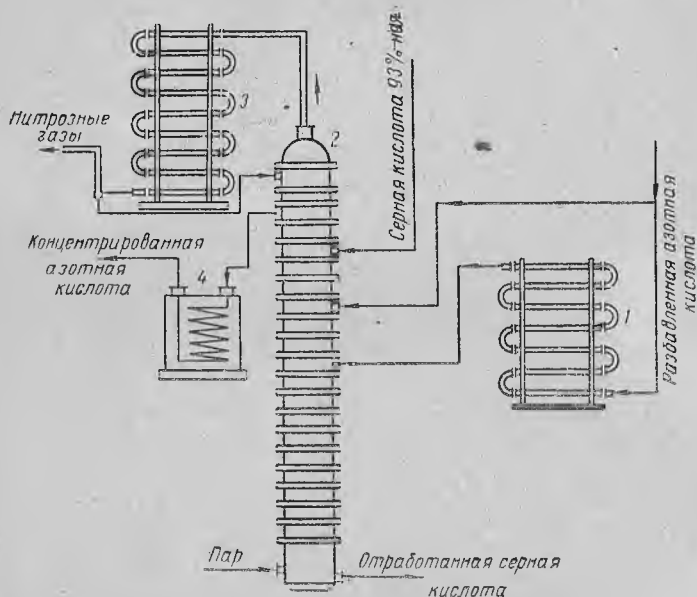
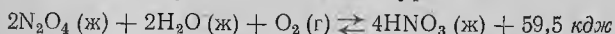


Рис. 133. Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1 — испаритель разбавленной азотной кислоты; 2 — барботажная концентриционная колонна; 3 — конденсатор; 4 — холодильник

ратуры. В настоящее время поэтому большое внимание уделяется производству концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза.

Прямой синтез концентрированной азотной кислоты осуществляется по уравнению



Этот процесс проводится в специальных автоклавах при температуре около 75°C и под давлением 50 атм.

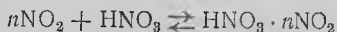
Для смещения равновесия в сторону образования азотной кислоты, а также для увеличения скорости реакции необходимо, чтобы в смеси, поступающей в автоклав, был избыток жидкой двуокиси (четыреокиси) азота. Обычно количество жидкой двуокиси азота превышает стехиометрический расход на 25%. Не во-

шедшая в реакцию избыточно взятая двуокись азота отделяется от образовавшейся 98—99%-ной азотной кислоты и возвращается обратно в производство.

Наибольшую сложность в процессе получения концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза представляет получение жидкой двуокиси азота. Жидкую двуокись азота получают из нитрозных газов конденсацией при охлаждении и под давлением или же абсорбцией концентрированной азотной кислотой при пониженной температуре, с последующим выделением из азотной кислоты двуокиси азота и ее охлаждением для перевода ее в жидкое состояние.

Для получения жидкой двуокиси азота прямой конденсацией необходимы нитрозные газы с полным окислением NO в NO₂ и достаточно высоким начальным содержанием окислов азота. В заводских условиях газы охлаждают не ниже чем до —8° С из-за опасности забивки аппарата выпадающими кристаллами твердой N₂O₄.

Второй способ выделения двуокиси азота из нитрозных газов и получения их в жидком виде основан на хорошей растворимости двуокиси азота в концентрированной азотной кислоте (97—98%-ная HNO₃) по реакции



Получаемый в результате этой реакции продукт называют нитроолеумом.

Окись азота взаимодействует с концентрированной азотной кислотой по реакции



При содержании в нитрозных газах 10—11% окислов азота абсорбцией их 98%-ной азотной кислотой можно получить раствор, содержащий до 30% NO₂. Нагревая этот раствор до 80° С, можно выделить из него двуокись азота в газообразном состоянии, затем ее сконденсировать охлаждением. В заводских условиях конденсацию обычно осуществляют в двух последовательно установленных холодильниках: — в водяном и с охлаждением рассолом [Ca(NO₃)₂ + H₂O] до —8° С. Необходимость охлаждения до —8° С обусловлена небольшой примесью к двуокиси азота инертных газов.

Таким образом, производство концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза (нитроолеумный метод) включает следующие основные стадии:

- 1) получение нитрозных газов контактным окислением аммиака;
- 2) отделение избытка воды из нитрозных газов;
- 3) окисление в нитрозных газах NO в NO₂;
- 4) доокисление остатков NO концентрированной азотной кислотой;
- 5) охлаждение нитрозных газов и концентрированной азотной кислоты перед абсорбцией примерно до —10° С;

6) абсорбция двуокиси азота концентрированной азотной кислоты (получение нитроолеума);

7) десорбция двуокиси азота из нитроолеума при его нагревании;

8) конденсация двуокиси азота охлаждением (получение жидкой двуокиси азота N_2O_4);

9) переработка жидкой двуокиси азота с водой и кислородом в автоклаве под давлением 50 атм и температуре $75^{\circ}C$;

10) отгонка двуокиси азота, избыточно взятой для реакции и растворенной в образовавшейся в автоклаве концентрированной азотной кислоте (98—99%-ная HNO_3), нагреванием. Этот процесс называется отбелкой готовой концентрированной азотной кислоты.

Глава XII

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И УДОБРЕНИЙ

1. ВИДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Ассортимент минеральных солей, используемых сельским хозяйством, в промышленности и в быту, составляет сотни наименований и непрерывно растет. Масштабы добычи и выработки солей чрезвычайно велики; некоторые минеральные соли и удобрения являются многотоннажными продуктами химической промышленности и их добыча и производство выражается в миллионах, а иногда и десятках миллионов тонн в год. В наибольших количествах вырабатываются и потребляются соединения натрия, фосфора, калия, азота, алюминия, железа, меди.

Минеральные соли классифицируют по их происхождению (природные и синтетические), по составу (соли натрия, фосфора и т. п.), по методам производства, а также по принципу их потребления.

Основным потребителем минеральных солей является сельское хозяйство. В наибольших масштабах производятся соли, используемые в качестве минеральных удобрений и пестицидов (препаратов, применяемых для защиты растений).

В промышленности используются разнообразные минеральные соли, некоторые из них в больших количествах. Химическая промышленность является не только производителем, но и одним из наиболее крупных потребителей минеральных солей; особенно широко используются соли натрия. Поваренная соль расходуется в громадных количествах как основное сырье для производства хлора, соды, соляной кислоты, едкого натра. Сульфат натрия служит сырьем для производства сернистого натрия и стекла. Сернистый натрий, сульфитные соли (тиосульфат, сульфит и гидросульфит натрия), фториды натрия, бихроматы натрия и калия, фосфаты натрия и многие другие соли, в том числе соли железа, алюминия, бария, применяются в производстве красителей, химических реактивов, катализаторов, искусственного волокна, пластических масс, резины, моющих средств и в других химических производствах.

В металлургической промышленности минеральные соли используются при обогащении и гидрометаллургической переработке руд, при металлургических плавках в качестве плавней и присадок, при электролитическом получении металлов, при обработке поверхности металлов, при пайке и сварке металлов и сплавов.

Стекольная промышленность потребляет в больших масштабах сульфат натрия как основной компонент шихты для варки стекла, и, кроме того, соли и окислы бора, свинца, цинка, бария для придания стеклу специальных свойств. В производстве вяжущих веществ, керамики, огнеупоров минеральные соли являются основным сырьем. Потребителями разнообразных минеральных солей являются также горнорудная, целлюлозно-бумажная, текстильная, кожевенная, фармацевтическая промышленность. Почти нет ни одной отрасли промышленности, в которой не применялись бы те или иные минеральные соли.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ СОЛЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Производство солей включает два основных процесса: добычу природных солей и получение минеральных солей из природного минерального сырья или других видов сырья.

Добыча и переработка растворимых природных солей (галлургия) основана на сочетании процессов выщелачивания, выпаривания, кристаллизации и обезвоживания при обработке природных солевых растворов. Этими приемами достигается разделение солевых систем на индивидуальные соли.

Научной основой галлургии являются работы Л. Г. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова и их школ по физико-химическому анализу солевых систем, в котором изучается связь между составом, состоянием и свойствами этих систем. Диаграммы растворимости позволяют установить условия кристаллизации солей из растворов (см. главу IV).

Природные растворимые соли встречаются в виде солевых залежей или естественных растворов (рассолы, рапы) озер, морей и подземных источников. Основные составляющие солевых залежей или рапы соляных озер: хлористый натрий, сульфат натрия, хлориды и сульфаты калия, магния и кальция, соли брома, бора, карбонаты (природная soda).

Советский Союз обладает мощными месторождениями природных солей. В СССР имеется более половины разведанных мировых запасов калийных солей (60%), более трети мирового запаса фосфорных солей и огромные ресурсы природного и коксового газа для получения азотнокислых и аммиачных солей (азотных удобрений). У нас есть большое количество соляных озер, рапа которых служит источником для получения солей натрия, магния, кальция, а также соединений брома, бора и др.

Основными методами эксплуатации твердых солевых отложений являются горные разработки в копях и подземное выщелачивание. Выемку соли в копях ведут открытым или подземным способом в зависимости от глубины залегания пласта. Таким путем добывают

каменную соль, сульфат натрия (тенардит), природные соли калия и магния (сильвинит, карналлит) и т. д.

Подземное выщелачивание является способом добычи солей (главным образом поваренной соли) в виде рассола. Этот метод удобен, когда поваренная соль должна применяться в растворенном виде — для производства кальцинированной соды, хлора и едкого натра и т. п. Подземное выщелачивание ведут, размывая пласт водой, накачиваемой в него через буровые скважины.

Естественные рассолы образуются в результате растворения пластов соли подпочвенными водами. Добыча естественных рассолов производится откачиванием через буровые скважины при помощи глубинных насосов или сжатого воздуха (эрлифт): Естественные растворы поваренной соли, используемые как сырье для содовых и хлорных заводов, донасыщают каменной солью в резервуарах-сатураторах и подвергают очистке. Иногда естественные рассолы перерабатывают выпариванием для получения твердой, так называемой выварочной соли.

Одним из главных источников солей в СССР являются соляные озера и морские заливы (лимань), рапа которых содержит поваренную соль, сульфат натрия, соли магния, брома, бора, а также природную соду. Из рапы соляных озер и лиманов добываются самосадочные соли, кристаллизующиеся в естественных условиях. Соли добываются также бассейнным способом, при помощи искусственных плоских бассейнов, в которых происходит садка солей при испарении воды.

Процессы производства минеральных солей разнообразны соответственно огромному ассортименту солей. Однако технологические схемы производства почти всех солей включают типовые процессы, общие для солевой технологии. Типовые процессы солевой технологии: измельчение твердых материалов (сырья, спека), обогащение сырья, сушка, обжиг, спекание, растворение, выщелачивание, отстаивание, фильтрация, выпаривание, охлаждение растворов, кристаллизация. Эти процессы характерны для любого солевого производства.

В технологии солей часто применяются также процессы абсорбции и десорбции.

Большинство типовых процессов основано на физических методах переработки, особенно на стадиях подготовки сырья и окончательной доработки продукта. Образование же минеральных солей происходит в результате процессов, основанных на химических реакциях при обжиге, спекании, выщелачивании, абсорбции. Выщелачивание природного сырья (или спеков) сопровождается реакциями обменного разложения. При обжиге идут окислительно-восстановительные реакции. Хемосорбционные процессы, лежащие в основе синтеза солей, сопровождаются реакциями нейтрализации.

Подавляющее большинство процессов производства солей идет в диффузионной области и описывается общим уравнением массо-

передачи (см. главы IV и VI)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C. \quad (\text{XII}, 1)$$

Для интенсификации процессов в производстве солей применяются все приемы увеличения движущей силы ΔC и развития поверхности соприкосновения реагентов F , рассмотренные в главах IV и VI. Для солевой технологии особенно характерны процессы в системе жидкость — твердое вещество ($Ж — Т$). Развитие поверхности соприкосновения фаз в системе $Ж — Т$ достигается чаще всего измельчением твердого материала и перемешиванием взвеси измельченного твердого материала в жидкости при помощи механических или пневматических мешалок. Перемешивание одновременно способствует интенсификации процесса за счет турбулизации системы и замены молекулярной диффузии конвективным переносом молекул.

Для увеличения движущей силы массопередачи особенно широко применяются различные приемы повышения начальной концентрации твердых, жидких и газообразных реагирующих веществ (см. главы II и IV).

Увеличение коэффициента массопередачи k в процессах солевой технологии достигается, главным образом, перемешиванием и повышением температуры. Часто применяются высокотемпературные процессы (см. главу VII). Повышение температуры в ряде случаев служит средством резкого увеличения коэффициента диффузии и поверхности соприкосновения реагентов за счет перевода реагентов в другую фазу (например, расплавление твердых исходных веществ).

Общие приемы интенсификации хемосорбционных процессов, применяемых в производстве азотных удобрений, соды, подробно описаны в главе VI.

Для технологии солей характерно практически полное отсутствие каталитических процессов, тогда как в рассмотренных производствах серной кислоты, аммиака, азотной кислоты катализаторы служат основным средством интенсификации и осуществления главных стадий этих производств.

Сырьем для производства минеральных солей и удобрений служат природные минералы, полупродукты химической промышленности и промышленные отходы.

Природное минеральное сырье — основная сырьевая база солевой технологии. При переработке природных фосфатов, баритовых руд, боратов, хромитов, нефелина, природных солей калия, магния и натрия получают фосфорные, калийные и борные удобрения, а также сернистый натрий, бихроматы натрия и калия, сульфат аммония и другие соли.

При переработке природного сырья наряду с физическими методами выщелачивания, выпаривания, кристаллизации используют реакции обменного разложения и окисления — восстановления.

Одним из методов вскрытия руд (т. е. перевода их ценных компонентов в растворимое или реакционноспособное состояние) является разложение их кислотами или щелочами или спекание с последними. Этот метод основан на реакциях обменного разложения; разделение полученных продуктов производят, пользуясь их различной растворимостью, летучестью одного из компонентов и т. п. Примером может служить обработка природных фосфатов кислотами, при которой нерастворимые фосфорнокислые соли переходят в водорастворимую форму.

Многие методы вскрытия природного сырья основаны на окислительно-восстановительных реакциях; к ним принадлежат некоторые виды обжига: окислительный, восстановительный, хлорирующий; примерами служат производство сернистого натрия и сернистого бария восстановительным обжигом сульфата натрия и барита, производство хроматов окислительным обжигом хромитовых руд и т. п.

Для производства солей используют атмосферный воздух — неисчерпаемый источник кислорода для окислительного обжига и азота для получения азотных удобрений.

При получении солей синтетическими способами в качестве исходных материалов используются главным образом полупродукты основной химической промышленности или отходы различных производств. Синтез солей основан на реакциях нейтрализации. Таким образом получают, например, важнейшие азотные удобрения из кислот и щелочей.

Большое количество солей получается в качестве побочных продуктов других производств. Например, в производстве глинозема из нефелина в качестве побочных продуктов получают поташ K_2CO_3 и соду Na_2CO_3 . Из отходящих газов цветной металлургии и производства серной кислоты, содержащих SO_2 , получают соли сульфитного ряда.

Нитрат кальция, применяемый как удобрение, можно получить из отбросных нитрозных газов производства серной и азотной кислот. Таких примеров комплексного использования сырья с получением минеральных солей попутно с другими химическими продуктами можно привести очень много.

3. АГРОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Минеральными удобрениями называют соли, содержащие элементы, необходимые для питания растений и вносимые в почву для получения высоких и устойчивых урожаев. В состав растений входят около 60 химических элементов. Для образования ткани растения, его роста и развития требуются в первую очередь углерод, кислород и водород, образующие основную часть растительной

массы, далее азот, фосфор, калий, магний, сера, кальций и железо.

Источниками веществ, необходимых для питания растений, служат воздух и почва. Из воздуха растения извлекают основную массу углерода в виде двуокиси углерода, усваиваемой путем фотосинтеза, а из почвы — воду и минеральные вещества. Некоторое количество углекислого газа воспринимается корневой системой растений из почвы.

Среди минеральных веществ особенно важны для жизнедеятельности растений азот, фосфор и калий. Эти элементы способствуют обмену веществ в растительных клетках, росту растений и особенно плодов, повышают содержание ценных веществ (крахмала в картофеле, сахара в свекле, фруктах и ягодах, белка в зерне), повышают морозостойкость и засухоустойчивость растений, а также их стойкость к заболеваниям.

При интенсивном земледелии почва истощается, т. е. в ней резко снижается содержание усваиваемых растениями минеральных веществ, в первую очередь растворимых в воде и почвенных кислотах соединений азота, фосфора и калия. Истощение почвы снижает урожайность и качество сельскохозяйственных культур. Уменьшение содержания питательных веществ в почве необходимо постоянно компенсировать внесением удобрений. Ориентировочные данные о повышении урожайности при внесении основных питательных веществ в почву приведены в табл. 11.

Таблица 11

Примерный прирост урожая на 1 т. внесенного удобрения

Сельскохозяйственная культура	Прирост урожая, т/т		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Сахарная свекла	140	50—70	40—50
Картофель	120	40—80	40—60
Хлопок-сырец	12	5—6	2
Лен-волокно	2,5	2	1,5
Пшеница и рожь	15—20	20—25	3—4

Доза минеральных удобрений, вносимых на 1 га посевной площади, в сельскохозяйственной практике колеблется примерно в следующих пределах (в пересчете на N, P₂O₅ и K₂O): азотные удобрения 30—120 кг, фосфорные 40—120 кг, калийные 40—200 кг. Колебания в указанных пределах зависят от особенностей почвы и вида удобряемых культур.

Ввиду огромных масштабов потребления минеральные удобрения — наиболее крупнотоннажный вид химической продукции. В 1967 г. произведено 40 млн. т минеральных удобрений.

Классификация минеральных удобрений производится по агрохимическому значению, по количеству и видам питательных элементов, по растворимости в почвенных водах, а также по физиологическому действию на удобряемые почвы.

По агрохимическому значению минеральные удобрения делятся на прямые и косвенные. Прямыми называются удобрения, содержащие питательные элементы в виде соединений, непосредственно усваиваемых растениями. Косвенные удобрения служат для мобилизации питательных веществ, уже имеющихся в почве для улучшения ее физических, химических и биологических свойств. Так, внося молотый известняк или доломит, уменьшают кислотность почвы, а используя гипс, улучшают свойства солончаковых почв и т. п.

Прямые минеральные удобрения разделяются по виду питательных элементов на фосфорные, азотные, калийные, магниевые и др. По количеству основных питательных элементов (фосфор, азот и калий) удобрения подразделяют на простые, в состав которых входит только один питательный элемент, двойные и тройные, содержащие два или три элемента. Последние называются также полными, поскольку они содержат все главные питательные элементы.

В особую группу выделяют микроудобрения, содержащие элементы: бор, марганец, цинк, медь, требуемые растениям в очень малых количествах для стимуляции роста.

Такие удобрения вносятся в почву в количествах менее 1 кг/га.

Смешанными (или тукосмесями) называются удобрения, содержащие несколько питательных элементов и полученные механическим смешением различных удобрений.

По степени растворимости в почвенных водах удобрения можно разделить на водорастворимые и растворимые в почвенных кислотах. В воде растворимы все азотные и калийные удобрения. Эти удобрения наиболее легко усваиваются растениями, но быстрее вымываются из почвы почвенными водами.

Удобрения, растворимые в почвенных кислотах, составляют большинство фосфатов. Они гораздо медленнее переводятся в растворимое состояние, но зато более длительное время сохраняются в почве.

По физиологическому действию на удобряемую почву удобрения делятся на физиологически кислые, физиологически щелочные и физиологически нейтральные. Последние не изменяют величину рН почвы. По форме (или по физическим свойствам) удобрения подразделяют на обычные и гранулированные. Гранулированные удобрения менее гигроскопичны, не слеживаются при хранении, не выветриваются при внесении в почву и более длительное время не вымываются дождевой водой. Кроме того, их можно вносить в почву при помощи туковых машин и сеялок.

В настоящее время химическая промышленность СССР выпускает свыше 20 видов минеральных удобрений. Наиболее типичны для солевой технологии способы производства крупнотоннажных, минеральных удобрений: суперфосфата и основных азотных удобрений — аммиачной селитры и карбамида.

4. ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Фосфорные удобрения в зависимости от их состава в различной степени растворимы в почвенных растворах и, следовательно, неодинаково усваиваются растениями. По степени растворимости фосфорные удобрения разделяют на водорастворимые, усвояемые растениями, и нерастворимые фосфаты.

К водорастворимым относятся простой и двойной суперфосфаты. К усвояемым, т. е. растворимым в почвенных кислотах, относятся преципитат, термофосфат, плавленные фосфаты и томас-шлак.

Нерастворимые удобрения содержат трудноусваиваемые соли фосфора, растворимые только в сильных минеральных кислотах. К ним относятся фосфоритная мука, апатиты, костяная мука.

Сырьем для производства элементарного фосфора, фосфорных удобрений и других соединений фосфора служат природные фосфаты: апатиты и фосфориты. В этих рудах фосфор находится в нерастворимой форме, главным образом, в виде фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ или трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Апатиты сосредоточены в виде концентрированных месторождений. Самое крупное в мире месторождение апатитов находится в СССР на Кольском полуострове, в районе г. Кировска (Хибины). В этом месторождении апатиты залегают вместе с нефелином $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другими минералами. Апатито-нефелиновую породу разделяют флотацией на апатитовый концентрат, содержащий 39—41% P_2O_5 , и нефелиновую фракцию, содержащую до 30% Al_2O_3 , — сырье для алюминиевой промышленности.

Фосфориты — порода осадочного происхождения, содержащая фосфор, главным образом, в виде фторапатита и различные примеси. Содержание P_2O_5 в обогащенных фосфоритах колеблется в пределах 20—30% P_2O_5 . В СССР имеется большое количество фосфоритных месторождений, среди них самое мощное в мире месторождение Кара-Тау в Казахстане.

Часть фосфатного сырья используется непосредственно как удобрение в тонкоразмолотом виде под названием фосфоритная мука.

Для получения легкоусваиваемых фосфорных удобрений, применяемых на любых почвах, требуется перевести нерастворимые фосфорные соли природных фосфатов в водорастворимые или легко-

усваиваемые соли. В этом и состоит основная задача технологии фосфорных удобрений.

Растворимость фосфорнокислых солей повышается по мере увеличения их кислотности. Средняя соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворима лишь в минеральных кислотах, CaHPO_4 растворима в почвенных кислотах, а наиболее кислая соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворима в воде. Естественно, что в производстве фосфорных удобрений стремятся получить возможно большую часть фосфора в виде монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Перевод нерастворимых природных солей в растворимые осуществляется разложением их кислотами, щелочами, нагреванием (термическая возгонка фосфора). Одновременно с получением растворимых солей, естественно, стремятся получить фосфорные удобрения с возможно большей концентрацией фосфора.

Производство суперфосфата. Химическая промышленность выпускает простой и двойной суперфосфаты. Простой суперфосфат — самое распространенное минеральное удобрение, выпускаемое в наибольших количествах. Он представляет собой порошок (или гранулы) серого цвета, содержащий в основном монофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. В состав суперфосфата входят примеси: фосфаты железа и алюминия, кремнезем, а также фосфорная кислота. Сущность производства суперфосфата состоит в разложении природных фосфатов серной кислотой.

Процесс получения суперфосфата при взаимодействии серной кислоты с кальцийфтороапатитом является многофазным гетерогенным процессом, протекающим в основном в диффузионной области. Этот процесс можно условно разбить на два этапа.

Первый этап — это диффузия серной кислоты к частицам апатита, сопровождаемая быстрой химической реакцией на поверхности частиц, которая идет до полного израсходования кислоты, и кристаллизация сульфата кальция:



Второй этап — диффузия образовавшейся фосфорной кислоты в порах неразложившихся частиц апатита, сопровождаемая реакцией



Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при пересыщении которого начинает кристаллизоваться.

Реакция (а) заканчивается в реакционной суперфосфатной камере в течение 30—60 мин в период схватывания и затвердевания суперфосфатной массы, которые происходят за счет сравнительно быстрой кристаллизации малорастворимого сульфата кальция.

Последующая стадия процесса — созревание суперфосфата, т. е. образование и кристаллизация монокальцийфосфата, происходит медленно и заканчивается лишь на складе (дозревание) при вылежи-

вании суперфосфата в течение 6—25 суток. Малая скорость этой стадии объясняется замедленной диффузией фосфорной кислоты через образовавшуюся корку монокальцийфосфата, покрывающую зерна апатита, и крайне медленной кристаллизацией новой твердой фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оптимальный режим в реакционной камере определяется не только кинетикой реакций и диффузией кислот, но и структурой образовавшихся кристаллов сульфата кальция, которая влияет на суммарную скорость процесса и качество суперфосфата. Ускорить диффузионные процессы и реакции (а) и (б) можно повышением начальной концентрации серной кислоты до оптимальной и температуры.

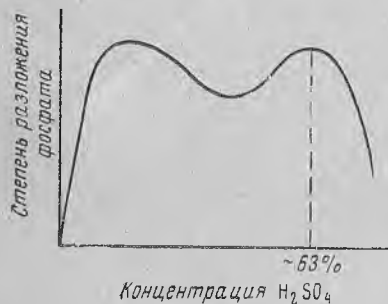


Рис. 134. Зависимость степени разложения фосфата от концентрации исходной серной кислоты

Зависимость степени разложения фосфатного сырья от концентрации исходной серной кислоты за определенный период времени (изохрона) представлена на рис. 134. Кривая имеет два максимума. При повышении концентрации серной кислоты в области разбавленных растворов и понижении концентрации в области концентрированных активность кислот растет и соответственно степень разложения

фосфата увеличивается. Однако с ростом активности кислоты возрастает и степень пересыщения раствора сульфатом кальция, идет его быстрая кристаллизация с образованием плотной корки $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на поверхности частиц апатита, препятствующей диффузии фосфорной кислоты. В результате этих явлений в определенной области концентраций серной кислоты скорость и степень разложения фосфатов замедляется, что отвечает минимуму на кривой рис. 134.

Положение и величина максимумов на кривой зависит от вида сырья, соотношения $\text{T} : \text{Ж}$ в пульпе, температуры, времени пребывания пульпы в реакторе и т. п. На практике применяют концентрацию кислоты, отвечающую второму максимуму на рис. 134. Область оптимальных, промышленных концентраций серной кислоты лежит в пределах 62—68%; для непрерывного способа производства исходная концентрация серной кислоты составляет 67—68%. При такой концентрации кислоты температура в реакционной камере составляет около 110—115° С; повышение температуры происходит за счет тепла экзотермических реакций (а) и (б). В этих условиях на поверхности частиц фосфата образуется рыхлый пористый слой сульфата кальция, и диффузия фосфорной кислоты внутри частиц идет с достаточной скоростью.

Наиболее медленным процессом является созревание. Ускорить созревание можно охлаждением суперфосфатной массы и испарением из нее воды, что способствует кристаллизации монокальций-фосфата и повышает скорость реакции (б) вследствие увеличения концентрации H_3PO_4 в растворе. Для этого на складе перемешивают и распыляют суперфосфат.

Содержание P_2O_5 в готовом суперфосфате примерно в два раза ниже, чем в исходном сырье, и составляет при переработке апатитов 19—20% P_2O_5 , а фосфоритов Кара-Тау — 14% P_2O_5 .

Готовый суперфосфат содержит некоторое количество свободной фосфорной кислоты, увеличивающей его гигроскопичность. Для нейтрализации свободной кислотности суперфосфат смешивают с нейтрализующими добавками или аммонизируют, т. е. обрабатывают газообразным аммиаком. Эти мероприятия улучшают физические свойства суперфосфата — уменьшают влажность, гигроскопичность, слеживаемость, а при аммонизации вводится еще один питательный элемент — азот.

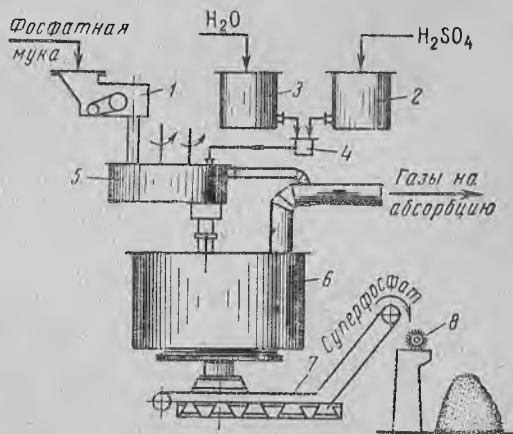


Рис. 135. Схема производства суперфосфата непрерывным способом:

1 — весовой дозатор фосфата; 2, 3 — напорные баки для серной кислоты и воды; 4 — кислотный дозатор; 5 — смеситель; 6 — суперфосфатная камера; 7 — транспортер суперфосфата; 8 — разбрасыватель суперфосфата на складе

Существуют периодические, полунепрерывные и непрерывные способы производства суперфосфата. На некоторых заводах еще работают суперфосфатные камеры периодического действия. Они обладают всеми недостатками, присущими периодическим процессам, — малопроизводительны, неэкономичны, дают продукт неравномерного состава и свойств, создают загазованность и запыленность в цехе и т. п.

В настоящее время вновь проектируемые и большинство действующих заводов переводятся на непрерывный способ производства.

Схема непрерывного способа производства суперфосфата приведена на рис. 135. Измельченный апатитовый концентрат (или фосфоритная мука) системой транспортеров, шнеков и элеваторов передается со склада в автоматический весовой дозатор, из которого дозируется в смеситель непрерывного действия.

Серная кислота (башенная 75% H_2SO_4) непрерывно разбавляется водой в дозаторе-смесителе до концентрации 68% H_2SO_4 , контролируемой концентратометром, и подается в смеситель, в котором производится механическое смешение фосфатного сырья и серной кислоты. Образующаяся пульпа из смесителя передается в реакционную суперфосфатную камеру непрерывного действия, где происходит образование суперфосфата (схватывание и затвердевание пульпы в начальный период созревания суперфосфатной массы). Из суперфосфатной камеры измельченный суперфосфат подкамерным конвейером передается в отделение дообработки — склад суперфосфата, по которому равномерно распределяется разбрасывателем.

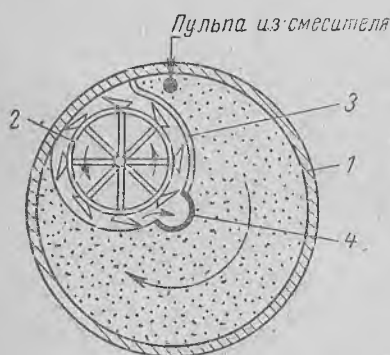


Рис. 136. Схема суперфосфатной камеры непрерывного действия (план):

1 — вращающийся корпус; 2 — фрезер (карусель); 3 — перегородка; 4 — подвижная выгрузная труба

Для ускорения дозревания суперфосфата его перемешивают на складе грейферным краном.

Для улучшения физических свойств суперфосфата его гранулируют во вращающихся барабанах-грануляторах (на рис. 135 не показано). В грануляторе порошкообразный суперфосфат увлажняется водой, подаваемой внутрь барабана форсунками, и «закатывается» в гранулы различных размеров, которые затем сушат, рассеивают на фракции и тарируют в бумажные мешки.

При разложении фосфатов серной кислотой в камере выделяется фтористый водород, который, реагируя с содержащимся в фосфатах

кремнеземом, образует газообразный четырехфтористый кремний SiF_4 и кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 . Фтористые газы, содержащие пары H_2SiF_6 , направляют через отверстие в крышке камеры и вентиляционную трубу на абсорбционную установку и используют для производства кремнефтористого натрия.

Основным аппаратом суперфосфатного производства служит суперфосфатная камера. Питание ее пульпой производится из смесителя, укрепленного непосредственно над крышкой камеры. Для непрерывного питания суперфосфатных камер применяются шнековые смесители и камерные смесители с механическим перемешиванием.

Наиболее распространенным типом суперфосфатной камеры непрерывного действия является цилиндрическая вращающаяся камера, принципиальная схема которой представлена в плане на рис. 136. Она представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр со стальным кожухом и футеровкой из кислотоупорных диабазовых плиток. Цилиндр вместе с железобетонным днищем

медленно вращается на роликовых опорах вокруг неподвижной полнотелой чугунной трубы, проходящей через сальниковое уплотнение в днище камеры и предназначенной для выгрузки суперфосфата. Железобетонная крышка камеры неподвижно укреплена на опорах. К ней подвешена вертикальная перегородка, отделяющая зону загрузки от зоны выгрузки. В зону загрузки через люк в крышке камеры непрерывно поступает суперфосфатная пульпа из смесителя. В зоне выгрузки у перегородки находится фрезер, вращающийся в направлении, противоположном вращению камеры. Камера вращается со скоростью один оборот за 1,5—2,5 ч. За это время происходит схватывание и созревание суперфосфатной массы. Готовый к выгрузке суперфосфат срезается ножами фрезера и проваливается через полую центральную трубу на транспортер, передающий суперфосфат на склад.

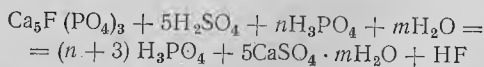
Стандартная суперфосфатная камера имеет диаметр 7,1, высоту 2,5 м. Производительность такой камеры составляет 30—50 т/ч суперфосфата, а интенсивность — 550—650 кг/м³.

Недостатком простого суперфосфата является сравнительно небольшое содержание питательного элемента — не более 20% P_2O_5 из апатитового концентрата и не более 15% P_2O_5 из фосфоритов Кара-Тау. Более концентрированные фосфорные удобрения можно получить при разложении фосфатной породы фосфорной кислотой.

Производство экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата. Фосфорная кислота является полупродуктом в производстве двойного суперфосфата, сложных концентрированных удобрений и других соединений фосфора. Фосфорную кислоту получают электротермическим и экстракционным методом, т. е. извлечением H_3PO_4 из природных фосфатов при помощи кислот.

Основной метод получения технической экстракционной фосфорной кислоты — сернокислотный метод. Этот метод заключается в обработке природного измельченного фосфата избытком серной кислоты с получением фосфорной кислоты и осадка гипса, содержащего неразложившиеся фосфаты (фосфогипс).

При смешении серной кислоты и фосфата образуется пульпа, в которой соотношение Ж : Т поддерживается в пределах от 2 : 1 до 3 : 1. Для этого серную кислоту разбавляют раствором, полученным смешением части производной фосфорной кислоты с промывной водой, которую получают от промывки фосфогипса. Таким образом, экстракция ведется смесью фосфорной и серной кислот и может быть выражена суммарной реакцией



Раствор фосфорной кислоты, полученный после отделения фосфогипса фильтрацией, загрязнен перешедшими в раствор примесями фосфата: кремнеземом, сульфатами и фосфатами железа и алюминия и т. п.

Оптимальные условия экстракции определяются стремлением получить возможно более высокую концентрацию кислоты, крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы фосфогипса и ускорить процесс экстракции. Крупные кристаллы гипса получаются при 70—80° С и невысокой концентрации серной кислоты. Для получения более концентрированной фосфорной кислоты и ускорения процесса применяют 75%-ную башенную серную кислоту (а иногда и купоросное масло) и более высокую температуру в начале экстракции. Скорость экстракции увеличивают также интенсивным перемешиванием. Процесс ведут непрерывно в батарее реакторов с мешалками — в экстракторах, расположенных каскадно и соединенных между собой перетоками. Фосфогипс отделяют на непрерывно-действующих барабанных вакуум-фильтрах и многократно промывают водой и разбавленными оборотными растворами. Фосфогипс содержит некоторое количество фосфора и может быть использован как косвенное удобрение для улучшения структуры почвы, как прямое удобрение для некоторых культур и для строительных целей.

Экстракционная фосфорная кислота содержит не более 36% H_3PO_4 . Для производства двойного суперфосфата и других удобрений необходимо упаривать кислоту до более высокой концентрации (50—80% H_3PO_4).

Концентрирование фосфорной кислоты осложнено коррозией аппаратуры и выпадением осадков сульфата кальция и других примесей на греющих поверхностях. Поэтому чаще всего для концентрирования фосфорной кислоты применяют барабанные барботажные концентраторы, в которых нагрев производится непосредственным соприкосновением упариваемой кислоты с топочными газами так же, как при концентрировании серной кислоты.

Двойной суперфосфат получают разложением природных фосфатов 70—80%-ной фосфорной кислотой



Двойной суперфосфат в отличие от простого состоит в основном из монокальцийфосфата и является концентрированным удобрением, содержащим 40—50% P_2O_5 , т. е. в 2—3 раза больше, чем простой.

Аппаратурное оформление производства двойного суперфосфата примерно то же, что и при получении простого суперфосфата, т. е. различные типы смесителей фосфорной кислоты с фосфатным сырьем и камеры непрерывного действия. В некоторых схемах производства двойного суперфосфата затвердевание пульпы после смесителя происходит на ленточном транспортере, передающем продукт на склад. В так называемых бескамерных способах пульпа непосредственно из смесителей поступает в гранулятор и сушилку и полученный гранулированный продукт не требует дозревания.

Сернокислотное разложение фосфатов приводит в конечном счете к получению простых удобрений. Азотнокислотное разложение

фосфатов дает вытяжку, содержащую кальций, азот и фосфор, которая может быть переработана на концентрированные и сложные удобрения, в частности с добавкой калийных солей на тройное удобрение — нитрофоску.

5. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Большинство азотных удобрений получают синтетически: нейтрализацией кислот щелочами. Исходными материалами для получения азотных удобрений служат серная и азотная кислоты, двуокись углерода, жидкий или газообразный аммиак, гидроокись кальция и т. п. Азот находится в удобрениях или в форме катиона NH_4^+ , т. е. в аммиачной форме, в виде NH_3 (амидные), или аниона NO_3^- , т. е. в нитратной форме; удобрение может содержать и аммиачный и нитратный азот. Все азотные удобрения водорастворимы и хорошо усваиваются растениями, но легко вносятся в глубь почвы при обильных дождях или орошении.

Наиболее распространенным в СССР азотным удобрением является нитрат аммония или аммиачная селитра.

Производство аммиачной селитры. Аммиачная селитра — безбалластное удобрение, содержащее 35% азота в аммиачной и нитратной форме, вследствие чего она с успехом используется на любых почвах и для любых культур. Однако это удобрение обладает неблагоприятными для его применения физическими свойствами. Кристаллы аммиачной селитры распыляются на воздухе или слеживаются в крупные агрегаты в результате их гигроскопичности, значительной растворимости в воде и высокого температурного коэффициента растворимости. Кроме того, при изменении температуры одной кристаллической формы в другую, т. е. перекристаллизация, что также способствует слеживаемости. Для уменьшения слеживаемости применяется припудривание частиц аммиачной селитры тонкоизмельченными малогигроскопичными добавками: известковой, фосфоритной или костяной мукой, гипсом, каолином, а также гранулирование аммиачной селитры с добавками нитратов кальция и магния или фосфатов кальция. В настоящее время аммиачная селитра, применяемая как удобрение, выпускается только в гранулированном виде.

Другой областью применения нитрата аммония является производство взрывчатых веществ — аммонитов (смесей порошкообразного нитрата аммония с органическими нитропродуктами), аммоналов (смесей аммонитов с порошкообразным алюминием) и др. Огнеопасность и взрывоопасность аммиачной селитры осложняет ее производство и применение в качестве удобрения.

Аммиачную селитру производят на заводах, вырабатывающих синтетический аммиак и азотную кислоту.

Производственный процесс складывается из стадий нейтрализации слабой азотной кислоты газообразным аммиаком, упарки полученного раствора и гранулирования аммиачной селитры.

Стадия нейтрализации основана на реакции



Этот хемосорбционный процесс, при котором поглощение газа жидкостью сопровождается быстрой химической реакцией, идет в диффузионной области и сильно экзотермичен. Тепло нейтрализации рационально используется

для испарения воды из раствора нитрата аммония. Из рис. 137 видно, что, применяя азотную кислоту высокой концентрации и подогревая исходные реагенты, можно непосредственно получить плав аммиачной селитры (концентрацией выше 95—96% NH_4NO_3) без применения выпаривания.

В настоящее время наиболее распространены схемы с частичным упариванием раствора за счет тепла нейтрализации (рис. 138). Основная масса воды упаривается в нейтрализаторе ИТН (использователь тепла нейтрализации). Этот аппарат (см. рис. 138) представляет собой цилиндрический сосуд, выполненный из нержавеющей стали (1X18H9T), внутри которого находится дру-

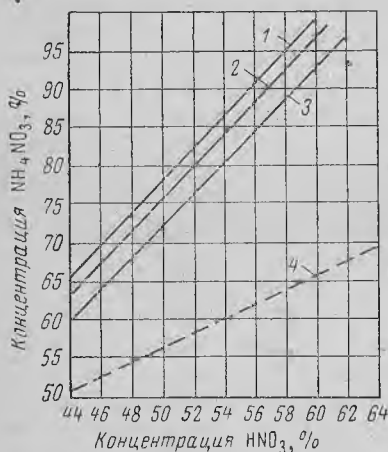


Рис. 137. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 от концентрации азотной кислоты при различных температурах:

1 — 70° С; 2 — 50° С; 3 — 20° С; 4 — без использования тепла реакции

гой цилиндр. В цилиндр непрерывно вводятся газообразный аммиак и азотная кислота, которая поступает через разбрызгиватель. Движение реагентов в нейтрализаторе осуществляется, следовательно, по принципу прямотока. Внутреннее пространство цилиндра служит нейтрализационной частью аппарата, а кольцевое пространство между внешними и внутренними цилиндрами — испарительной частью. Отвод тепла из зоны реакции осуществляется через стенки внутреннего цилиндра. Образовавшийся раствор аммиачной селитры переливается через верхние края цилиндра в испарительную часть, где испарение воды происходит за счет теплообмена между нейтрализационной и испарительной частями аппарата. Отвод тепла из зоны нейтрализации необходим не только для выпарки раствора, но и во избежание перегрева и разложения азотной кислоты и аммиачной селитры.

Соковый пар удаляется из нейтрализатора и используется затем как греющий агент. Раствор аммиачной селитры (60—80% NH_4NO_3 в зависимости от концентрации азотной кислоты) через гидравлический затвор поступает в бак с мешалкой — донейтрализатор и затем в систему многокорпусных вакуум-выпарных аппаратов. В донейтрализаторе слабокислый раствор дополнительно нейтрализуется аммиаком; в этот же аппарат обычно вводятся добавки, уменьшающие слеживаемость удобрения. Выпарку проводят в две или в три ступени с использованием в качестве греющих агентов со-

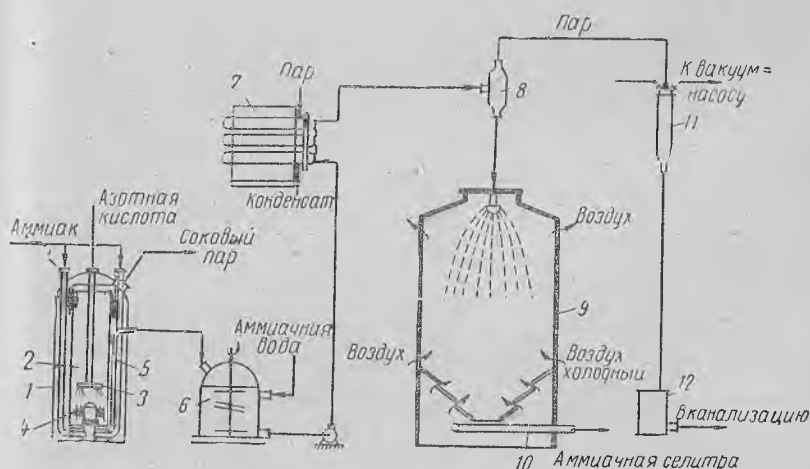


Рис. 138. Схема производства аммиачной селитры с применением аппарата ИТН и выпарки раствора:

1 — корпус нейтрализатора; 2 — внутренний цилиндр; 3 — устройство для распределения азотной кислоты; 4 — устройство для подачи аммиака; 5 — гидравлический затвор; 6 — донейтрализатор; 7 — выпарной аппарат второй ступени; 8 — сепаратор; 9 — грануляционная башня; 10 — транспортер аммиачной селитры; 11 — барометрический конденсатор; 12 — барометрический ящик

вого пара из ИТН, вторичного пара выпарки и свежего насыщенного пара. В выпарной системе доводят концентрацию раствора до 98—99% NH_4NO_3 , получая плав аммиачной селитры, направляемый в сепаратор и затем в грануляционную башню. Гранулирование производится разбрызгиванием плава в полую железобетонную башню высотой 30—35 м. Разбрызгивание осуществляется подачей плава во вращающуюся дырчатую воронку или на вращающийся горизонтальный диск. Падающие вниз башни капли плава застывают в гранулы в потоке холодного воздуха, протягиваемого вентиляторами противотоком плаву и попадают на транспортер, передающий продукт на сушку и упаковку.

На некоторых заводах получают аммиачную селитру не в виде гранул, а в виде кристаллических агрегатов — чешуек, проводя

кристаллизацию плава на поверхности вращающегося барабана, охлаждаемого изнутри водой (см. рис. 139).

Безупарочный одностадийный способ получения аммиачной селитры основан на быстром взаимодействии в реакторе под давлением 4 атм предварительно подогретых в теплообменниках аммиака и 60%-ной азотной кислоты. Парожидкостная эмульсия после реактора разделяется в сепараторе, причем плавл, содержащий 97—98% NH_4NO_3 , подается на гранулирование. Упрощенная схема получения аммиачной селитры безупарочным способом приведена на рис. 139.

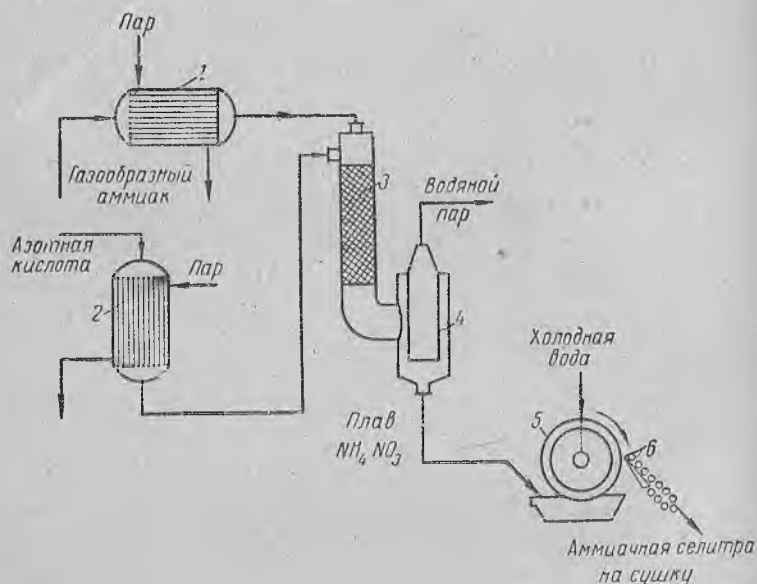


Рис. 139. Схема получения аммиачной селитры безупарочным способом:

1 — подогреватель аммиака; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — реактор; 4 — сепаратор; 5 — барабанный кристаллизатор; 6 — нож

Для улучшения физических свойств аммиачной селитры целесообразно изготовление на ее основе сложных и смешанных удобрений. Смешением аммиачной селитры с известняком, сульфатом аммония получают известково-аммиачную селитру, сульфатнитрат аммония и др. Нитрофоску можно получать сплавлением NH_4NO_3 с солями фосфора и калия.

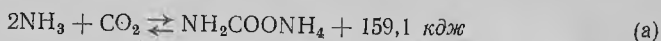
На основе аммиачной селитры выпускают также жидкие удобрения, растворяя ее в жидком аммиаке или аммиачной воде.

Производство карбамида. Карбамид (мочевина) — наиболее ценное азотное удобрение, содержащее до 46% азота. Карбамид применяют так же, как азотистую добавку к корму скота.

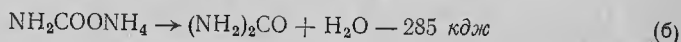
Карбамид широко используется не только в сельском хозяйстве, но и в промышленности. Из него изготовляют карбамидные смолы для производства ценных пластмасс (аминопластов), древесностружечных плит, синтетических клеев, составов для пропитки тканей. Карбамид широко применяется также в фармацевтической промышленности и для изготовления синтетических волокон (урилон).

Карбамиды получают синтетически из аммиака и двуокиси углерода. Производство включает стадии химического взаимодействия NH_3 и CO_2 (синтез), дистилляции продуктов синтеза и переработки растворов карбамида, полученных при дистилляции, в готовый продукт.

Синтез протекает в две стадии. В первой происходит образование карбаминовокислого аммония (карбамата):



Во второй стадии происходит дегидратация карбамата с образованием карбамида в жидкой фазе (расплаве)



В целом получение карбамида — гетерогенный процесс в системе Г — Ж, протекающий в кинетической области, причем скорость его лимитируется протекающей наиболее медленно стадией дегидратации карбамата аммония в расплаве.

На равновесие и скорость синтеза карбамида влияют давление, температура и состав системы. Поскольку карбамат аммония обладает высоким давлением паров и, кроме того, синтез в целом протекает с уменьшением объема газа, то равновесный выход карбамида растет с увеличением давления. Скорость процесса и фактический выход карбамида также резко увеличивается с повышением давления в результате возрастания движущей силы процесса (рис. 140).

Скорость процесса, в частности скорость лимитирующей стадии (б), резко возрастает с повышением температуры, в результате чего растет фактический выход карбамида (рис. 141).

Выход продукта можно также увеличить применением избытка аммиака в исходной смеси по отношению к стехиометрическому соотношению (рис. 142). Избыток аммиака препятствует образованию побочных продуктов гидролиза карбамата и смещает равновесие стадии (б) в сторону образования карбамида, поскольку этот избыток связывает воду, образующуюся в результате дегидратации карбамата аммония. Избыток аммиака в реагирующей смеси уменьшает также коррозию аппаратуры.

В промышленности синтез карбамида ведут без применения катализаторов при давлениях 180—200 атм в интервале температур 180—200° С. Применение более высоких температур ограничивается, главным образом, усилением коррозии аппаратуры. В качестве сырья используется экспансерный газ аммиачного производства.

содержащий до 90% CO_2 и жидкий аммиак, взятый в избытке 100—125% от стехиометрического количества.

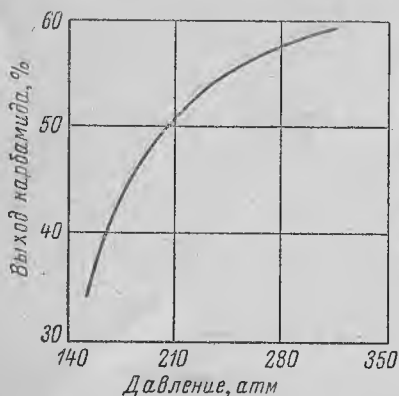


Рис. 140. Зависимость выхода карбамида от давления

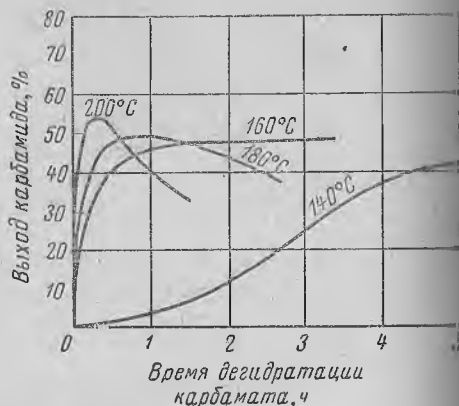


Рис. 141. Зависимость выхода карбамида от температуры и времени пребывания реакционной смеси в реакторе

При этих условиях выход карбамида (по CO_2) составляет 60—70% и в плаве, образующемся при дегидратации карбамата, содержится около 35% карбамида. Экономический эффект производства и себестоимость карбамида зависят от использования непревращенных реагентов — аммиака и углекислого газа.

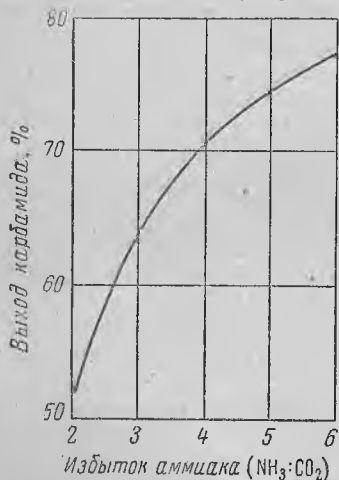


Рис. 142. Зависимость равновесного выхода карбамида от избытка аммиака

Упрощенная схема производства карбамида показана на рис. 143. Синтез происходит в колонне из легированной стали; внутри колонны имеется внутренний цилиндр, назначение которого предохранить корпус высокого давления от агрессивной реакционной среды. Жидкий аммиак насосом подается в кольцевое пространство между корпусом и внутренним цилиндром, омывает корпус, предохраняя его от воздействия агрессивной среды, и реагирует с углекислым газом, подаваемым снизу колонны во внутреннее пространство цилиндра. Плав карбамида отводится из верхней части

колонны, дросселируется до атмосферного давления и направляется в дистилляционную колонну, где от раствора карбамида отгоняется аммиак и продукты разложения углеаммонийных солей. Раствор

карбамида упаривают в выпарном аппарате и кристаллизуют или гранулируют карбамид в грануляционной башне.

Газы дистилляции направляют на регенерацию. Схемы производства карбамида отличаются разными методами разделения и регене-

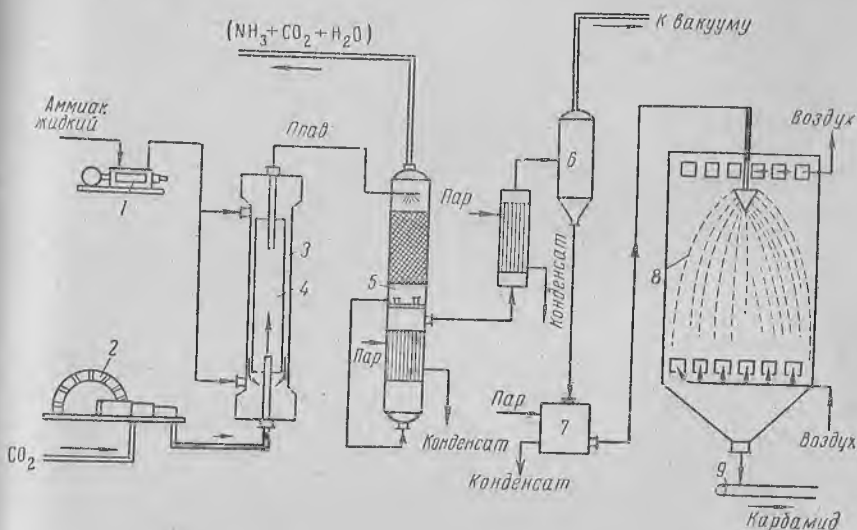


Рис. 143. Схема производства карбамида:

1 — насос; 2 — компрессор; 3 — колонна синтеза; 4 — внутренняя реакционная камера; 5 — дистилляционная колонна; 6 — выпарной аппарат; 7 — сборник плава; 8 — грануляционная башня; 9 — транспортер

рации этих газов: использованием их в смежном производстве аммиачной селитры или разделением путем избирательной абсорбции CO_2 и NH_3 различными поглотителями и возвратом обоих реагентов в процесс, или поглощением NH_3 и CO_2 из газа инертным минеральным маслом с образованием суспензии карбамата аммония в масле, которую возвращают в колонну синтеза, и т. п.

6. СОДА

Натриевые щелочи, называемые в промышленности содопродуктами, вырабатываются и потребляются в огромных количествах. К содопродуктам относятся кальцинированная сода (углекислый натрий) Na_2CO_3 , двууглекислая или питьевая сода (бикарбонат натрия) NaHCO_3 , кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тяжелая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и каустическая сода (едкий натр) NaOH .

В наибольших масштабах производится и применяется кальцинированная сода, являющаяся одним из важнейших химических продуктов и исходным материалом для многих производств.

Углекислый натрий — белый кристаллический порошок плотностью $2,53 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 853°C , насыпной плотностью около $0,5 \text{ т/м}^3$. Водные растворы соды имеют сильнощелочную реакцию в результате гидролиза Na_2CO_3 .

Кальцинированная сода применяется в промышленности неорганических веществ, для получения остальных содопродуктов и ряда солей, в металлургии, в стекольной промышленности, для очистки нефтепродуктов, в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и многих других отраслях промышленности.

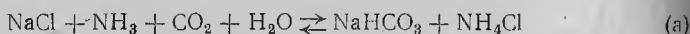
Основные потребители более сильного основания — едкого натра: алюминевая, нефтеперерабатывающая, целлюлозно-бумажная, мыловаренная, лакокрасочная отрасли промышленности, производство искусственного шелка, промышленность органического синтеза.

Кальцинированная сода представляет собой соль сильного основания и слабой кислоты. Получение этого многотоннажного продукта химической промышленности служит примером крупного солевого производства, основанного на хемосорбционных процессах в системе жидкость — газ.

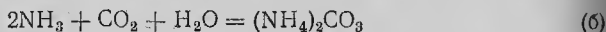
Аммиачный способ производства соды является в настоящее время единственным промышленным способом. Практические основы его были разработаны в конце XIX в. бельгийским инженером Сольве, а теория процесса русским ученым П. П. Федотьевым и затем другими советскими учеными.

Сырьем для производства соды служат известняк или мел, поваренная соль в виде насыщенного раствора и аммиак.

В различных стадиях аммиачно-содового производства протекает ряд реакций: суммарная реакция



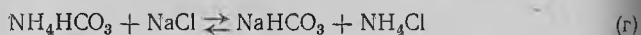
Реакция (а) имеет несколько стадий, протекающих при последовательном насыщении раствора NaCl аммиаком (аммонизация) и углекислым газом (карбонизация), которые можно упрощенно изобразить реакциями монокарбонизации



бикарбонизации



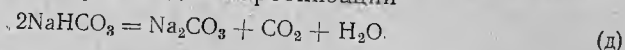
и обменного разложения



Аммонизация рассола необходима для введения в него углекислого газа, не растворимого в насыщенном растворе NaCl . Дальнейшее поглощение CO_2 аммонизированным рассолом происходит в результате химического взаимодействия с растворенным аммиаком (хемосорбции).

Реакция (г) является основной стадией аммиачно-содового процесса, и выход продукта — бикарбоната натрия — определяется условиями ее равновесия.

Наименее растворимый бикарбонат натрия выпадает в осадок, который отфильтровывают и прокаливают (кальцинируют). При этом образуются конечные продукты — кальцинированная сода и углекислый газ, используемый для карбонизации



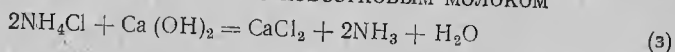
Таким образом, затраченная углекислота регенерируется. Потери CO_2 восполняются углекислотой, получаемой обжигом известняка



Полученная при обжиге известь идет на приготовление известкового молока



Известковое молоко необходимо для регенерации аммиака из маточного раствора (фильтровой жидкости), полученного после отделения бикарбоната. Регенерация производится дистилляцией фильтровой жидкости, смешанной с известковым молоком



Регенерированный аммиак применяется для аммонизации солевого раствора, а образовавшийся раствор хлористого кальция является отходом содового производства.

Производство соды на содовых заводах расположено в двух основных цехах: цех кальцинированной соды и цех известково-обжигательных печей, обычно обслуживающий, кроме содового производства, еще ряд цехов завода.

Известково-обжигательный цех входит в состав не только содовых заводов, но и других производств, где одним из видов сырья служит известь или углекислый газ. Такие цехи имеются на заводах, выпускающих хлорную известь, кальциевую селитру, карбид кальция, строительные материалы и др.

Реакция диссоциации известняка (е) обратима и эндотермична. Тепловая энергия, требуемая для диссоциации, обеспечивается сжиганием угля, подаваемого в печь вместе с известняком.

Основным фактором, определяющим равновесие и скорость диссоциации, является температура. Равновесное давление углекислого газа (давление диссоциации CaCO_3), определяющее константу равновесия процесса, достигает 1 атм при 989°C (рис. 144). Ускорить диссоциацию можно повышением температуры и уменьшением размеров кусков известняка и топлива до оптимальных для развития поверхности контакта фаз (Г — Т). Чрезмерное измельчение известняка и угля повышает гидравлическое сопротивление шихты и способствует спеканию кусков. При повышении температуры выше

1200° С образуются легкоплавкие силикаты и ферриты кальция и происходит слипание кусков шихты в крупные агрегаты, нарушающие нормальную работу печи.

Известняк обжигают в шахтных пересыпных печах с воздушным дутьем при температуре в зоне обжига 1100—1200° С, применяя размеры кусков известняка в пределах 40—120 мм и угля 40—80 мм.

Содержание двуокиси углерода в печном газе не превышает 40% CO_2 , так как чистая углекислота, выделяющаяся при диссоциации известняка, разбавляется слабым газом, полученным при сгорании угля в воздушном дутье. Общее количество двуокиси углерода, полу-

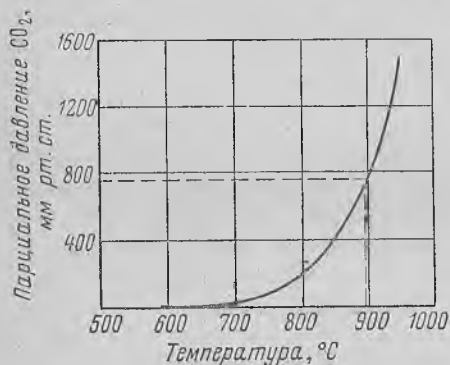


Рис. 144. Зависимость равновесного давления CO_2 от температуры при диссоциации карбоната кальция

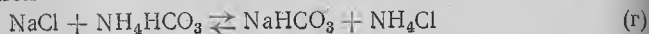
чаемое в печах вместе с известью, необходимой для регенерации аммиака, значительно больше, чем требуется по материальному балансу для восполнения потерь CO_2 в аммиачно-содовом процессе. Поэтому часть печного газа используется для других целей или выпускается в атмосферу. Известковое молоко получают гашением извести водой и слабыми обратными растворами во вращающихся барабанах-гасителях. Полученное известковое молоко очищают от крупных частиц нераз-

жившегося известняка и других примесей в дырчатом барабане, а от более мелких частиц — в классификаторах или гидроциклонах.

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии составляет 270—308 г/л в зависимости от качества извести и режима гашения.

Физико-химические основы карбонизации аммиачно-соляного раствора отражают сложность происходящих в производстве процессов. Центральной стадией содового производства является карбонизация аммонизированного рассола. Образование бикарбоната натрия при карбонизации происходит в результате сложных химических процессов. При карбонизации аммонизированного рассола протекают ионные реакции между растворенными веществами, находящимися в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами осажденной твердой фазы (NaHCO_3) и с газом.

Начальное и конечное состояния основного процесса, происходящего при карбонизации осаждения бикарбоната натрия, можно выразить реакцией



Равновесие реакции (г) и выход NaHCO_3 определяются условиями растворимости в этой взаимной системе солей, которые были впервые изучены П. П. Федотьевым.

Квадратная диаграмма рассматриваемой взаимной системы (клинографическая проекция пространственной диаграммы) при 15°C приведена на рис. 145, а. На этой диаграмме точки растворимости каждой из солей системы находятся в вершинах квадрата, причем соли с общим ионом (например, NaHCO_3 и NaCl или NaCl и NH_4Cl) расположены в смежных углах квадрата.

Двойные эвтонические точки I , II , III и IV , отвечающие раствору, насыщенному двумя солями, расположены на сторонах квадрата, а тройные точки P_1 и P_2 находятся внутри квадрата. В точке P_1 раствор, содержащий NaHCO_3 , NH_4HCO_3 и NaCl , находится в равновесии с твердыми солями NaHCO_3 , NH_4HCO_3 и NH_4Cl , поля кристаллизации которых соприкасаются в этой точке. В точке P_2 состав жидкой и твердой фаз насыщенного раствора одинаков (NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3). Линии внутри квадрата, соединяющие эвтонические точки, являются линиями совместного выделения в твердую фазу двух солей, поля кристаллизации которых соприкасаются. Из рис. 145 видно, что наименьшей растворимостью в этой системе обладает NaHCO_3 , поле кристаллизации которого (поверхность $I - IV - P_1 - P_2 - I$) занимает более $\frac{2}{3}$ площади диаграммы.

Фигуративные точки квадратной диаграммы отражают только состав безводных солей (сухого остатка насыщенных растворов), причем концентрации ионов выражены в процентах, т. е. сумма обоих катионов $\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+$, равная сумме анионов $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$ и выраженная в грамм-эквивалентах, составляет единицу (или 100%). Зная ионный состав системы, можно определить и солевой состав, который выражается в мольных процентах, так как количество молей всех солей системы равно количеству катионов или анионов (100%). Для определения содержания воды в насыщенных растворах на диаграмме (рис. 145) нанесены линии изогидр, т. е. линии, соответствующие постоянному содержанию воды. Цифры на изогидрах показывают число молей воды на 1 моль суммы солей сухого остатка.

Для практического проведения процесса карбонизации важен выбор условий, при которых достигается максимальный выход осадочного NaHCO_3 с наименьшими потерями исходных реагентов NaCl и NH_4HCO_3 . Величины, характеризующие использование исходных веществ — коэффициенты использования натрия U_{Na} и аммония U_{NH_4} , определяются по формулам:

$$U_{\text{Na}} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} 100 \quad (\text{XII}, 2)$$

$$U_{\text{NH}_4} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} 100, \quad (\text{XII}, 3)$$

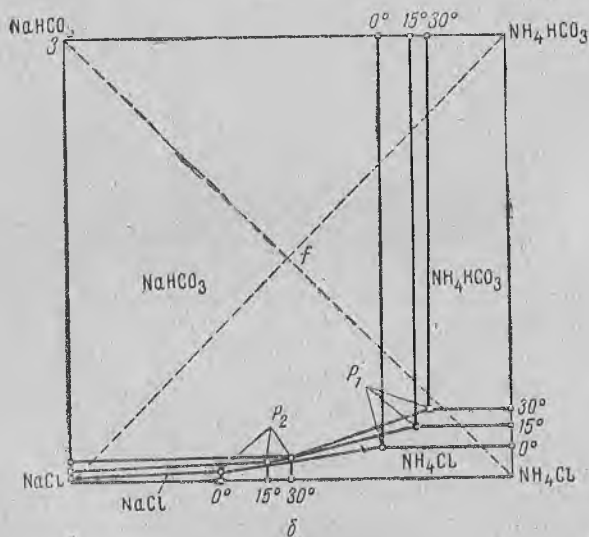
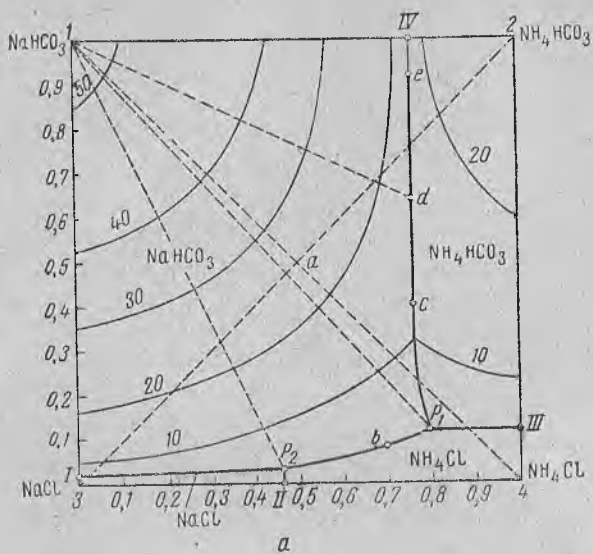


Рис. 145. Диаграмма растворимости системы NaCl — NH_4Cl — NH_4HCO_3 — NaHCO_3 — H_2O :

a — изотерма 15°C ; б — изотермы 0° , 15° и 30°C

где U_{Na} — степень превращения $NaCl$ в осадок $NaHCO_3$, %; U_{NH_4} — степень превращения NH_4HCO_3 в осадок $NaHCO_3$, %; $[Cl^-]$, $[Na^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$ — концентрация ионов в растворе после карбонизации (над осадком $NaHCO_3$).

Условия, отвечающие максимальным U_{Na^+} и $U_{NH_4^+}$, можно определить, пользуясь диаграммами растворимости.

Фигуративные точки исходного раствора, содержащего $NaCl$ и NH_4HCO_3 в любых соотношениях, расположены на диагонали, соединяющей вершины квадрата, отвечающие этим солям. При 15 и 30° С (рис. 195, б) эти точки находятся главным образом в поле кристаллизации бикарбоната натрия. Состав раствора при осаждении $NaHCO_3$ изменяется вдоль луча кристаллизации $NaHCO_3$ до пересечения с кривыми 1 — P_2 , P_2 — P_1 или P_1 — IV (в зависимости от исходного соотношения $NaCl$ и NH_4HCO_3).

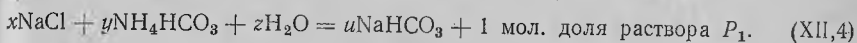
Величины U_{Na^+} и $U_{NH_4^+}$ зависят в основном от выбора состава конечного раствора на этих кривых и от температурных условий. В табл. 12 приведены рассчитанные при помощи диаграммы (см. рис. 145, а) составы карбонизованных растворов и соответствующие значения U_{Na^+} и $U_{NH_4^+}$.

Таблица 12

U_{Na^+} и $U_{NH_4^+}$ для равновесных составов карбонизованных растворов при 15° С

Точки	Концентрация соли в исходном растворе на 1000 г воды, г		Концентрация иона в конечном растворе на 1000 г воды, г-эке				U_{Na^+} , %	$U_{NH_4^+}$, %
	$NaCl$	NH_4HCO_3	HCO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+		
P_2	479	295	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
b	417	431	0,51	7,13	2,19	5,45	62,2	90,5
P_1	397	496	0,92	6,79	1,44	6,27	78,8	85,1
c	351	446	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
d	316	412	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
e	234	327	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

Пример. Для расчета состава исходного раствора и коэффициента использования для карбонизованного раствора состава P_1 (на одну мольную долю этого раствора) составляется уравнение изотермической кристаллизации



По диаграмме (рис. 145, а) определяют состав раствора P_1 в молях на 1 моль сухого остатка: Na^+ 0,186; NH_4^+ 0,814; Cl^- 0,88; HCO_3^- 0,12 и H_2O 7,2.

Затем составляют частные уравнения: по Na^+ — $x = u + 0,186$; по Cl^- — $x = 0,88$; по NH_4^+ — $y = 0,814$; по HCO_3^- — $y = u + 0,12$ и по H_2O — $z = 7,2$. Из этих уравнений находим $u = x - 0,186 = 0,88 - 0,186 = 0,694$.

Следовательно, для получения 1 мол. доли раствора P_1 и 0,694 моль осадка $NaHCO_3$ следует смешать 0,88 моль $NaCl$, 0,814 моль NH_4HCO_3 и 7,2 моль H_2O .

Этот раствор при 15° С является пересыщенным *, так как насыщенный раствор, отвечающий исходной точке *a* (см. рис. 145), содержит около 25 моль воды. На такого раствора будет кристаллизаться NaHCO_3 до тех пор, пока состав раствора не будет отвечать точке P_1 . Соотношение исходных реагентов в рассматриваемом случае составляет

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \frac{0,88}{0,814} = 1,08.$$

Коэффициенты использования для конечного раствора состава P_1

$$\begin{aligned} U_{\text{Na}^+} &= \frac{100 (\text{Cl}^- - \text{Na}^+)}{\text{Cl}^-} = \frac{\text{NaHCO}_3 \text{ осажд } 100}{\text{NaCl}} = \\ &= \frac{100 (0,88 - 0,186)}{0,88} = \frac{0,694}{0,88} 100 = 78,8\%, \\ U_{\text{NH}_4^+} &= \frac{100 (\text{NH}_4^+ - \text{HCO}_3^-)}{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NaHCO}_3 \text{ осажд } 100}{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \\ &= \frac{(0,814 - 0,12) \cdot 100}{0,814} = \frac{0,694 \cdot 100}{0,814} = 85,1\%. \end{aligned}$$

Из рис. 145 и табл. 12 следует, что U_{Na^+} увеличивается при приближении к точке P_1 , где достигает максимального значения, а $U_{\text{NH}_4^+}$ — по направлению к точке P_2 , где также достигает максимума. Теоретически наилучшие результаты достигаются вблизи точки P_1 , где наряду с наибольшим U_{Na^+} относительно велики и $U_{\text{NH}_4^+}$. Следовательно, при 15° С в конце кристаллизации наивысший теоретический выход NaHCO_3 (по NaCl) составляет всего 78,8%.

Равновесие в рассматриваемой системе изменяется с температурой. В таблице приведены значения U_{Na^+} и $U_{\text{NH}_4^+}$, рассчитанные для точек P_1 и P_2 (см. рис. 145) при различных температурах.

Точки	Температура, °С	Коэффициент использования, %	
		U_{Na^+}	$U_{\text{NH}_4^+}$
P_1	0	73,6	88,0
P_1	15	78,8	85,1
P_1	30	83,5	84,2
P_2	0	35,6	95,6
P_2	15	43,4	95,1
P_2	30	50,7	94,2

Таким образом, с повышением температуры U_{Na^+} возрастает, а $U_{\text{NH}_4^+}$ почти не меняется. Наивысший теоретический выход NaHCO_3 достигается при 32° С (точка P_1) и равен 84%. Составу P_1 при 32° С отвечает точка *f* исходного раствора (рис. 145), лежащая на пересечении диагоналей квадрата и отвечающая эквивалентным количествам исходных реагентов NaCl и NH_4HCO_3 .

Практически выход NaHCO_3 всегда меньше теоретического. Это объясняется прежде всего тем, что составы карбонизованных растворов, отвечающие точке P_1 (табл. 12, рис. 145, б), в производственных условиях недостижимы.

* Фактически рассол, поступающий на карбонизацию, не является пересыщенным, так как в производственных условиях невозможно достичь даже насыщения исходного рассола поваренной солью. Кроме того, понижение температуры суспензии (до 20—25) производится только в нижней части карбонизационной колонны в конце кристаллизации NaHCO_3 .

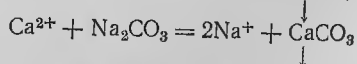
На содовых заводах подвергают карбонизации растворы, не насыщенные NaCl, и карбонизованные растворы содержат не более 270 г/л NaCl и около 90 г/л NH₃ (общее содержание аммиака). Поэтому практический выход NaHCO₃ (по NaCl) составляет обычно 65—75% в зависимости от температуры, содержания NaCl в рассоле, степени насыщения его аммиаком и уголекислотой и других факторов. Повысить U_{Na^+} можно увеличением содержания NaCl и NH₃ в аммонизированном рассоле, повышением концентрации CO₂ в газе, подаваемом на карбонизацию, снижением температуры в конце карбонизации и т. п.

Особенно большое значение имеет температурный режим в карбонизационной колонне. В средней части колонны, где идет формирование кристаллов NaHCO₃, охлаждение не требуется, так как повышение температуры до 40—50° С (за счет экзотермичности реакций) способствует формированию крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов. В нижнюю часть колонны, где идет завершающий этап кристаллизации, необходимо понижать температуру для уменьшения растворимости NaHCO₃ (см. рис. 142, б) и увеличения его выхода в результате дополнительного выделения кристаллов при охлаждении.

Диаграммы растворимости в системе NaCl—NH₄HCO₃—H₂O показывают теоретическую невозможность полного превращения поваренной соли в осадок бикарбоната натрия. В этом заключается один из главных недостатков аммиачно-содового производства.

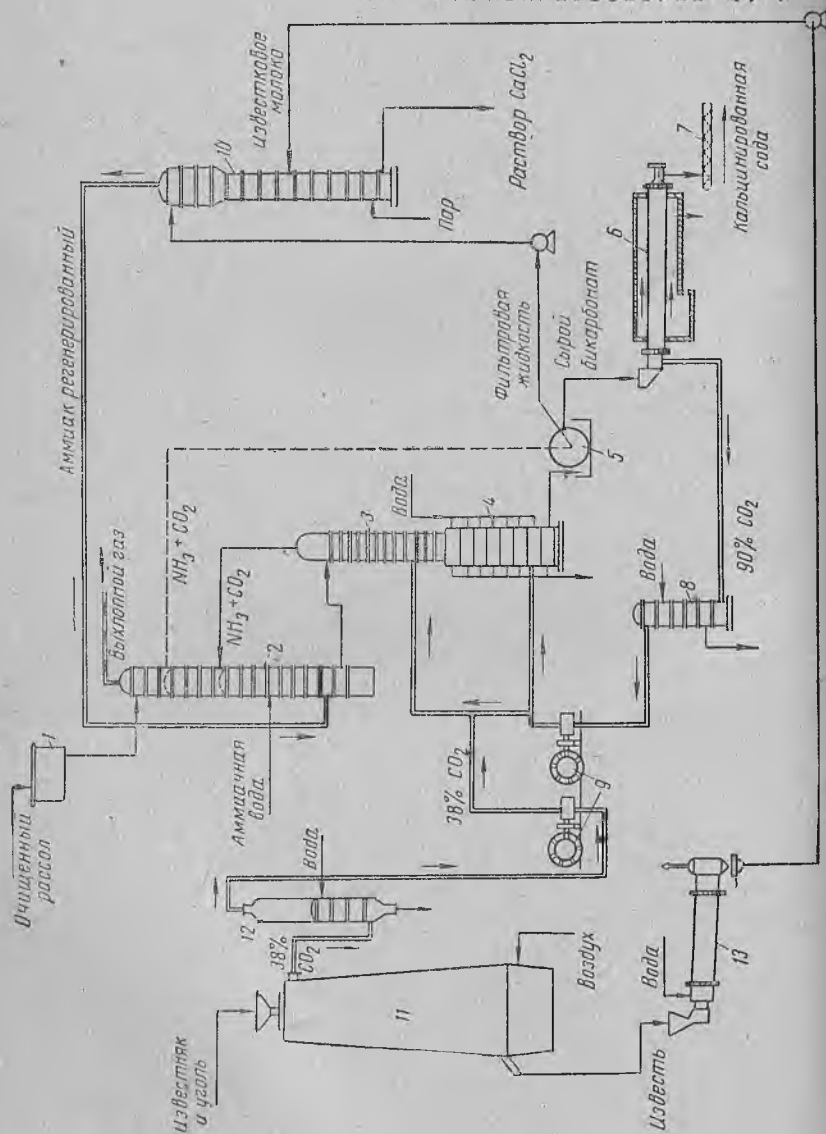
Схема производства соды в упрощенном виде представлена на рис. 145. Производство соды начинается с добычи и очистки раствора поваренной соли (на схеме не показаны). Рассол, получаемый подземным выщелачиванием соляных пластов, или естественный рассол донасыщается в сатураторах каменной солью до концентрации 305—310 г/л NaCl.

Перед использованием в аммиачно-содовом производстве рассол очищают от солей кальция и магния, так как в противном случае эти соли будут выпадать в осадок при аммонизации и карбонизации рассола, забивая аппаратуру и нарушая нормальный ход процессов. Очистка от катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ производится осаждением примесей строго дозированными осадительными реактивами: суспензией соды в очищенном рассоле и известковым молоком (содово-известковый способ). Осаждение примесей происходит, например, согласно реакциям:



Осадки гидроокиси магния и карбоната кальция отделяют в отстойниках-сгустителях непрерывного действия. Очищенный и осветленный рассол из напорных баков (рис. 146), расположенных на верхнем этаже многоэтажного цеха кальцинированной соды, само-

Рис. 146. Схема производства соды по аммиачному способу;



теком поступает в абсорбционные колонны барботажного типа (абсорберы), где происходит насыщение рассола аммиаком и до некоторой степени углекислотой. Для этого используют регенерированный аммиак из дистиллеров, а также отходящие газы различных аппаратов цеха (карбонизационных колонн, абсорберов, фильтров), содержащие остатки аммиака и углекислого газа. Абсорбция ведется последовательно в нескольких абсорберах. После каждой степени абсорбции тепло реакций отводится путем охлаждения раствора при помощи выносных оросительных холодильников (на схеме не показаны).

Для компенсации потерь аммиака в абсорберы вводится аммиачная вода (примерно $2,5 \text{ кг NH}_3$ на 1 т кальцинированной соды).

Из отделения абсорбции аммонизированный рассол подается в отделение карбонизации и распределяется по карбонизационным колоннам. Эти аппараты также представляют собой барботажные колпачковые колонны: в нижней части колонн расположены холодильники, в которых циркулирует холодная вода.

В нижнюю и среднюю части колонны компрессорами подается концентрированный углекислый газ из печей кальцинации соды и слабый печной газ известковых печей.

Бикарбонатная суспензия из колонны самотеком передается в отделение фильтрации. На барабанных вращающихся вакуум-фильтрах от маточного раствора (фильтровой жидкости) отделяется сырой бикарбонат, который транспортерами подается в печи кальцинации (сушилки). Они представляют собой вращающиеся барабанные печи с внешним обогревом топочными газами, полученными сжиганием газообразного или распыленного жидкого или твердого топлива. Топочные газы проходят прямоходом с кальцинируемым бикарбонатом в кольцевом пространстве между огнеупорной футеровкой, в которой заключена печь, и ее стенками. Температура (внутри печи) составляет $140\text{--}170^\circ \text{C}$.

Сырой бикарбонат подается в загрузочную часть печи питателем, а готовая кальцинированная сода удаляется из разгрузочной части при помощи шнеков и транспортерами подается на упаковку.

Газы кальцинации, содержащие водяные пары и около $90\% \text{CO}_2$, в сухом газе удаляются с загрузочного конца печей и после охлаждения и промывки водой в промывателях компрессором подаются на карбонизацию.

Фильтровая жидкость с фильтров поступает в отделение регенерации аммиака. Это отделение состоит из теплообменников, в которых жидкость подогревается за счет тепла газов, выходящих из дистиллеров, в которых происходит разложение связанного аммиака (NH_4Cl). На орошение дистиллеров фильтровая жидкость подается в смеси с известковым молоком, полученным гашением извести в гасителях. В нижнюю часть дистиллеров подается водяной пар, служащий теплоносителем.

Из нижней части дистиллеров отводится раствор хлористого кальция в шламовые бассейны, расположенные за пределами завода. На 1 т кальцинированной соды сбрасывается до 9 м³ раствора CaCl₂.

Газы дистилляции, содержащие аммиак, охлаждаются в ряде теплообменников (на схеме не показаны) и подаются в абсорберы.

Известь для получения известкового молока в гасителе и газ, содержащий 35—40% CO₂, производятся в известково-обжигательных печах. Печной газ очищают от пыли, охлаждают в промывателе и компрессором подают на карбонизацию.

Большинство процессов содового производства основано на массо- и теплообмене при непосредственном взаимодействии жидкостей и газов. Поэтому основная аппаратура содовых заводов однотипна и представляет собой барботажные колонны, составленные из чугунных секций — царг. Царги, служащие низом (базой) и верхом колонн, полые или несут газораспределительные или брызгоотбойные устройства; средние же царги заключают в себе барботажные колпачковые тарелки (пассеты). Абсорберы, теплообменники, промыватели имеют обычно многоколпачковые тарелки для увеличения поверхности тепло- и массообмена. Аппараты, в которых циркулируют суспензии и выделяются осадки, — карбонизационные и дистилляционные колонны имеют одноколпачковые тарелки.

Примерные расходные коэффициенты на 1 т кальцинированной соды: (95% Na₂CO₃)

Очищенный рассол (310 г/л NaCl), м ³	5,0
Аммиачная вода (25% NH ₃), кг	10,0
Известняк (100% CaCO ₃), кг	1100
Пар на производство, дж	5,24 · 10 ⁹
Электроэнергия, кВт-ч	40
Кокс*, кг	90
Мазут*, природный газ*, кг	120
Вода, м ³	75

Основные направления развития аммиачно-содового производства сводятся к интенсификации производственных процессов, снижению расходных коэффициентов, повышению коэффициентов использования сырья, применению отходов производства.

Одним из важных направлений рационализации аммиачно-содового процесса является кооперирование содовых заводов с другими предприятиями, в частности с азотно-туковыми заводами, путем использования для производства соды отбросной двуокиси углерода производства синтетического аммиака (экспанзерный газ). Это мероприятие, помимо значительной интенсификации процесса карбонизации и повышения коэффициента использования натрия, позволило бы использовать в известковых печах дешевые природ-

* В пересчете на условное топливо с теплотворной способностью 29,3 · 10³ кДж/кг.

ные газы в качестве топлива, не опасаясь разбавления печного газа. На отопление природным газом переводятся на ряде заводов печи кальцинации бикарбоната и ферритные печи производства едкого натра.

Основные направления в использовании отходов содового производства — растворов CaCl_2 и мелких фракций мела и известняка, непригодных для обжига в шахтной печи:

1) производство хлористого кальция из отбросной дистиллерной жидкости;

2) производство азотных удобрений (хлористого аммония или других) из фильтровой жидкости;

3) обжиг мелких фракций карбонатного сырья в печах со взвешенным (кипящим) слоем.

Развитие отечественной содовой промышленности идет по линии совершенствования технологических процессов, внедрения новой, более интенсивной аппаратуры, полной механизации трудоемких процессов (в частности, укупорка, хранение и транспорт соды), автоматизации всех стадий аммиачно-содового процесса с переходом к созданию содовых заводов-автоматов. В особенно широком масштабе ведутся работы по комплексной автоматизации содового производства и управлению процессами при помощи электронных вычислительных машин.

Глава XIII

ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

1. ВИДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В технологии силикатов рассматривается искусственное получение различных минералов или их смесей и изделий из них, а также стекол и изделий из них. Материалы и изделия, вырабатываемые силикатной промышленностью, обладают разнообразными ценными техническими свойствами. Свойства большинства силикатов обусловлены особым строением их молекул, основным структурным элементом которых является тетраэдрическая группа SiO_4^{4-} . Для этой структуры характерна высокая прочность связи между ионами Si^{4+} и O^{2-} , благодаря которой большинство силикатов обладают высокой твердостью и тугоплавкостью. Общими для большинства силикатов свойствами являются, кроме того, химическая устойчивость, огнеупорность, а также сравнительная дешевизна вследствие доступности сырья.

Сырье для силикатной промышленности широко распространено в природе в виде залежей, горных пород: глин, мергелей*, известняка, мела, доломита, кварцевого песка, туфа, трепела, кварцита, полевых шпатов, нефелина и т. п. Кроме природных сырьевых материалов, для производства силикатов применяются различные искусственные и синтетические материалы, получаемые в промышленности: сода, бура, сульфат натрия, окислы и соединения различных металлов и т. п. Как сырье для силикатной промышленности могут быть использованы также отходы заводов черной и цветной металлургии и ряда химических заводов: доменный шлак, сланцевая зола, нефелиновый шлак глиноземного производства и т. п.

Большинство сырьевых материалов и вырабатываемых силикатной промышленностью изделий содержат силикаты, алюмосиликаты или другие соли кремниевой кислоты, что и определило название этого раздела общей химической технологии. В настоящее время технология силикатов включает получение многих минералов и изделий, не содержащих кремнезема и его соединений, например, получение высокоогнеупорных окислов (Al_2O_3 ; MgO ; CaO ;

* Мергелями называют осадочные горные породы, переходные от известняков и доломитов к глинам и содержащие 50—80% CaCO_3 и MgCO_3 , 20—50% глинисто-песчаного материала.

ZrO_2 ; BeO) и специальных изделий из них — керметов (керамических материалов, включающих металлы и высокоогнеупорные окислы), магнезиальных, хромомagneзиальных и графитовых огнеупоров, воздушных вяжущих веществ (гипс, известь). Производство этих материалов и изделий условно относят к технологии силикатов из-за сходства применяемых методов производства.

Продукция силикатной промышленности имеет огромное значение для народного хозяйства, причем виды ее изделий чрезвычайно разнообразны. Силикатная промышленность разделяется на ряд самостоятельных отраслей, главными из которых являются производство керамики и огнеупоров, вяжущих веществ, стекла и ситаллов*.

Керамикой называют изделия, изготовленные из керамических масс (смесей различной влажности, как правило, включающих глину) формованием или отливкой с последующей сушкой и обжигом до спекания. В соответствии с главными областями их применения керамические материалы и изделия можно разделить на следующие основные группы:

1. Строительная керамика — изделия, предназначенные главным образом для кладки зданий и сооружений. К этой группе относятся строительный кирпич — обычный и пустотелый, кирпичные блоки, кровельная черепица, дренажные трубы, каменный товар (клинкерный кирпич, керамические плитки для полов, канализационные трубы и т. п.).

2. Облицовочные материалы — изделия, предназначенные для внутренней и наружной отделки зданий: облицовочные кирпичи и плитки, печные изразцы.

3. Огнеупоры — материалы, сохраняющие свои механические свойства при высоких температурах (выше $1000^\circ C$) и предназначенные для постройки различных частей промышленных печей, топок и аппаратов, работающих в условиях высокотемпературного нагрева.

4. Тонкая керамика — группа изделий, главным образом фарфоровых и фаянсовых, применяющихся в различных областях; в быту (хозяйственная посуда, умывальники, раковины, художественно-декоративные изделия), в электротехнике (электротехническая керамика), в лабораторной технике (химическая посуда и аппаратура) и т. п.

5. Специальная керамика — группа изделий со специальными свойствами, которые применяются в радио- и авиапромышленности, приборостроении и т. п.

В технологии керамических изделий различают грубую керамику, в которой относятся строительные материалы и огнеупоры,

* Ситаллы (закристаллизованные стекла) — стеклокристаллические материалы, полученные при введении в расплавленное стекло катализаторов, в результате чего в объеме расплава возникают центры кристаллизации.

изготовленные из грубозернистых керамических масс, обладающие пористым черепком с неоднородной структурой, и тонкую керамику, к которой относятся спекшиеся или мелкопористые изделия с однородной структурой черепка: фарфор, фаянс, специальная керамика.

Сырьем для производства керамики служат: а) пластичные материалы — глины; б) непластичные (отошающие) добавки — кремнеземистые (кварц, песок), измельченный шамот и др. и в) плавни и минерализаторы, т. е. вещества, добавление которых способствует появлению жидкой фазы, — полевой шпат $[(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$, карбонаты ($CaCO_3$, $MgCO_3$) и др.

Вязущими называют порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой (затворении) пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное, камневидное тело. По основному назначению и свойствам вяжущие вещества делятся на три группы: воздушные, способные твердеть и сохранять прочность только на воздухе, гидравлические, способные твердеть и сохранять прочность также и в воде, и кислотоупорные, которые после твердения устойчивы к действию минеральных кислот.

К воздушным вяжущим веществам относятся воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие. Эти материалы применяются для приготовления строительных и штукатурных растворов (известь), строительных и архитектурно-декоративных деталей (гипс, магнезиальные вяжущие).

Гидравлические вяжущие вещества имеют несравненно большее значение, чем воздушные, и применяются для изготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций и деталей надземных, подземных и гидротехнических сооружений из бетона. К гидравлическим вяжущим относятся гидравлическая известь, роман-цемент, портланд-цемент, цементы с различными добавками (пуццолановый цемент, шлакопортланд-цемент, глиноземистый цемент и т. п.).

В строительной практике вяжущие вещества применяются в виде строительных смесей нескольких типов: цементного теста — смеси вяжущего вещества с водой, строительных растворов — смеси вяжущего вещества, воды и мелкого наполнителя (песка) и бетонной смеси — смеси вяжущего вещества, воды, мелкого и крупного наполнителей (песок, гравий, щебень). Отвердевшая бетонная смесь называется бетоном; бетон, армированный сталью, — железобетоном.

Сырьем для производства вяжущих веществ служат природные материалы и некоторые промышленные отходы. Из природных материалов используются гипсовые породы (гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит $CaSO_4$), известковые породы (известняк, мел, доломит), глинистые породы — глины и мергели, кварцевый песок, бокситы. Из промышленных отходов для производства вяжущих материалов

применяют металлургические шлаки, нефелиновый шлам глиноземного производства, шлам производства едкого натра, содержащий CaSO_3 , колчеданный огарок и т. п.

Стеклом называют аморфный изотропный материал, получаемый при переохлаждении расплава неметаллических окислов и бескислородных соединений. К общим свойствам стекол относятся прежде всего их ценные оптические характеристики: прозрачность, однородность оптических показателей в больших кусках, неизменность оптических показателей во времени и возможность изменением химического состава получать стекла с заданными оптическими свойствами. К общим свойствам стекол относятся высокая химическая устойчивость к действию кислот, солевых растворов, высокая твердость, низкая теплопроводность. Недостатками стекла как конструктивного материала являются хрупкость, малая теплопроводность и, следовательно, плохая термическая стойкость.

Стекла классифицируют по их применению и по химическому составу. Примерный состав и виды некоторых бытовых и промышленных стекол приведены в табл. 13.

Таблица 13

Примерный состав некоторых бытовых и промышленных стекол

Виды стекла	Компоненты, входящие в состав стекла, вес, %							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	B_2O_3
Листовое оконное*	70—73	1,5—2	8—10	3—4	14—15	—	—	—
Бутылочное белое*	69—72	3—4	9—10	2—4	15—16	—	—	—
Сортовое посудное	73—75	—	6—10	0—3	15—16	0—3	—	0—1
Хрусталь	55—77	—	—	—	—	10—13	30—35	—
Химически стойкое	68—70	3—5	6—8	1—2	8—10	5—6	—	2—3
Оптическое** (флин- ты)	47—65	—	—	—	—	6	45	—
Светотехническое*** (рассеивающее)	69—73	4—6	4—5	—	11—16	2—6	—	—
Электровакuumное****	69—70	—	5—6	3—4	12—13	4	—	—
Стекланное волокно	48—56	10—18	5—16	0—8	0,5—2	—	—	6—13

Примечание. Отдельные виды стекол включают и другие компоненты
* Fe_2O_3 — до 0,5%; ** As_2O_3 — 0,25%; *** ZnO — до 6%; F — 4—9%; **** BaO — 5%.

Сырьевые материалы для производства стекла должны содержать стеклообразующие окислы, т. е. кислотные, щелочные, щелочноземельные и другие окислы, из которых образуется стекломасса и получают стекла с заданными свойствами. Такими материалами являются кварцевый песок, борная кислота и бура, сода, сульфат натрия или поташ (K_2CO_3), известняк или мел, магнезит, барит (BaSO_4) или витерит (BaCO_3), каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сурик (Pb_3O_4) или свинцовый глет (PbO), углекислый цинк, нефелин

$[(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$, полевые шпаты (алюмосиликаты натрия, калия, кальция), а также стекольный бой и отходы других производств, например доменные шлаки.

В последние годы появились новые конструктивные материалы и изделия, выпускаемые силикатной промышленностью, — ситаллы, строительные детали из литья, химически стойкие материалы, стеклопластики, кремнийорганические полимеры и т. п.

Особенно важен для строительства жилых домов промышленных зданий и других сооружений цемент — самый крупнотоннажный продукт силикатной промышленности.

2. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

В технологии различных силикатных материалов имеется много общего, поскольку физико-химические основы большинства силикатных производств сходны. Технологические схемы производства различных силикатов (керамических изделий, огнеупоров, вяжущих веществ), как правило, складываются из однотипных процессов и операций. К ним относятся как чисто механические операции: дробление, размол, смешение твердых материалов при подготовке сырьевой смеси, так и физико-химические процессы, происходящие при высокотемпературной обработке шихты, с образованием тех или иных минералов или их смесей.

Подготовка сырьевой смеси в производстве силикатов должна обеспечить высокую интенсивность последующих высокотемпературных процессов обжига, спекания или плавления с получением материалов или изделий с заданными составом и свойствами. Для этого производятся тонкое измельчение твердых сырьевых материалов, точный расчет и дозировка их, тщательное перемешивание шихты, ее увлажнение и брикетирование или формование и сушка отформованных изделий, способствующая сохранению однородности шихты, а также формы изделия при обжиге (производство керамики).

Центральной стадией производства всех силикатов является высокотемпературная обработка шихты, при которой происходит синтез минералов и образование стекла (или стекловидной фазы в спекшемся материале). Поэтому для технологии силикатов особо важное значение имеет исследование физико-химических основ процессов, протекающих при нагревании силикатной шихты. В технологии силикатов в качестве кислотных окислов наиболее часто применяются SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , а в качестве основных окислов: Na_2O , K_2O , CaO , MgO и др. При нагревании силикатной шихты, включающей эти окислы (в виде карбонатов, алюмосиликатов, гидроокисей), последовательно происходят следующие элементарные процессы: удаление влаги физической и гидратной, кальцинация (удаление конституционной воды и CO_2), разрыхление кри-

сталлических решеток, их перестройка вследствие полиморфных превращений, диффузия реагентов, образование твердых растворов, спекание, плавление, кристаллизация из расплавов, возгонка и, наконец, образование эвтектик и новых химических соединений, сопровождающее многие из этих процессов.

Реакции в твердой фазе. Одним из этапов минералообразования при нагревании шихты являются процессы, протекающие в твердой фазе.

Процессы получения многих керамических изделий, а также цемента в некоторой мере происходят за счет взаимодействия между твердыми веществами при температурах ниже температуры появления заметных количеств расплава. При нагревании шихты в твердой фазе происходит изменение кристаллических решеток, образование твердых растворов, диффузия и химические реакции. При отсутствии жидкой или газовой фазы диффузия реагентов и химические реакции идут с очень малыми скоростями. Фактически в промышленных условиях реакции в кристаллических смесях происходят при участии жидких и газовых фаз, образовавшихся в небольших количествах в результате диссоциации, возгонки и плавления кристаллов. Плавление часто происходит благодаря присутствию в твердой смеси добавки или примеси плавня (минерализатора), образующего легкоплавкие эвтектики с компонентами смеси.

При дальнейшем нагревании смеси твердых веществ появляются заметные количества жидкой фазы, в результате чего скорости диффузии и химических реакций возрастают. Окончательное формирование минералов заданного состава заканчивается при спекании или расплавлении нагреваемой смеси и охлаждении расплава.

С п е к а н и е является важнейшим процессом, происходящим при нагревании смеси твердых веществ. В технологии силикатов оно служит завершающим этапом обжига керамики, огнеупоров и цемента; в результате спекания окончательно формируется прочный керамический черепок или минералы цементного клинкера.

Различают спекание в твердой фазе и жидкостное спекание с участием жидкой фазы. Сущность спекания в твердой фазе заключается в заполнении свободного пространства внутри зерен (пор) и между зернами веществом. Заполнение происходит в результате повышенной подвижности частиц в кристаллической решетке при высоких температурах. Одновременно происходит рекристаллизация зерен, т. е. рост одних кристаллов за счет других. Скорость твердофазного спекания зависит от величины зерен и степени совершенства кристаллической решетки и увеличивается с повышением степени измельчения и дефектности кристаллов.

Спекание с участием жидкой фазы, наиболее характерное для промышленной практики, является диффузионным процессом и зависит от количества и свойств расплава, заполняющего пространство между зернами. Скорость спекания возрастает с уменьшением вязкости расплава и увеличением его смачивающей способности.

При спекании в результате появления жидких фаз и взаимодействий между компонентами спека или расплава образуются новые химические соединения.

При охлаждении спекшихся материалов могут образоваться прежние или новые кристаллические решетки. Охлаждение расплавов в определенных условиях дает не кристаллическое, а аморфное вещество — стекло. Для многих готовых силикатных материалов или изделий характерно присутствие в них стеклообразной фазы.

Диаграммы состояния и кривые нагревания широко применяются для исследования поведения сложных силикатных систем. При нагревании и охлаждении пользуются кривыми нагревания и диаграммами состояния, которые строят по опытным данным, выражая основное свойство системы — температуру плавления или кристаллизации как функцию состава.

Диаграммы состояния дают наиболее ясное представление о взаимодействиях между компонентами и новыми соединениями, твердыми и жидкими фазами. При помощи диаграмм определяют химический состав отдельных фаз, температуры начала и завершения процессов плавления и кристаллизации, изменение соотношения между жидкими и твердыми фазами. В промышленной практике при помощи диаграмм состояния и кривых нагревания составляют шихту для обжига, спекания или расплавления, определяют температурный режим в различных зонах печи, время выдержки при каждой температуре и т. п.

Кремнезем может существовать в различных формах: в кристаллических в виде α - и β -кварца, α -, β - и γ -тридимита или α - и β -кристобалита * и одной некристаллической — кварцевое стекло. Каждая из этих форм имеет техническое значение и в свою очередь имеет ряд модификаций, устойчивых в определенных температурных пределах. При изменении температуры происходят полиморфные превращения форм и модификаций кремнезема, которые определяют ход высокотемпературной обработки силикатной шихты и свойства получаемых изделий.

Превращения модификаций кремнезема можно проследить по диаграмме состояния (рис. 147), которая показывает устойчивость модификаций кремнезема в зависимости от температуры. Устойчивость модификации определяется по упругости пара, которая для наиболее устойчивой модификации при заданной температуре минимальна. Каждая кривая диаграммы отвечает одной из четырех форм кремнезема. Пунктирные кривые соответствуют неустойчивому состоянию данной модификации, а сплошные — стабильному.

Из диаграммы (см. рис. 147) видно, что наиболее распространенная в природе форма кремнезема — кварц — устойчива до 870°C ,

* Стабильная форма при наиболее высоких температурах обозначается α , следующая форма, возникающая по мере охлаждения, обозначается β и т. п.

где эта кривая пересекается с кривой тридимита. При 573° β -кварц переходит в α -кварц, который после 870° С становится неустойчивой модификацией вплоть до 1600° С, т. е. до расплавления. Перехода α -кварца непосредственно в тридимит без специальных добавок практически не происходит. В равновесных условиях α -кварц претерпевает ряд сложных превращений, частично переходя при 1200 — 1470° С в кристобалит (через метастабильную фазу α -кристобалита, называемую метакристобалитом).

Остальные формы кремнезема ниже 870° С неустойчивы. Наиболее важная для практики модификация α -тридимит (т. пл. 1670° С) устойчива в интервале 870 — 1470° С, после чего медленно переходит

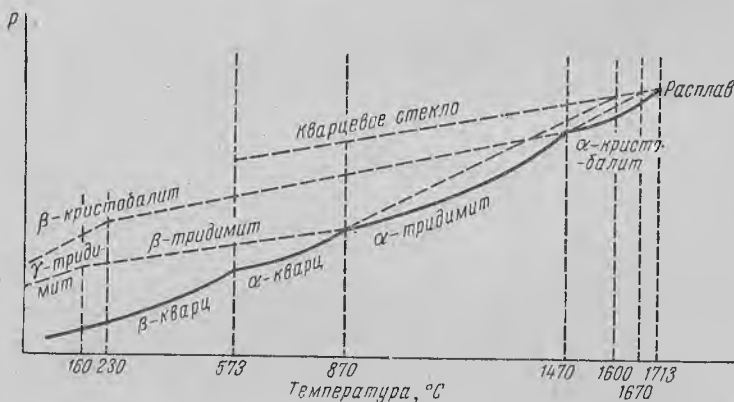


Рис. 147. Диаграмма состояния системы SiO_2 в координатах температура — упругость паров

в α -кристобалит, обладающий максимальной точкой плавления (1713° С). Кристобалит устойчив лишь выше 1470° С в модификации α -кристобалита.

Метастабильная модификация β -кристобалит может существовать при обычных условиях и встречается в природе, но при нагреве выше 180° С быстро переходит в α -модификацию.

Различные формы кремнезема при нагревании до 1700 — 1800° С переходят в расплав. При переохлаждении расплава ниже температуры плавления кристобалита образуется наименее устойчивая аморфная форма кремнезема с наивысшей упругостью пара — кварцевое (кремнеземистое) стекло.

В равновесных условиях взаимные переходы кварца, тридимита и кристобалита происходят медленно и на практике для этого требуются добавки минерализаторов, образующих легкоплавкие эвтектики с SiO_2 .

Взаимные превращения модификаций кремнезема при термической обработке связаны с изменением его свойств, в частности плотности.

Для практики при изготовлении материалов и изделий, содержащих много кремнезема (динасовые и алюмосиликатные огнеупоры, кварцевое стекло), важны изменения объема, происходящие при переходе одних модификаций SiO_2 в другие; значительные изменения объема при термической обработке изделий могут привести к их растрескиванию и порче. С этой точки зрения наиболее выгодной структурой является тридимитная, так как для нее характерно минимальное объемное расширение при переходе одной модификации в другую по сравнению с кварцем и кристобалитом.

Для получения тридимита в динасовых и шамотных огнеупорных изделиях при их изготовлении используют добавки — минерализаторы, образующие с кварцем жидкую фазу и резко ускоряющие медленный процесс перехода кварца в устойчивую тридимитную модификацию. Присутствие в материале жидкой фазы со своей стороны тормозит разрушающее действие расширения и сжатия кристаллов. Перерождение кварца в тридимит в присутствии применяемых в промышленности минерализаторов (CaO , FeO , MgO) происходит в интервале $1200\text{—}1470^\circ\text{C}$. Для этого при обжиге динасовых изделий подъем температуры производят медленно, особенно в интервале $1350\text{—}1450^\circ\text{C}$ (конечная температура обжига), где скорость нагрева не превышает $3\text{—}5$ град/ч. В этом температурном интервале при длительном нагреве образуется основная масса тридимита, в то время как быстрое нагревание способствует более легко идущему образованию кристобалита.

Глинозем существует в нескольких кристаллических модификациях, из которых устойчивыми являются две: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или корунд, обладающий высокой твердостью и химической стойкостью, и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, гигроскопичный и растворимый в кислотах и щелочах. При нагревании выше 950°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глинозем входит в состав шихты для производства керамических изделий, огнеупоров, вяжущих веществ, главным образом в виде алюмосиликатов, содержащихся в глинах или мергелях.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, диаграмма состояния которой приведена на рис. 148, имеет большое значение для технологии керамики и огнеупоров.

Из диаграммы видно, что в этой системе в твердой фазе образуется одно химическое соединение — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и две эвтектики. Муллит обладает высокой огнеупорностью (температура плавления 1910°C) и химической устойчивостью к действию кислот и расплавленных шлаков.

Диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ имеет особое значение для технологии алюмосиликатных огнеупоров. Она отражает изменение основного состава и свойств при изготовлении полукислых ($70\text{—}80\%$ SiO_2 и $20\text{—}30\%$ Al_2O_3), шамотных ($53\text{—}65\%$ SiO_2 и $30\text{—}45\%$ Al_2O_3) и высокоглиноземистых (свыше 45% Al_2O_3) огнеупоров, а также ориентирует в выборе исходных материалов (огнеупорных глин и каолинов) и добавок.

В алюмосиликатных огнеупорах основной твердой фазой, устойчивой при высоких температурах (свыше 1585°C), является муллит — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (71,8% Al_2O_3 и 28,2% SiO_2). Наличие муллита обуславливает огнеупорность изделий и их высокую химическую устойчивость.

Образование муллита происходит при обжиге изделий, начиная с 1000°C , причем максимальное количество муллита образуется при 1600°C , а при наличии примесей (плавней) в исходной глине — при 1400°C . Фактический выход муллита всегда меньше равновесного и зависит в основном от состава исходных материалов и от того,

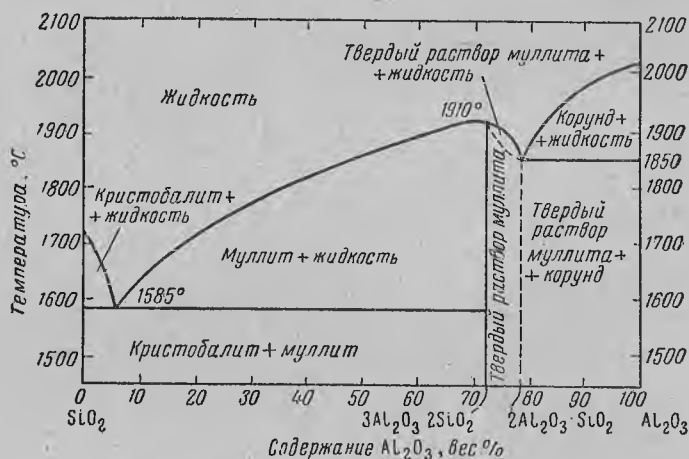


Рис. 148. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 — SiO_2

несколько содержание Al_2O_3 в последнем близко к стехиометрическому (71,8%). Согласно диаграмме выше 1585°C в материале, кроме муллита, присутствует жидкая фаза (расплав), за счет которой происходит спекание огнеупорных материалов (и других керамических изделий) и в изделии образуется стекловидная фаза. В состав жидкой фазы входят в основном кремнезем и примеси — плавни. Количество расплава в равновесных условиях можно определить по диаграмме по соотношению твердой и жидкой фаз, пользуясь правилом рычага. Фактически в присутствии примесей — плавней, имеющихся в исходном материале — глине (Fe_2O_3 , CaO и т. д.), появление расплава и спекание керамических изделий происходит при более низких температурах. Данными закономерностями определяется температурный режим обжига огнеупоров и другой керамики. Например, для шамотных изделий конечная температура обжига составляет 1350 — 1400°C , тогда как в равновесных условиях (см. рис. 148) для образования муллита и появления расплава потребовался бы подъем температуры выше 1600°C .

Для возникновения в шамоте тридимитной структуры кремнезема требуется еще более медленный подъем температуры при обжиге и более длительная выдержка при конечной температуре обжига, чем в случае динаса.

В состав шихты для производства силикатов почти всегда входят карбонаты кальция, магния или натрия. При нагревании карбонаты диссоциируют, образуя соответствующие окислы (CaO , MgO , Na_2O). Эти основные окислы при высоких температурах легко вступают в химические соединения с кислотными и амфотерными компонентами силикатной шихты — кремнеземом, глиноземом и окисью железа.

Для технологии силикатов важную роль играет система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Различные соединения, образующиеся в этой системе, являются важнейшими продуктами силикатной промышленности (рис. 149).

Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, приведенная на рис. 150, показывает состав химических соединений и эвтектик, образующихся при различных условиях в этой сложной системе.

В технологии стекла большую роль играют процессы, протекающие в силикатном спеке и расплаве при варке стекла. Изучение этих процессов проводилось при помощи термического анализа реакций между компонентами силикатной шихты (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2) при нагревании. Кривые нагревания (охлаждения) смесей изображаются или в координатах температура — время, или температура — разность температур образца и эталона. Во втором случае (дифференциальный метод термического анализа) образец и эталонное вещество, не имеющее фазовых превращений, нагревают (охлаждают) в одинаковых условиях. При помощи автоматического прибора записывают разность температур между ними Δt как функцию от температуры образца или времени нагревания. График полученной зависимости называют термограммой. По кривой дифференциальной записи $\Delta t - t$ определяют момент фазового превращения. Эндотермические и экзотермические эффекты на кривых нагревания (в координатах температура — время, разность температур — температура и т. п.) позволяют судить о реакциях,

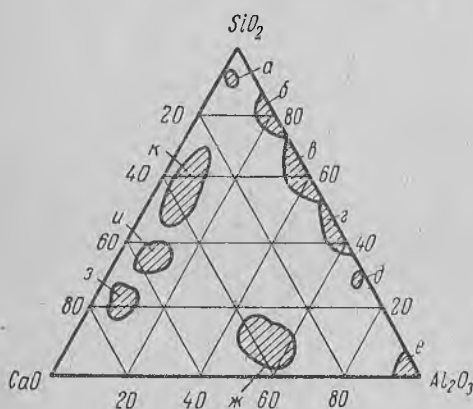
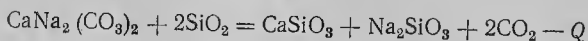


Рис. 149. Состав важнейших силикатных материалов на основе CaO , Al_2O_3 , SiO_2 :

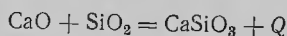
а — динас; *б* — полукислые огнеупоры; *в* — шамот; *г* — высокоглиноземистые огнеупоры; *д* — муллит; *е* — корунд; *ж* — глиноземистые цементы; *з* — портланд-цемент; *и* — основные шлаки; *к* — кислые металлургические шлаки

ликатном спеке и расплаве при варке стекла. Изучение этих процессов проводилось при помощи термического анализа реакций между компонентами силикатной шихты (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2) при нагревании. Кривые нагревания (охлаждения) смесей изображаются или в координатах температура — время, или температура — разность температур образца и эталона. Во втором случае (дифференциальный метод термического анализа) образец и эталонное вещество, не имеющее фазовых превращений, нагревают (охлаждают) в одинаковых условиях. При помощи автоматического прибора записывают разность температур между ними Δt как функцию от температуры образца или времени нагревания. График полученной зависимости называют термограммой. По кривой дифференциальной записи $\Delta t - t$ определяют момент фазового превращения. Эндотермические и экзотермические эффекты на кривых нагревания (в координатах температура — время, разность температур — температура и т. п.) позволяют судить о реакциях,

образованием двойной соли $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ и выделением углекислоты по реакции



Эндотермический эффект при 855°C отвечает плавлению соды, а при 915°C — диссоциации известняка. Экзотермический эффект в интервале температур $1010\text{—}1150^\circ\text{C}$ является отражением экзотермической реакции



Стеклообразная фаза получается при полном или частичном расплавлении силикатной шихты и охлаждении расплава. Присутствие

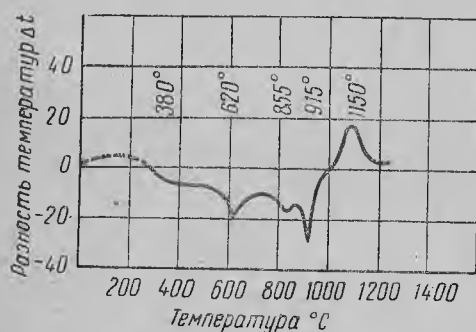


Рис. 151. Термограмма смеси $\text{CaCO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—SiO}_2$

в готовых изделиях (керамика) обеспечивает высокую прочность, связывая отдельные минералы в прочный монолит. В производстве стекла, глазури, эмалей получение вещества в стеклообразном состоянии является целью технологического процесса.

Стеклами называют аморфные тела, получаемые при переохлаждении неметаллического расплава, сохранившие структуру жид-

кости и приобретающие механические свойства твердых тел в результате постепенного нарастания вязкости; переход из жидкого (расплавленного) состояния в стеклообразное обратим.

Свойство силикатных расплавов образовывать стекла при охлаждении связано с наличием основного структурного элемента силикатов — тетраэдрической группы SiO_4^{4-} , способной образовывать трехмерные пространственные сетки.

Способностью переходить в стеклообразное состояние при определенных условиях обладают не только силикаты, но также и борный ангидрид, фосфаты, сера. Стеклообразное состояние, занимающее промежуточное положение между твердым и жидким, имеет ряд характерных особенностей:

1. В отличие от кристаллических систем стекла изотропны, т. е. их свойства одинаковы во всех направлениях.

2. Важной особенностью стекол является четко выраженная зависимость свойств от состава. Некоторые свойства стекол (теплоемкость, теплопроводность, плотность) подчиняются правилу аддитивности, т. е. могут быть рассчитаны как сумма свойств веществ, входящих в состав стекла. Влияние каждого из составляющих окис-

лов на свойства стекол точно определено. Так, например, кремнезем повышает химическую и термическую устойчивость стекла, его прочность, но уменьшает коэффициент расширения; борный ангидрид увеличивает показатель преломления и химическую устойчивость стекла и уменьшает его способность к кристаллизации и т. п.

3. Стекла обладают более высоким запасом внутренней энергии, чем кристаллические вещества того же состава, и поэтому являются менее устойчивыми системами. Поэтому кристаллизация стекол сопровождается выделением тепла.

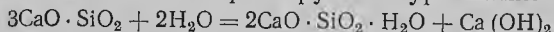
4. Стеклообразному состоянию свойственна способность к непрерывному переходу из расплавленного состояния в твердое и наоборот, причем процесс твердения не сопровождается появлением новой фазы. Обратимый переход из жидкого состояния в твердое сопровождается непрерывной изменяемостью физико-химических свойств.

Коллоидно-химические процессы имеют большое значение в технологии силикатов. При формировании керамических и огнеупорных изделий, обогащении глин, переработке сырьевых шламов в производстве цемента обрабатываемый материал находится в виде глинистых суспензий различной концентрации.

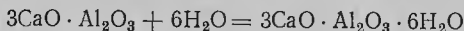
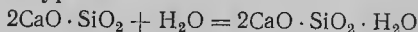
Эти суспензии являются коллоидными системами, и их технологические свойства регулируются коллоидно-химическими методами. Коллоидно-химические явления лежат в основе важных для практики процессов схватывания и твердения вяжущих веществ.

Чтобы применять цементы в строительной практике и в промышленности, необходимо знать поведение отдельных компонентов цемента при затворении его водой. Вяжущие свойства цементов основаны на способности силикатов и алюминатов кальция присоединять воду с последующим образованием высокопрочных кристаллов.

Трехкальциевый силикат реагирует по уравнению



Двухкальциевый силикат и трехкальциевый алюминат гидратируются согласно уравнениям:



Механизм схватывания и затвердевания цементов при затворении водой можно представить следующим образом. В первый период происходит растворение в воде растворимых соединений и образование насыщенных растворов. Во второй период происходит образование в коллоидном, студнеобразном состоянии малорастворимых гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция (по реакциям, приведенным выше), а также гидроокисей кальция. В этот период масса обладает пластичностью и легко формуются.

В третьем периоде в студнеобразной массе идет процесс кристаллизации, причем различные коллоидные новообразования кристаллизуются с разной скоростью. В первую очередь кристаллизуются

гидроокись кальция и гидроалюминаты кальция. В результате образования кристаллов, пронизывающих тестообразную массу, она становится твердой, но еще не приобретает прочности. Этот период называется схватыванием цемента.

Последующий период твердения характеризуется уплотнением массовой кристаллизацией студней, состоящих из гидросиликатов кальция, высыханием массы и упрочнением ее за счет срастания и переплетения кристаллов. Основное значение в нарастании механической прочности цементов имеет кристаллизация наиболее быстро твердеющего минерала — трехкальциевого силиката, и скорость нарастания прочности цементного камня зависит от содержания этого компонента в клинкере.

3. ПРОИЗВОДСТВО ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

Портланд-цемент занимает первое место среди всех вяжущих веществ по масштабам производства и потребления (в среднем около 50% общего выпуска цемента).

Портланд-цемент изготавливается из сравнительно доступного и дешевого сырья; изделия из него обладают высокой механической прочностью, полной воздухоустойчивостью, высокой морозостойкостью, быстро твердеют как на воздухе, так и под водой.

Портланд-цемент представляет собой смеси минералов — трехкальциевого силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, трехкальциевого алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, трехкальциевого алюмоферрита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, свободных окисей кальция CaO и магния MgO .

Технологическая схема и оборудование производства портланд-цемента являются типичными для технологии большинства вяжущих материалов. Портланд-цемент получают обжигом до спекания (максимальная температура обжига $1400\text{—}1450^\circ\text{C}$) точно дозированной смеси глины и карбоната кальция с последующим тонким измельчением полученной спекшейся массы, называемой клинкером.

Соотношение основных минералов, составляющих портланд-цементный клинкер, колеблется в следующих пределах (вес. %): $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 42—60; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 15—35; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 5—14; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 10—16.

В заводской практике при расчете шихты исходят из заданных процентных соотношений главных окислов в клинкере. Эти соотношения называются модулями — силикатным модулем n и глиноземным модулем p .

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (\text{XIII}, 1)$$

$$p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (\text{XIII}, 2)$$

$$\text{KH} = \frac{(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}}) - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)}{2,8(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{своб}})}. \quad (\text{XIII}, 3)$$

Главной характеристикой минералогического состава клинкера портланд-цемента является коэффициент насыщения $KН$ кремнезема известью, выражающий отношение количества извести, оставшейся в клинкере после образования $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaSO_4$, к количеству извести, необходимому для связывания кремнезема в виде $3CaO \cdot SiO_2$.

Пользуясь заданными величинами модулей и $KН$, а также данными химического анализа сырьевых материалов — известняка и глины, рассчитывают их весовое соотношение в шихте. Для портланд-цемента величина коэффициента насыщения находится в пределах 0,8—0,95. Чем меньше $KН$, тем больше содержание в клинкере $2CaO \cdot SiO_2$ и тем ниже активность цемента.

Производство портланд-цемента складывается из двух самостоятельных процессов: а) производство полуфабриката — клинкера, включающее подготовку сырьевой смеси и ее обжиг, и б) помол клинкера с добавками, складирование и упаковка портланд-цемента.

Существуют два способа подготовки сырьевой смеси — мокрый и сухой; в соответствии с этим различают мокрый и сухой способы производства портланд-цемента.

Мокрый способ отличается подготовкой сырых материалов в присутствии воды, а по сухому способу материалы размалывают и перемешивают в сухом виде. В настоящее время мокрый способ наиболее распространен в СССР и за рубежом.

Схема производства портланд-цемента по мокрому способу приведена на рис. 152.

Известняк дробят в дробилках, дробленый известняк подается в трубные мельницы, где происходит совместное тонкое измельчение известняка и глины, подаваемой в виде жидкой массы из глиноболтушек. Из мельниц сырьевой шлам подается в железобетонные резервуары с мешалками или с пневматическим перемешиванием смеси, называемые шламбассейнами. В шламовых бассейнах производится хранение и корректировка сырьевой смеси, т. е. смешивание шламов разного химического состава для получения требуемого соотношения компонентов.

Обжиг сырьевой смеси производят в барабанных вращающихся печах (см. главу VII, рис. 66). Печь отопляется угольной пылью, газообразным топливом или мазутом, причем топливо сжигается внутри печи. Сырьевой шлам, подаваемый в печь из горизонтального шламбассейна, движется противотоком горячим топочным газам. При этом последовательно происходят испарение воды, дегидратация минералов, диссоциация известняка и химические реакции между образующимся основным окислом CaO и составляющими глиняного компонента SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В зоне спекания при $1450^\circ C$ происходит окончательное формирование цементного клинкера. Полученный клинкер охлаждается холодным воздухом в вращающихся холодильниках — до $50-60^\circ C$. В этих холодильниках расположенных под печами, зерна клинкера равномерно

распределяются на колосниковой решетке, под которую подается воздух, направляемый далее в печь для горения топлива. Из холодильников клинкер подается на склад 8, где он вылеживается некоторое время для гашения (гидратации) свободной извести и связывания ее гидравлическими добавками. Вылежавшийся клинкер совместно с гидравлическими или инертными добавками и добавкой гипса, регулирующей сроки схватывания, размалывают в шаровых цементных мельницах. Цемент хранится в железобетонных сило-

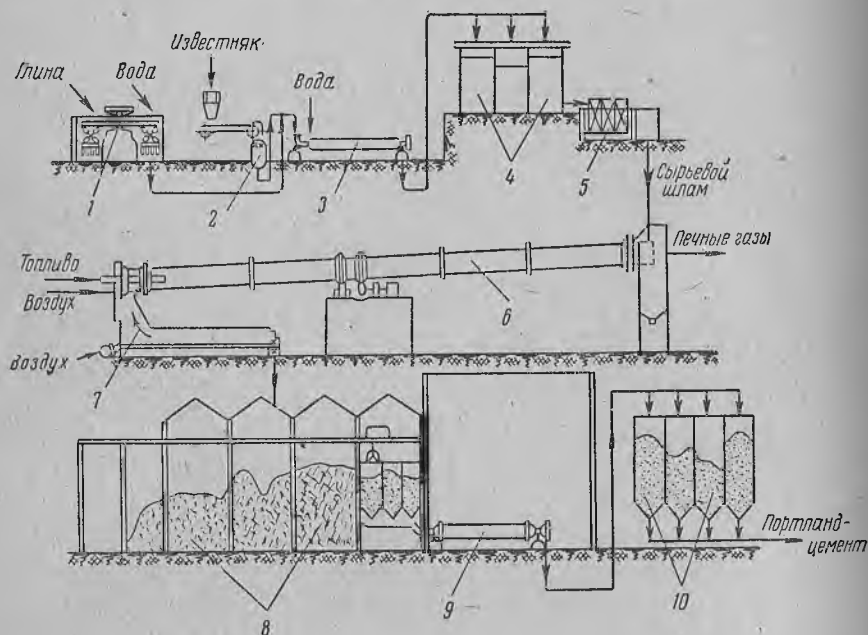


Рис. 152. Схема производства портланд-цемента мокрым способом:

1 — глиноболтушка; 2 — молотковая дробилка; 3 — сырьевая мельница; 4 — коррективные шлам-бассейны; 5 — горизонтальные шлам-бассейны; 6 — барабанная вращающаяся печь; 7 — колосниковый холодильник; 8 — склад; 9 — цементная мельница; 10 — цементные силосы

сах, снабженных аэрирующими днищами, через которые в период разгрузки силоса нагнетается воздух, разрыхляющий цемент. Отправку цемента потребителю производят навалом в авто- или железнодорожных цементовозах или в бумажных многослойных мешках.

Для придания цементам тех или иных свойств и для их удешевления применяют различные добавки к вяжущим, гидравлические, содержащие активный кремнезем, повышающие водостойкость цементов и способствующие их твердению под водой; пластифицирующие поверхностно-активные вещества, повышающие эластичность и связность цементного теста; инертные наполнители (песок, извест-

няк, доломит), кислотостойкие (андезит, бештаунит, гранит), регулирующие сроки схватывания (гипс), и т. п.

Особенно важны гидравлические добавки аморфного кремнезема, действие которых основано на связывании свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидросиликаты кальция, а также на значительном увеличении плотности бетона. В результате возрастает водостойкость бетона и уменьшается его коррозия углекислотой, растворенной в воде.

Пуццолановый портланд-цемент и шлакопортланд-цемент. Для экономии портланд-цемента — высокоценного и универсального вяжущего вещества — выпускают смешанные цементы, которые могут применяться с некоторыми ограничениями.

Пуццолановые цементы представляют собой тонкоразмолотую смесь портланд-цементного клинкера с гидравлическими добавками, вводимыми в количестве 20—50%. В качестве гидравлических добавок применяют пористые вулканические породы: пуццоланы, осадочные породы, состоящие главным образом из аморфного кремнезема (диатомит, трепел), промышленные кремнеземистые отходы (сиштоф). Пуццолановые цементы применяются в качестве специальных вяжущих материалов для строительства подводных и подземных сооружений, но вследствие высокого содержания кремнезема не могут быть использованы в условиях больших колебаний температур. Твердение пуццолановых цементов происходит медленно.

Шлакопортланд-цементы представляют собой смесь портланд-цементного клинкера и тонкоразмолотого металлургического шлака, чаще всего доменного. Шлакопортланд-цемент обладает высокой водостойкостью и применяется в бетонных и железобетонных конструкциях, не подвергающихся значительным колебаниям температуры и влажности.

Частичная замена цементного клинкера отходами — шлаками, уже прошедшими термическую обработку в металлургической печи, значительно снижает стоимость цемента и весьма выгодна экономически.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимическими называются производства, в которых химические процессы протекают под действием постоянного электрического тока.

В промышленности широкое распространение получил электролиз водных растворов и расплавов.

Электрохимические методы производства в ряде случаев имеют преимущества перед химическими: упрощается технологический процесс, более полно используется сырье и энергия, одновременно может производиться несколько ценных продуктов, продукты получают высокой степени чистоты, недостижимой при химических способах производства. Благодаря указанным достоинствам электрохимические методы охватывают многочисленные и разнообразные производства, важнейшими из которых являются получение хлора, щелочей, водорода, кислорода, неорганических окислителей (перманганатов, персульфатов, перекиси водорода и др.), получение и рафинирование металлов (алюминия, магния, цинка, натрия, меди и др.), декоративные и защитные (от коррозии) покрытия металлов.

К недостаткам электрохимических производств относится высокий расход энергии; в себестоимости продуктов расходы на электроэнергию составляют значительную долю. Вопросы рационального использования электрической энергии в данном случае имеют первостепенное значение.

Критериями рационального использования электрической энергии при электролизе являются выход по току и коэффициент использования энергии.

В ы х о д п о т о к у η — отношение количества вещества G_{Φ} , полученного практически при электролизе в результате затраты определенного количества электричества к количеству вещества G_T , которое должно было бы выделиться в соответствии с законами Фарадея. Выход по току выражается обычно в процентах:

$$\eta = \frac{G_{\Phi}}{G_T} 100. \quad (\text{XIV}, 1)$$

Теоретическое количество полученного вещества G_T (кг) определяется по формуле

$$G_T = \frac{I \tau E}{1000}, \quad (\text{XIV}, 2)$$

где I — сила тока, a ; τ — продолжительность электролиза, $ч$; E — электрохимический эквивалент — количество вещества, выделяющегося на электроде при прохождении 1 $a\cdot ч$ (для хлора 1,323, едкого натра 1,492, водорода 0,0376).

Пример. В течение 24 $ч$ в ванне для электролиза раствора поваренной соли при силе тока 15 500 a было получено 4200 г электролитического щелока, содержащего 125 г/л NaOH.

По уравнению (XIV, 2) теоретически должно было бы получиться следующее количество едкого натра:

$$G_{\tau} = \frac{15500 \cdot 24 \cdot 1,492}{1000} = 555 \text{ кг.}$$

Фактически было получено едкого натра

$$G_{\phi} = \frac{125 \cdot 4200}{1000} = 525 \text{ кг.}$$

Следовательно, выход по току равен

$$\eta = \frac{G_{\phi}}{G_{\tau}} 100 = \frac{525}{555} 100 = 94,6\%.$$

При промышленном электролизе выход по току всегда меньше 100%, что вызывается протеканием побочных химических и электрохимических процессов. Для увеличения выхода по току необходимо предусмотреть меры, способствующие уменьшению роли этих процессов.

Коэффициент использования энергии μ выражается отношением теоретически необходимого для выделения единицы продукта количества энергии W_{τ} к действительно затраченной $W_{\text{пр}}$. В процентах он равен

$$\mu = \frac{W_{\tau}}{W_{\text{пр}}} 100. \quad (\text{XIV}, 3)$$

Теоретический расход энергии $квт\cdot ч$ на единицу получаемой продукции определяется по уравнению

$$W_{\tau} = \frac{v_{\tau} I \tau}{G_{\tau}}, \quad (\text{XIV}, 4)$$

где v_{τ} — теоретическое напряжение разложения, $в$.

Практический расход энергии зависит от напряжения, приложенного к электролизеру $v_{\text{пр}}$,

$$W_{\text{пр}} = \frac{v_{\text{пр}} I \tau}{G_{\phi}} 100. \quad (\text{XIV}, 5)$$

Таким образом, после подстановки значений W_{τ} из уравнения (XIV, 4) и $W_{\text{пр}}$ из уравнения (XIV, 5) в уравнение (XIV, 3) получаем

$$\mu = \frac{v_{\tau}}{v_{\text{пр}}} \eta \% \quad (\text{XIV}, 6)$$

Из уравнения (XIV,6) следует, что коэффициент использования энергии будет тем больше, чем выше выход по току и чем ниже напряжение на ванне.

Теоретически электролиз должен начаться тогда, когда приложенное к ванне напряжение превысит хотя бы на бесконечно малую величину теоретическое напряжение разложения, равное алгебраической разности равновесных потенциалов анодной φ_{ap} и катодной $\varphi_{кр}$ реакций при данных условиях, т. е.

$$v_T = \varphi_{ap} - \varphi_{кр}. \quad (XIV,7)$$

Равновесные электродные потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln C, \quad (XIV,8)$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал, в; R — газовая постоянная, л-атм/г-моль · град; T — температура, ° K; z — число зарядов иона; F — число Фарадея, 96 000 к; C — концентрация, г-экв/л.

Практически к ванне прикладывается напряжение $v_{пр}$, состоящее из теоретического напряжения v_T , и напряжений, которые затрачиваются на преодоление концентрационной поляризации $\varphi_{кон}$ анодного φ_a и катодного φ_k перенапряжений *, а также на преодоление омических сопротивлений электролита, электродов, контактов, диафрагмы (если она имеется) ΣIR :

$$v_{пр} = (\varphi_{ap} - \varphi_{кр}) + \varphi_{кон} + (\varphi_a - \varphi_k) + \Sigma IR, \quad (XIV,9)$$

где R — сопротивление, ом.

Уравнение (XIV,9) представляет собой так называемый баланс напряжения.

В промышленных электролизерах, несмотря на принимаемые меры, величина действительного напряжения $v_{пр}$ значительно выше теоретического. Ниже приведен баланс напряжения на ванне с железным катодом и графитовыми анодами для электролиза растворов хлористого натрия.

Потенциал анода φ_{ap} , в	1,320
Потенциал катода $\varphi_{кр}$, в	0,820
Перенапряжение выделения хлора φ_a , в	0,192
Перенапряжение выделения водорода φ_k , в	0,210
Омические потери ΣIR , в	1,051

При выходе по току, равном 96%, коэффициент использования энергии оказывается равным

$$\mu = \frac{1,320 + 0,820}{3,593} 96 = 57,2\%.$$

* Перенапряжением называется разность между потенциалом выделения иона на электроде при данных условиях и равновесным потенциалом в тех же условиях. Перенапряжение обусловлено замедленностью одной или нескольких промежуточных стадий, через которые проходит разряд некоторых ионов на электродах. Таким образом, чем выше эта разность, т. е. чем выше перенапряжение, тем практически выше электродные потенциалы.

Еще меньшая степень использования энергии при электролизе расплавов. Так, при получении алюминия из Al_2O_3 , растворенного в криолите (Na_3AlF_6), напряжение на ванне равно $u_{\text{пр}} = 4,4$ в, в то время как напряжение разложения составляет $u_r = 1,1$ в. При выходе по току около 85% коэффициент использования энергии будет

$$\mu = \frac{1,1}{4,4} 85 = 20,3\%.$$

В данном случае потери энергии, главным образом, обусловлены большими омическими сопротивлениями электролита, шин, контактов и т. п.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА И ЕДКОГО НАТРА

Технический электролиз водных растворов может осуществляться без выделения металлов или с их выделением на катоде.

Среди электрохимических процессов разложения водных растворов без выделения металлов наибольшее распространение получил электролиз водных растворов хлористого натрия.

Электролиз водных растворов хлористого натрия. При электролизе водных растворов хлористого натрия получают хлор, водород и едкий натр (каустическая сода).

Х л о р — при атмосферном давлении и обычной температуре газ желто-зеленого цвета с удушливым запахом. При нормальных условиях плотность хлора $3,21 \text{ кг/м}^3$. При атмосферном давлении температура кипения хлора $-33,6^\circ \text{C}$, температура замерзания -102°C . Хлор растворяется в воде, органических растворителях и обладает высокой химической активностью.

Электрохимический метод производства хлора и щелочей начал эксплуатироваться с конца прошлого столетия, главным образом для получения щелочей. Хлор в то время являлся побочным продуктом, применявшимся почти исключительно для получения хлорной извести, необходимой для отбелики бумаги и тканей.

В дальнейшем большое потребление хлор нашел прежде всего в химической промышленности для производства различных органических хлорпроизводных, идущих для получения пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, растворителей, инсектицидов и т. п. В настоящее время более 60% мирового производства хлора используется для органического синтеза. Помимо этого, в химической промышленности хлор используют для производства соляной кислоты, гипохлоритов натрия и кальция, хлоратов и других продуктов. Значительные количества хлора идут в металлургию для хлорирования при переработке полиметаллических руд, извлечения золота из руд, а также его используют в нефтепе-

рерабатывающей промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине и санитарии, для обезвреживания питьевой и сточных вод, в пиротехнике и ряде других областей народного хозяйства.

В результате развития сфер использования хлора, главным образом благодаря успехам органического синтеза, мировое производство хлора составляет около 11 млн. т.

Сырьем для производства хлора и щелочи служат, главным образом, растворы поваренной соли, получаемые растворением твердой соли, или же природные рассолы. Растворы поваренной соли независимо от пути их получения содержат примеси солей кальция и магния и до того, как они передаются в цеха электролиза, подвергаются очистке от этих солей. Очистка необходима потому, что в процессе электролиза могут образовываться плохо растворимые гидроксиды кальция и магния, которые нарушают нормальный ход электролиза.

Очистка рассолов производится раствором соды и известковым молоком (см. стр. 46). Помимо химической очистки, растворы освобождаются от механических примесей отстаиванием и фильтрацией.

Электролиз растворов поваренной соли производится в ваннах с твердым железным (стальным) катодом и с диафрагмами и в ваннах с жидким ртутным катодом. В любом случае промышленные электролизеры, применяемые для оборудования современных крупных хлорных цехов, должны иметь высокую производительность, простую конструкцию, быть компактными, работать надежно и устойчиво.

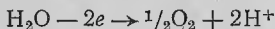
Электролиз растворов хлористого натрия в ваннах со стальным катодом и графитовым анодом дает возможность получать едкий натр, хлор и водород в одном аппарате (электролизере). При прохождении постоянного электрического тока через водный раствор хлористого натрия можно ожидать выделения хлора:



а также кислорода:



или



Нормальный электродный потенциал разряда OH^- -ионов составляет +0,41 в, а нормальный электродный потенциал разряда ионов хлора равен +1,36 в. В нейтральном насыщенном растворе хлористого натрия концентрация гидроксильных ионов около $1 \cdot 10^{-7}$ г-экв/л. При 25° С равновесный потенциал разряда гидроксильных ионов будет

$$\varphi_{\text{ap}} = \varphi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln C = 0,41 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,3}{1 \cdot 96000} \lg 10^{-7} = 0,82 \text{ в.}$$

Равновесный потенциал разряда ионов хлора при концентрации NaCl в растворе 4,6 г-экв/л равен

$$\varphi_{ар} = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln C = 1,36 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,3}{1 \cdot 96000} \lg 4,6 = 1,32 \text{ в.}$$

Следовательно, на аноде с малым перенапряжением должен в первую очередь разряжаться кислород.

Однако на графитовых анодах перенапряжение кислорода много выше перенапряжения хлора и поэтому на них будет происходить в основном разряд ионов Cl^- с выделением газообразного хлора по реакции (а).

Выделение хлора облегчается при увеличении концентрации NaCl в растворе вследствие уменьшения при этом величины равновесного потенциала. Это является одной из причин использования при электролизе концентрированных растворов хлористого натрия, содержащих 310—315 г/л.

На катоде в щелочном растворе происходит разряд молекул воды по уравнению

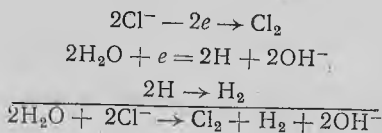


Атомы водорода после рекомбинации выделяются в виде молекулярного водорода



Разряд ионов натрия из водных растворов на твердом катоде невозможен вследствие более высокого потенциала их разряда по сравнению с водородом. Поэтому остающиеся в растворе гидроксильные ионы образуют с ионами натрия раствор щелочи.

Процесс разложения NaCl можно выразить таким образом следующими реакциями:

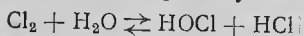


или



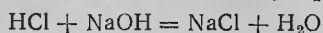
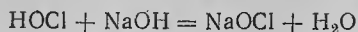
т. е. на аноде идет образование хлора, а у катода — водорода и едкого натра.

При электролизе, наряду с основными, описанными процессами, могут протекать и побочные, один из которых описывается уравнением (б). Помимо этого, хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите и гидролизуется по реакции



В случае диффузии щелочи (ионов OH^-) к аноду или смещения катодных и анодных продуктов хлорноватистая и соляная кислоты

нейтрализуются щелочью с образованием гипохлорита и хлорида натрия:



Ионы ClO^- на аноде легко окисляются в ClO_3^- . Следовательно, из-за побочных процессов при электролизе будут образовываться гипохлорит, хлорид и хлорат натрия, что приведет к снижению выхода по току и коэффициента использования энергии. В щелочной среде облегчается выделение кислорода на аноде, что также будет ухудшать показатели электролиза.

Чтобы уменьшить протекание побочных реакций, следует создать условия, препятствующие смешению катодных и анодных продуктов. К ним относятся разделение катодного и анодного простран-

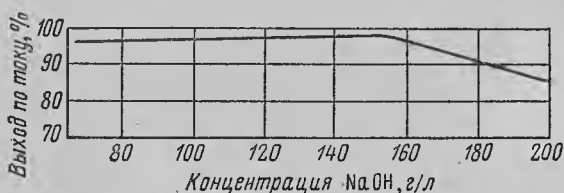


Рис. 153. Зависимость выхода по току от концентрации щелочи в катодите

ств диафрагмой и фильтрация электролита через диафрагму в направлении, противоположном движению OH^- ионов к аноду. Такие диафрагмы называются фильтрующими диафрагмами и выполняются из асбеста.

Повышение температуры электролиза и концентрации NaCl в электролите, благодаря которым уменьшается растворимость хлора, а также снижение концентрации NaOH в катодите сокращают вероятность побочных процессов. Выход по току в данный момент может быть для электролиза раствора хлористого натрия приближенно определен по уравнению

$$\eta = 1 - \frac{0,82}{1 + 0,512 \frac{C_1}{C_2}}, \quad (\text{XIV}, 10)$$

где C_1 и C_2 — соответственно концентрации NaCl и NaOH в растворе.

Уравнение (XIV,10) подтверждает, что выход по току уменьшается с ростом концентрации NaOH и понижением концентрации хлористого натрия. Влияние концентрации щелочи в катодите на выход по току показано рис. 153, из которого следует, что увеличение концентрации NaOH более 155 г/л сопровождается резким уменьшением выхода по току.

Повышение температуры электролиза увеличивает не только выход по току, но и электропроводность электролита, благодаря чему снижается напряжение на ванне. Таким образом, повышение температуры уменьшает расход электрической энергии и поэтому обычно электролиз растворов хлористого натрия проводят при 70—80° С.

Промышленные электролизеры с фильтрующей диафрагмой широко применяются в промышленности. Схема такой ванны приведена на рис. 154. Ванна имеет стальной перфорированный (с отверстием) катод и графитовый анод. К катоду плотно прилегает фильтрующая диафрагма из асбестового картона.

Раствор хлористого натрия подается в анодное пространство, фильтруется сквозь диафрагму и достигает катода. Скорость фильтрации электролита характеризуется так называемой протекаемостью диафрагмы v ($\text{см}^3/\text{ч}$) и зависит от площади сечения диафрагмы F (см^2), гидростатического давления столба электролита h (см вод. ст.), толщины диафрагмы b (см) и вязкости электролита μ (снз)

$$v = \frac{Fh}{b\mu} k, \quad (\text{XIV}, 11)$$

где k — коэффициент протекаемости, учитывающий пористость диафрагмы.

При прохождении постоянного электрического тока на аноде образуется хлор, на катоде — водород и щелочь, которая, проходя через отверстия катода, стекает в катодное пространство и удаляется из ванны.

В ваннах не происходит полного разложения поваренной соли и устанавливается постоянная концентрация щелочи, вытекающей из ванны, содержится 110—120 г/л NaOH и 180—170 г/л NaCl.

Промышленные электролизеры должны иметь большую производительность, что достигается увеличением нагрузки. Применение катодов с очень развитой поверхностью позволяет создавать компактные электролизеры с нагрузкой до 50 000 а. Диафрагма в этом случае насасывается или «осаждается» на поверхность катода из суспензии асбестового волокна в соляно-щелочных растворах при помощи вакуума.

Примером ванны с осажденной диафрагмой может служить ванна Хукера типа S, рис. 155. Эта ванна состоит из трех основных частей — бетонного днища, стального катода и бетонной крышки.

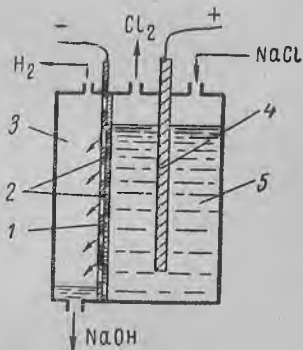


Рис. 154. Схема ванны с фильтрующей диафрагмой:

1 — диафрагма; 2 — стальной катод; 3 — катодное пространство; 4 — анод; 5 — анодное пространство

Днище имеет форму прямоугольного корыта, в котором залиты свинцом нижние концы графитовых анодов и медный стержень, служащий для подвода тока. Аноды представляют собой графитовые пластины. Катод — стальная рама, внутри которой смонтирован ряд

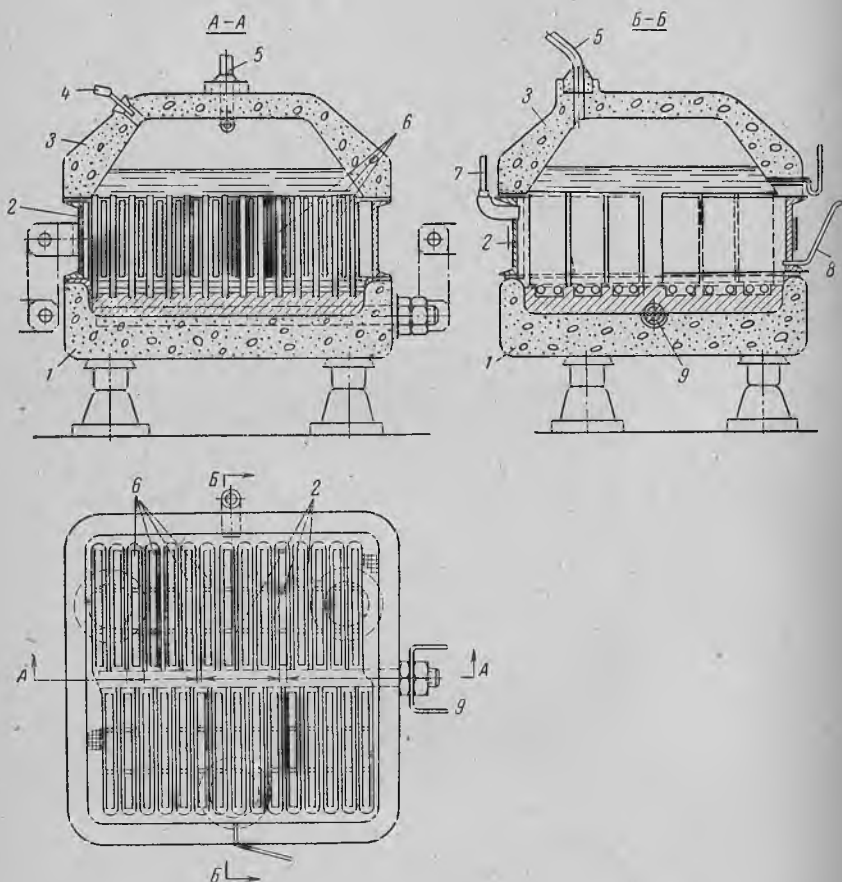


Рис. 155. Ванна с осажденной диафрагмой:

1 — бетонное днище; 2 — стальной катод; 3 — бетонная крышка; 4 — труба для подачи рассола; 5 — труба для отвода хлора; 6 — графитовые аноды; 7 — штуцер для удаления водорода; 8 — трубка для слива электролитического щелока; 9 — медный токоведущий стержень

плоских карманов из стальной сетки. Расположение карманов и их ширина таковы, что при установке катода на днище ванны карманы помещаются точно между анодами.

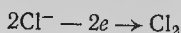
В крышке ванны расположены отверстия для подачи рассола и отвода хлора. Электролизер имеет тепловую изоляцию, уменьшающую потери энергии за счет отдачи тепла в окружающую среду.

Ванна с осажденной диафрагмой работает при 94—97° С. Нагрузка на ванну составляет 10 000 а, напряжение 3,75 в, выход по току 96%, коэффициент использования энергии до 60%.

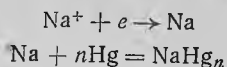
В Советском Союзе разработаны и используются две основные модели ванн с осажденной диафрагмой: БГК-17-25 и БГК-17-50. По компактности и использованию энергии эти ванны превосходят ванны других типов.

Электролиз растворов хлористого натрия в ваннах с ртутным катодом и графитовым анодом дает возможность получать более концентрированные продукты, чем в ваннах с диафрагмой.

При пропускании через раствор NaCl постоянного электрического тока на графитовом аноде происходит разряд ионов Cl^- с последующим выделением газообразного хлора

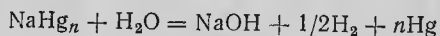


На ртутном катоде выделение водорода происходит с большим перенапряжением. Если на железном катоде потенциал выделения водорода из нейтрального раствора равен 0,415 в, то на ртутном катоде он составляет $1,7 \div 1,85$ в. Натрий же на ртути выделяется с большим эффектом деполаризации, обусловленным образованием амальгамы натрия NaHg_n , растворяющейся в избытке ртути. Благодаря этому потенциал разряда натрия на ртутном катоде оказывается ниже равновесного, а именно 1,2 в, в то время как его равновесный потенциал равен 2,71 в. Таким образом, на ртутном катоде протекают следующие процессы:



и водород практически почти не выделяется.

Амальгама натрия разлагается в специальном аппарате — разлагателе водой по реакции



Электролиз в ванне с ртутным катодом протекает в среднем при напряжении 4,3—4,4 в.

Ванна с ртутным катодом, принципиальная схема которой приведена на рис. 156, состоит из двух частей: электролизера и разлагателя.

Электролизер и разлагатель конструктивно могут быть разделены и сообщаться друг с другом трубопроводом или могут быть расположены в одном общем кожухе.

В любом случае электролизер — длинный ящик прямоугольного сечения, сверху закрытый крышкой, в которой укреплены графитовые аноды. К слегка наклонному дну ванны подведена катодная шина и по нему непрерывно движется тонкий слой ртути. Таким образом, днище ванны является катодом. Электролизер пи-

тается концентрированным (310—315 г/л) раствором хлористого натрия, который в процессе электролиза обедняется поваренной солью до концентрации 260—270 г/л, выводится из ванны, обесхлоривается под разряжением и при продувке его сжатым воздухом, донасыщается солью, очищается от примесей (в схеме не показано) и передается обратно на электролиз. Образующийся хлор выводится через крышку ванны.

При движении ртути по дну электролизера в процессе электролиза получается амальгама натрия, которая растворяется в ртути и выводится из электролизера в разлагатель. Разлагатели могут быть различной конструкции — горизонтальные и вертикальные. Горизонтальные разлагатели представляют собой прямоугольный

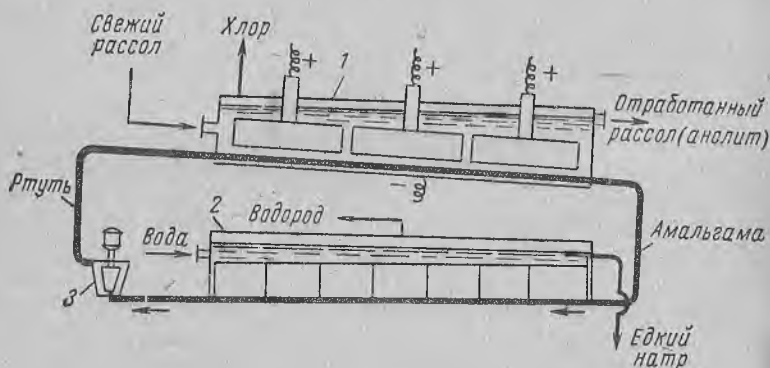


Рис. 156. Схема ванны с ртутным катодом:
1 — электролизер; 2 — разлагатель; 3 — насос

желоб, закрытый крышкой. В разлагатель поступает вода и из него отводятся образующиеся продукты — водород и щелочь. Дно разлагателя имеет небольшой уклон, благодаря чему ртуть движется по дну, выводится из разлагателя и подъемниками различного типа передается в электролизер.

Показатели работы ванны приведены в табл. 14.

Ванна с ртутным катодом занимает большие площади, что связано с горизонтальным расположением ртутного катода. Существуют ванны, в которых катодами служат вертикальные амальгамированные диски. Эти ванны компактны, но сложны конструктивно и в эксплуатации.

Сопоставление основных показателей работы ванн двух типов (табл. 14) показывает, что вследствие высокого напряжения на ваннах с ртутным катодом расход энергии выше, чем в диафрагменных. Кроме того, эксплуатация ванн с ртутным катодом более сложна, чем диафрагменных, капитальные затраты на их установку выше и условия труда в цехах, оборудованных ртутными ваннами, тяжелее, чем в цехах, где установлены ванны с диафрагмой.

Показатели работы электролизеров

Показатель	Электролизер			
	с осажденной диафрагмой		с ртутным катодом	
	БГК-17-25	БГК-17-50	Сольве V-200	P-30
Нагрузка, <i>a</i>	25 000	50 000	190 000	30 000
Напряжение, <i>в</i>	3,6	3,7	4,56	4,6
Выход по току, %	96	96	96	96
Расход энергии на 1 <i>т</i> хлора, <i>квт-ч</i>	2 840	2 920	3 600	3 240
Концентрация щелока (NaOH), <i>г/л</i>	130—140	130—140	620—700	620—700

Возможность получения в ртутных ваннах концентрированных щелоков, свободных от поваренной соли, является существенным достоинством ртутных ванн. Исходя из этого во всех случаях, когда требуется чистая щелочь (например, для производства вискозного волокна), предпочтение должно быть отдано ваннам с ртутным катодом. В связи с ростом потребности в чистом каустике электролиз в ваннах с ртутным катодом приобрел большое распространение.

В цехе электролиза ванны питаются постоянным током и соединяются последовательно в так называемые серии. Число ванн в серии зависит от напряжения, подаваемого от выпрямителя тока. В большинстве случаев в серию включают 60—70 ванн при напряжении источника постоянного тока 240—280 *в*.

Щелочь, получаемая при электролизе в виде растворов, подвергается концентрированию в выпарных аппаратах. Щелочь из диафрагменных ванн содержит до 130—140 *г/л* NaOH и 180—170 *г/л* NaCl. Растворимость поваренной соли с увеличением концентрации NaOH в растворе падает. Так, в щелоке, содержащем 50% (769 *г/л*) NaOH, при 20°С растворимость NaCl составляет 13,9 *г/л*. Вследствие этого при выпарке электролитических щелоков, полученных в ваннах с диафрагмой, наряду с концентрированием раствора происходит кристаллизация хлористого натрия, который возвращается на электролиз. Практически после упарки и плавки получают щелочь, содержащую 92—94% NaOH, 2—3% NaCl.

Водород без предварительной обработки передается потребителям или же выбрасывается в атмосферу. Хлор насыщен водяными парами. Сушка хлора производится в две ступени. Сначала его охлаждают до 20—30°С в холодильниках для конденсации из него влаги, а затем, для окончательной осушки, подают в башни с насадкой, орошаемые купоросным маслом. Сухой хлор по стальным трубопроводам (сухой хлор не разрушает металл) вентиляторами

или ротационными компрессорами перекачивается в цеха-потребители.

На ряде предприятий производят ожижение хлора. Хлор сжижают тремя методами: 1) при давлении 10—12 ат и комнатной температуре, 2) атмосферном давлении и низкой температуре около -50°C и 3) давлении 3—6 атм и температуре от -5 до -25°C . Жидкий хлор заливают в стальные баллоны, бочки или цистерны емкостью до 50 т и в таком виде передают потребителям.

3. ПРОИЗВОДСТВО СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляная кислота представляет собой раствор хлористого водорода в воде.

Хлористый водород — это бесцветный газ, имеющий температуру плавления $-114,2^{\circ}\text{C}$ и температуру кипения -85°C . Хлористый водород очень хорошо растворяется в воде, причем растворимость его сильно зависит от температуры. При давлении газа 760 мм рт. ст. 1 л воды при 0°C растворяет 525,2 л HCl (в растворе 46,15 вес. % HCl), при 18°C — 451,2 л HCl (в растворе 42,34 вес. % HCl).

Хлористый водород с водой дает азеотропную смесь, содержащую при 760 мм рт. ст. 20,24 % HCl и кипящую при 110°C .

Хлористый водород используется в значительных количествах для гидрохлорирования органических соединений: этилена (получение хлористого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), ацетилен (получение винилхлорида CH_2CHCl), окиси этилена (получение этиленхлоргидрина $\text{OHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$) и для других синтезов органических хлорпроизводных.

Соляная кислота применяется для производства неорганических солей цинка, бария и других, в цветной металлургии, гальванопластике, для гидрохлорирования моновинилацетилена (получение хлоропрена $\text{CH}_2\text{CClCHCH}_2$), ацетилен (получение винилхлорида CH_2CHCl), для производства анилиновых красителей, гидролиза крахмала (получение спирта) и в ряде других производств.

По ГОСТу выпускается соляная кислота концентрацией не менее 27,5 и 31 % HCl.

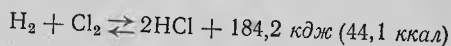
Производство соляной кислоты осуществляется в две стадии: получение хлористого водорода и поглощение (абсорбция) хлористого водорода водой. Различные способы производства соляной кислоты отличаются друг от друга методами получения хлористого водорода.

Сульфатный метод производства хлористого водорода является одним из старейших процессов химической промышленности. Он основан на взаимодействии хлористого натрия с купоросным маслом по реакции



Реакция проводится при 500—550° С в муфельных печах, при этом получается твердый сульфат натрия и газ, содержащий 30—40% хлористого водорода.

Синтез хлористого водорода производится из хлора и водорода, получаемых при электролизе водных растворов поваренной соли. Водород сгорает в хлоре по экзотермической реакции



Константа скорости этой реакции k увеличивается с повышением температуры по уравнению Аррениуса.

Однако, поскольку реакция образования хлористого водорода экзотермическая и обратимая, необходимо исследовать влияние температуры на его диссоциацию.

Константа равновесия реакции образования хлористого водорода будет

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}, \quad (\text{XIV}, 12)$$

где p — парциальные давления компонентов.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9586}{T} - 0,44 \lg T + 2,16. \quad (\text{XIV}, 13)$$

Зависимость константы равновесия от равновесной степени превращения хлора в хлористый водород может быть выражена формулой

$$K_p = \frac{4x_p^2}{(1-x_p)^2}. \quad (\text{XIV}, 14)$$

Из уравнений (XIV,13), (XIV,14) была определена зависимость x_p от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	x_p
17	$2,51 \cdot 10^{-17}$
727	$1,34 \cdot 10^{-5}$
1727	$0,41 \cdot 10^{-2}$
2227	$1,30 \cdot 10^{-2}$

которая свидетельствует о том, что распад HCl на элементы становится заметным лишь при очень высоких температурах — выше 1500°.

Практически проводят спокойное невзрывное горение водорода в хлоре при 2300—2400° С. В реакционной смеси имеется 5—10%-ный избыток водорода, позволяющий более полно использовать хлор. Взаимодействие хлора с водородом производят в печах (рис. 157). Стальной корпус печи футерован огнеупорным кирпичом. Сверху печь закрыта асбестовой крышкой, которая вылетает

в случае взрыва. Днище печи футеровано огнеупорным кирпичом и в него вставлена горелка, состоящая из двух концентрически расположенных стальных трубок. По внутренней трубке подается хлор, по наружной — водород.

Синтез хлористого водорода из элементов обладает существенными достоинствами: хлористоводородный газ содержит 80—90% HCl , что позволяет вырабатывать соляную кислоту концентрацией более 31%, соляная кислота получается высокой степени чистоты, не расходуется серная кислота, процесс идет без затраты топлива. Достоинства производства хлористого водорода синтезом из элементов обусловили его широкое распространение.

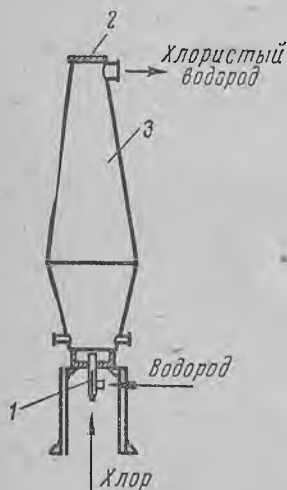


Рис. 157. Печь синтеза хлористого водорода:
1 — горелка; 2 — крышка;
3 — корпус

В настоящее время значительные количества хлористого водорода получаются так же, как побочный продукт на предприятиях органического синтеза.

Абсорбция хлористого водорода водой сопровождается образованием гидратов и идет с выделением тепла. Если в процессе абсорбции не отводить тепло растворения в окружающую среду, то температура кислоты будет повышаться и нельзя будет получить кислоту более концентрированную, чем азеотропная смесь, содержащая 20,24% HCl . В соответствии с этим для получения кислоты более высокой концентрации принимались меры для интенсивного отвода тепла растворения в окружающую среду, что сопряжено с чрезвычайной громоздкостью абсорбционной установки.

В СССР А. М. Гаспаряном был предложен метод поглощения хлористого водорода без отвода тепла растворения HCl в окружающую среду, т. е. в адиабатических условиях. При этом температура образующейся кислоты повышается, что приводит к увеличению давления ее паров и интенсивному испарению воды. На испарение воды затрачивается тепло растворения HCl и в адиабатических условиях это понижает температуру.

На рис. 158 представлена диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, по которой находится зависимость температуры кипения соляной кислоты от концентрации при давлении 700 мм рт. ст. Максимум температуры кипения в этих условиях соответствует 20%-ному содержанию HCl (0,13 мол. доли) в растворе и равен примерно 106°C . Если при кипении раствора температура понизится, например, до $101,5^\circ\text{C}$, то, как видно на рис. 158, концентрация кислоты может уменьшиться (точка а) или увеличиться (точка б).

Уменьшение или увеличение концентрации кислоты зависит от состава газовой фазы. Если количество хлористого водорода в газовой фазе больше соответствующего азеотропной смеси, то кислота будет концентрироваться, если меньше, — то разбавляться. Из

печей на абсорбцию подается концентрированный газ, поэтому в условиях адиабатической абсорбции получается концентрированная кислота. Непрерывный противоточный процесс реализуется в абсорбционной колонне, в которой достаточно для получения 27,5%-ной кислоты всего четырех, а для 31%-ной — пяти теоретических тарелок. В промышленной практике наибольшее распространение получили насадочные абсорберы, выполненные из материалов, ко-

торые не разрушаются соляной кислотой: керамики, кварца, пластических масс (фаолит, винипласт). При диаметре колонны 0,45 и высоте 6,4 м в ней можно получить из синтетического хлористого водорода до 30 т в сутки 31%-ной соляной кислоты.

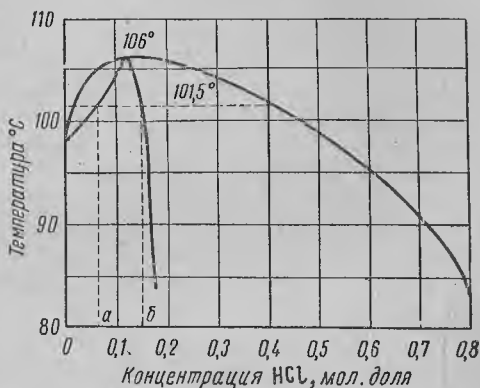


Рис. 158. Диаграмма состояния системы H_2O-HCl

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ. ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ

При электролизе водных растворов могут получаться только вещества, потенциал выделения которых на катоде более положителен, чем потенциал выделения водорода. В частности, такие электроотрицательные металлы, как литий, калий, кальций, натрий, магний, алюминий и другие, не могут быть выделены из водных растворов на твердых катодах и в промышленности их получают исключительно электролизом расплавов солей, окислов, гидроокисей или их смесей. При электролизе металлы выделяются преимущественно в расплавленном виде.

Расплавленные электролиты в основном подчиняются тем же электрохимическим закономерностям, что и водные растворы, хотя электролизу расплавов присущи и некоторые специфические особенности.

Электролиз расплавов проводится при высоких температурах, которые получаются за счет выделения тепла при прохождении постоянного тока через электролит. Следовательно,

в этом случае энергия электрического тока используется для разложения вещества, расплавления электролита и компенсации тепловых потерь.

Нижний предел температуры электролиза ограничивается застыванием электролита или металла. Чтобы электролиз протекал при сравнительно низких температурах, в качестве электролита применяют сложные смеси, образующие легкоплавкие эвтектики. Практически применяемые температуры лежат в широком интервале от 310 до 1400° С.

Алюминий — легкий металл, плотность которого при 20° С составляет 2,7 г/см³, температура плавления 659° С, температура кипения около 2500° С. Он обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью. В окислительной среде, в частности на воздухе, на алюминии образуется плотная окисная пленка, придающая ему коррозионную стойкость. Алюминий стоек против азотной и органических кислот.

Алюминий для увеличения механической прочности и литейных качеств сплавляют с другими металлами. Наибольшее распространение нашли сплавы алюминия с медью, магнием и марганцем, называемые дюралюминами, а также сплавы с кремнием — силумины.

Сочетание легкости с прочностью, высокой электро- и теплопроводностью сделало алюминий и его сплавы важнейшими конструкционными материалами в самолетостроении, автостроении, транспортном машиностроении, в электротехнике, для изготовления двигателей внутреннего сгорания и т. п. В химической промышленности алюминий и его сплавы используются для изготовления труб, резервуаров, аппаратуры.

Выдающаяся роль в изучении теоретических основ и технологии электролитического производства алюминия принадлежит П. П. Федотьеву, исследования которого получили мировую известность и всеобщее признание. Несмотря на наличие сырья и плодотворные исследования в области производства алюминия в России до Великой Октябрьской социалистической революции не было собственной алюминиевой промышленности. В настоящее время наша страна имеет мощную алюминиевую промышленность, которая развивается быстрыми темпами.

Сырьем для производства алюминия служит глинозем (Al₂O₃), который получают из различного минерального сырья: бокситов, нефелина, алунита и др. Основным сырьем служат бокситы, содержащие Al(OH)₃ или AlOОН, в смеси с окислами железа, кремнеземом и другими примесями.

Сущность производства глинозема заключается в отделении гидроокиси алюминия от других минералов. Однако это достигается применением ряда сложных технологических приемов.

Гидроокиси алюминия при взаимодействии с содой (спекание) или едким натром (выщелачивание) переводятся в алюминат натрия

NaAlO_2 , который растворяется в воде и, таким образом, отделяется от не растворимых в этих условиях окислов железа. Но кремнезем SiO_2 частично также растворяется в виде Na_2SiO_3 . Его осаждают из раствора в виде $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (обескремнивание) и отфильтровывают. Из чистого алюминатного раствора осаждают $\text{Al}(\text{OH})_3$, для чего применяют различные процессы, например карбонизацию — барботаж через алюминатный раствор двуокиси углерода, которая связывает ионы Na^+ в виде соды. Отделенную от раствора гидроокись алюминия прокаливают (кальцинация), получая продукт, содержащий до 99% Al_2O_3 .

Химические процессы в производстве глинозема сопровождаются рядом физических процессов: тонкое измельчение бокситов, дробление спека, нагревание и охлаждение, отстаивание осадков и фильтрация и т. п. Получение глинозема — сложное производство. Причем выход окиси алюминия в готовый продукт не превышает 60%. В данном случае требуется глинозем высокой степени чистоты, так как примеси могут привести к резким нарушениям технологического процесса электролиза.

Производство алюминия осуществляется из глинозема, растворенного в криолите Na_3AlF_6 . Криолит как растворитель глинозема удобен потому, что он достаточно хорошо растворяет Al_2O_3 , не содержит более положительных, чем алюминий, ионов, достаточно электропроводен, но в то же время обеспечивает выделение тепла, необходимого для плавления электролита, дает температуры плавления, температура плавления которых много ниже температуры плавления чистого глинозема (2050°C). Диаграмма плавокости системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$, построенная Федотьевым и Ильинским и представленная на рис. 159, показывает, что при растворении в криолите 15% глинозема температура плавления электролита становится равной 938°C . Практически электролиз ведут при содержании в электролите около 10% Al_2O_3 при температуре $950\text{—}1000^\circ\text{C}$.

Схематически процесс электролиза сводится к выделению на катоде расплавленного алюминия и сгоранию угольного анода за счет выделившегося на нем кислорода.

При температуре электролиза 1000°C плотность алюминия $2,35\text{ г/см}^3$, а плотность криолита, содержащего 10% глинозема,

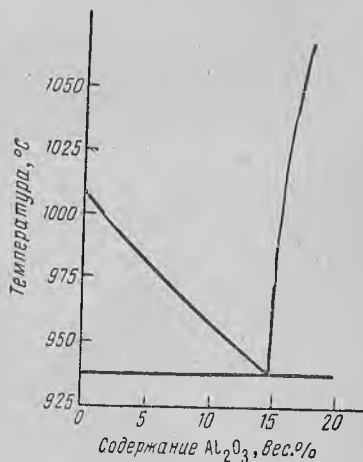


Рис. 159. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{AlF}_6$

$2,03 \text{ г/см}^3$. Алюминий, как более тяжелый, собирается на дне ванны и периодически из нее извлекается.

Поскольку в процессе электролиза происходит разрушение анодов, для непрерывной работы ванны необходима специальная конструкция анодов.

Ванны с самообжигающимися анодами работают без смены анодов. Схема такой ванны приведена на рис. 160. Кожух ванны футерован огнеупорным кирпичом и угольными плитами. Дно ванны является катодом, оно выложено из

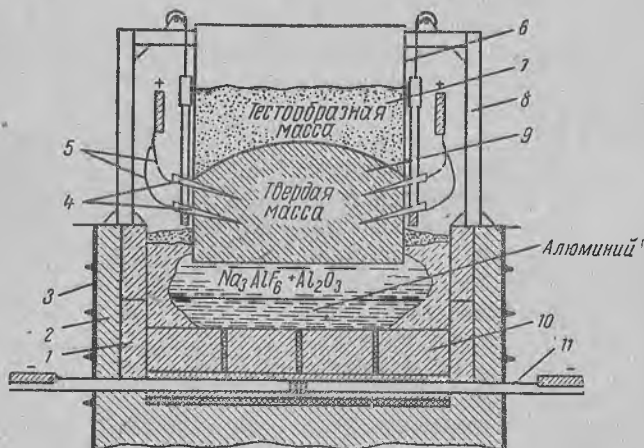


Рис. 160. Схема электролизера с самообжигающимися анодами:

1 — угольные плиты; 2 — огнеупорный кирпич; 3 — кожух;
4 — стальные штыри; 5 — токоподводящие шины; 6 — алюминиевая обечайка; 7 — анод; 8 — рама; 9 — анодная масса; 10 — угольные блоки; 11 — катодный токоподвод

угольных блоков, к которым подводится стальной токоподвод. Над ванной на раме подвешен так называемый самообжигающийся анод, состоящий из алюминиевой обечайки, в которую загружена анодная масса (смесь антрацита, кокса, каменноугольной смолы и пека). В верхней части анода масса находится в пластическом состоянии, в нижней, подверженной действию высоких температур, — в твердом. По мере сгорания анод механизмом, находящимся на раме, опускается, масса в нем спекается и превращается в угольный блок. Алюминиевая обечайка периодически наращивается и ее догружают электродной массой. Ток к аноду подводится при помощи токопроводящих шин через стальные штыри, забитые в тело анода. При сгорании анода нижний ряд штырей вынимается и они забиваются в новый ряд сверху. Таким образом, самообжи-

гающиеся электроды являются электродами непрерывного действия.

Процесс электролиза ведут при напряжении 4,2—4,5 в, нагрузке 80 000—150 000 а, с выходом по току 88—90%. Расход энергии составляет 16 100—16 200 квт-ч/т.

Алюминий, полученный электролизом глинозема, содержит примеси, в основном железо и кремний. Для получения чистого алюминия его подвергают рафинированию.

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлургия — наука о способах получения металлов из руд и другого сырья и отрасль промышленности, производящая металлы.

Металлургическое производство возникло в глубокой древности. Еще на заре развития человеческого общества (до н. э.) были известны и нашли применение железо, медь, серебро, золото, ртуть, олово, свинец.

Прежде других металлов были получены олово и свинец как сравнительно легко восстанавливаемые из окислов. Но они не были пригодны для изготовления орудий труда и оружия. Освоение производства сплава меди с оловом явилось началом новой эпохи в истории материальной культуры, называемой бронзовым веком. Совершенствование плавильных печей создало возможность выплавлять из руд железо, которое вытеснило бронзу, и в виде чугуна и различных сплавов железа стало основой развития промышленности, транспорта и сельского хозяйства.

До начала XVIII в. человечеству были известны лишь такие металлы, как золото, серебро, медь, ртуть, железо, свинец, олово, сурьма и висмут. Такие металлы, как алюминий, никель, магний, хром, марганец и ряд других, стали получать только в конце XIX и в начале XX вв.

В развитии металлургии как науки, изучающей процессы извлечения металлов из руд и отходов, большая роль принадлежит русским ученым, показавшим новые пути производства металла. Важный вклад в металлургию сделал М. В. Ломоносов, впервые давший научное обобщение накопленного опыта и заложивший основы теории металлургического производства.

Большой вклад в развитие металлургии внесли: В. В. Петров (1803)*, создавший основы электрометаллургии, Б. С. Якоби (1834), впервые применивший электролиз для осаждения металлов из растворов, Г. И. Гесс (1848), положивший начало современной термодинамике, выдающийся русский металлург П. П. Аносов, в первой половине XIX в. заложивший основы учения о сталях, Д. К. Чернов — основоположник металловедения, Н. Н. Бекетов (1865), сыгравший большую роль в развитии металлургии.

* В скобках приведены даты открытий или начала совершенствования процессов.

К началу XX в. на основе работ Н. С. Курнакова, Д. П. Коновалова, А. А. Байкова, П. П. Федотьева и других ученых возникла новая отрасль науки — теория металлургических процессов. В инженерные основы металлургии большой вклад внесли В. Е. Грум-Гржимайло, создавший гидравлическую теорию металлургических печей, М. А. Павлов и А. А. Байков, развившие теорию и практику металлургии чугуна.

Классификация металлов*. Металлы составляют большую часть всех элементов в таблице Д. И. Менделеева. В технике они классифицируются по иным признакам, чем в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. До настоящего времени не разработана строго научно обоснованная классификация металлов. В практике получили применение исторически сложившиеся классификации, базирующиеся на таких признаках металлов, как их распространенность в природе, применимость, физические и частично химические свойства.

Металлы делятся на черные и цветные. К черным металлам относятся железо, марганец и сплавы на их основе. К цветным — все остальные.

Цветные металлы делятся на 4 группы: 1) тяжелые: медь, свинец, олово, цинк и никель; 2) легкие: алюминий, магний, кальций, калий и натрий; часто к этой группе относят также барий, бериллий, литий и другие щелочные и щелочноземельные металлы; 3) драгоценные, или благородные: платина, иридий, осмий, палладий, рутений, родий, золото и серебро; 4) редкие: а) тугоплавкие: вольфрам, молибден, ванадий, тантал, титан, цирконий и ниобий, к ним же иногда относят кобальт; б) легкие: бериллий, литий, рубидий и др.; в) рассеянные: германий, галлий, таллий, индий и рений, к ним причисляют также селен и теллур, которые являются скорее металлоидами, чем металлами; г) редкоземельные: лантан, иттрий, гафний, церий, скандий и др.; д) радиоактивные: торий, радий, актиний, протактиний, полоний, уран и заурановые элементы. Из группы редких металлов часто выделяют в качестве отдельной группы так называемые малые металлы: сурьму, ртуть, висмут.

Металлы в твердом состоянии представляют собой кристаллические вещества, атомы которых расположены в строго определенном порядке и образуют так называемую пространственную решетку. Форма, величина и взаимное расположение кристаллов в твердом металле определяют его структуру. От структуры металлов в значительной степени зависят механическая прочность и другие технические свойства металла.

Кристаллы важнейших металлов имеют форму: центрированного куба (кристаллы: α -Fe, Cr, V, Mo, W, K, Na и другие с ко-

* Приведенная классификация не является общепринятой и совершенной с точки зрения современного состояния металлургии, поэтому в настоящее время разрабатывается новая классификация металлов.

ординационным числом 8), куб с центрированными гранями (кристаллы: γ -Fe, Ni, Co, Cu, Al, Au, Ca и другие с координационным числом 12), гексагональную форму с плотнейшей упаковкой (кристаллы: Zn, Mg, Cd, Ti и другие с координационным числом 12). Металлы склонны к аллотропическим превращениям, т. е. обладают способностью существовать в нескольких кристаллических формах в зависимости от условий кристаллизации и охлаждения в твердом виде (полиморфизм). На способности металлов к полиморфным превращениям основаны процессы термической обработки металлов (отжиг, закалка).

Понятие о сплавах. Металлы способны образовывать сплавы, имеющие большое значение в технике. Сплавами называются твердые вещества, получаемые сплавлением простых веществ — элементов, и разнообразных соединений.

Практический интерес представляют главным образом сплавы кристаллических веществ. Поэтому понятие «сплавы» чаще всего относится к кристаллическим веществам и, особенно, к металлам. Химически устойчивые сплавы должны иметь однородную структуру, так как разнородные кристаллы, составляющие структуру, образуют под действием реагентов электрохимические пары, способствующие коррозии металлов. Однородность сплавов в сильной степени зависит от кристаллических решеток сплавляемых компонентов. В зависимости от числа входящих в сплав простых веществ (компонентов) различают сплавы двойные, тройные, четверные и т. д. Наиболее хорошо изучены двойные сплавы.

Для сплавов характерно наличие определенного взаимодействия между сплавленными веществами. В жидком состоянии все компоненты полностью смешиваются и образуют однородную жидкость. В твердом состоянии образуются однородная кристаллическая смесь компонентов или твердые растворы, или химические соединения. Каждому из приведенных трех типов взаимодействия компонентов в твердом состоянии отвечает определенный характер кристаллизации и определенная структура. Наибольшее значение имеют сплавы железа.

Железо. Железо может существовать в нескольких аллотропических формах: альфа-железо (α -Fe), гамма-железо (γ -Fe) и дельта-железо (δ -Fe).

Альфа-железо (α -Fe) обладает магнитными свойствами, устойчиво при температуре ниже 910°C , имеет кристаллическую решетку в форме центрированного куба. Оно растворяет углерод в незначительном количестве: при температуре 723°C — 0,02%, при комнатной температуре — 0,006%. Твердый раствор углерода в α -Fe называется ферритом.

При 910°C α -железо превращается в γ -железо, имеющее кристаллическую решетку в форме куба с центрированными гранями. Гамма-железо (γ -Fe) способно растворять углерод в больших количествах, чем α -Fe: при 723°C — 0,8%, при 1130°C — 2%.

Твердый раствор углерода в γ -Fe называется аустенитом.

При температуре 1401°C γ -железо превращается в δ -железо, кристаллизующееся снова в форме центрированного куба, которая сохраняется до температуры плавления железа 1539°C . Химическое соединение железа с углеродом (карбид железа) Fe_3C называется цементитом. Химически чистое железо серебристо-белого цвета, плотностью 7890 кг/м^3 . Оно обладает высокой теплопроводностью, электропроводностью, магнитной проницаемостью, высокой пластичностью, хорошо куется, штампуются, прокатывается и сваривается.

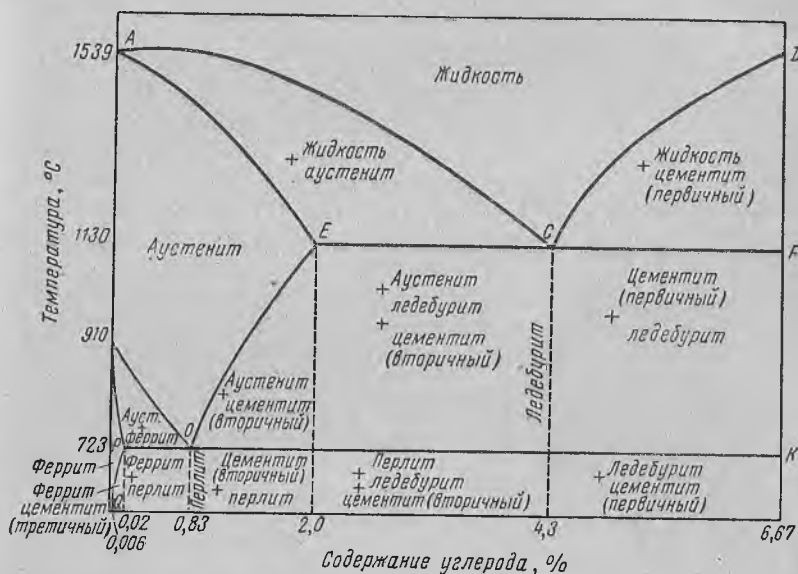


Рис. 161. Диаграмма состояния системы железо — цементит

На основе железа получают разнообразные сплавы, широко применяемые в технике. Расход железа и его сплавов в настоящее время составляет по массе около 92—93% от общего расхода всех применяемых металлов. Большое значение получили сплавы железа, содержащие углерод.

На рис. 161 представлена диаграмма состояния системы железо — цементит, на которой показаны фазовые и структурные превращения в железо-углеродистых сплавах с изменением температуры. Левая часть диаграммы — до 2% углерода — соответствует системе двух компонентов, взаимнорастворимых в жидком и твердом состояниях (т. е. к ней применимы правила, описанные в главе IV, см. рис. 18). Правая часть диаграммы — свыше 2% углерода (см. рис. 17) соответствует системе двух компонентов, взаимнорастворимых в жидком состоянии, но не растворимых

в твердом. Все сплавы железа и углерода при температурах выше кривой *ACD* находятся в жидком состоянии. Эта кривая показывает зависимость температуры начала кристаллизации сплавов от содержания в них углерода. Ниже кривой *AECF* все сплавы находятся в твердом состоянии. Эвтектика железо-углеродистых сплавов, содержащая 4,3% углерода, затвердевает при 1130° С, она называется ледебуритом и представляет механическую смесь зерен: — выше 723° С аустенита с цементитом, ниже 723° С — перлита с цементитом.

Сплав с содержанием 6,67% углерода соответствует цементиту Fe_3C . Точка *E* (при 1130° С) на диаграмме соответствует предельной растворимости углерода в твердом железе (2% С).

При температуре 723° С и содержании углерода 0,83% точка *O* называется эвтектоидной, так как здесь в отличие от эвтектики образуется сплав не из жидкого металла, а из твердого раствора аустенита при переходе γ -железа в α -железо. Этот сплав, как и эвтектический, имеет строго определенный состав (0,83% С) и самую низкую температуру образования (723° С). Он представляет собой механическую смесь зерен цементита и феррита и называется перлитом.

В процессе охлаждения сплавов γ -железо при температуре 723° С переходит в α -железо с выделением свободного цементита. Поэтому весь аустенит распадается на механическую смесь — перлит. При нагревании процесс идет в обратном направлении. При температуре 723° С α -железо переходит в γ -железо, в котором растворяется углерод, содержащийся в сплавах с образованием твердого раствора — аустенита.

Линия *РК* называется линией перлитного или аустенитного превращения. На диаграмме показаны также структуры всех промежуточных сплавов. Сплавы с содержанием углерода до 2,0% называются сталями, с большим содержанием углерода — чугунами. Если в чугуне значительная часть углерода химически связана с железом в виде Fe_3C , то такой чугун называется белым. При медленном охлаждении расплавленного чугуна часть Fe_3C распадается с выделением свободного углерода (графита). Такой чугун называется серым. Диаграмма состояния в этом случае несколько меняется. Белый чугун обладает большой твердостью, но хрупок и поэтому не обрабатывается на станках. Он идет в передел на сталь. Серый чугун более мягкий, менее хрупкий и хорошо обрабатывается на станках.

Руды и способы их переработки. Полезное ископаемое (горная порода), содержащее ценные металлы в количествах, допускающих их извлечение при современных технико-экономических условиях, называется рудой. Чаще всего руды представляют собой совокупность различных минералов, причем минерал, содержащий извлекаемый металл, называется рудным, а все остальные пустой породой. По добываемому металлу руды называют железными, медными,

свинцовыми, медноникелевыми, свинцовоцинковыми и т. п. Руды, из которых извлекают несколько металлов, часто называют полиметаллическими. Соответственно составу рудных минералов руды называют сульфидными, окисленными и самородными. К окисленным относятся руды, в которых извлекаемый металл находится в виде окислов или других кислородсодержащих минералов — силикатов, карбонатов и т. п.

Медные, свинцовые и цинковые руды преимущественно являются сульфидными рудами, в которых металл связан с серой (CuFeS_2 халькопирит, PbS галенит, ZnS сфалерит и др.). Железные руды относятся к группе окисленных руд.

Самородными рудами называются руды, содержащие природные сплавы металла. К ним относятся, например, руды, содержащие золото. Пустая порода, входящая в состав руды, обычно содержит кварц, силикаты, глинозем, барит, пирит, окислы железа и т. п.

Руды считаются кислыми, когда пустая порода содержит преимущественно кремнезем (SiO_2), основными — когда пустая порода состоит, главным образом, из CaO , MgO , FeO , и средними, в которых соотношение основных соединений и кремнезема примерно соответствует содержанию их в шлаках, получаемых при переработке данной руды.

Целесообразность переработки той или иной горной породы, а следовательно, и возможность считать ее рудой зависят от целого ряда условий, однако решающее значение имеет обычно процентное содержание металла в руде. Так, например, на современном уровне техники приближенно можно считать, что руды должны содержать не менее 30% Fe для железных руд, 3% Zn для цинковых руд, 0,5% Cu для медных руд. Исходя из состава руды и содержания в ней извлекаемого металла, она может быть направлена в металлургический процесс или непосредственно, или после процесса ее обогащения.

Для получения металла из руды необходимо удалить пустую породу и разложением рудного минерала отделить металл от химически связанных с ним элементов. Эти процессы переработки руды называются металлургическими процессами. Для ускорения необходимых химических реакций металлургические процессы проводятся или с применением высоких температур и называются пирометаллургическими, или обработка руды ведется водными растворами реагентов; такие процессы называются гидрометаллургическими. Типовыми разновидностями пирометаллургических процессов являются обжиг, плавка и дистилляция, а гидрометаллургических — выщелачивание и осаждение из растворов, в частности, электролиз растворов.

Восстановление металлов в пирометаллургических способах осуществляется, главным образом, при помощи кокса и окиси углерода, получаемой из кокса непосредственно в печи при неполном сгорании углерода. Примеси отделяются от основного металла

путем их ошлаковывания в виде окислов и солей, главным образом, в виде легкоплавких силикатов.

Черные металлы — чугуны и стали различных марок — производят пирометаллургическими способами. В производствах цветных металлов обычно применяют комбинации пиро- и гидрометаллургических процессов. Так, в производстве алюминия глинозем получают из руд, применяя пиро- и гидрометаллургические процессы, получение же алюминия из глинозема осуществляется пирометаллургическим процессом электролиза расплава.

Основные стадии производства меди из сульфидных руд состоят из пирометаллургических процессов, но заключительная операция очистки меди от примесей (рафинировка) обычно осуществляется электролизом водного раствора, т. е. гидрометаллургическим процессом.

Весьма разнообразные процессы и технологические приемы применяются в металлургии редких металлов, содержание которых в рудах обычно составляет лишь доли процента.

В металлургии редких металлов используются все основные методы получения металлов, применяемые в других отраслях черной и цветной металлургии, и ряд типовых приемов химической технологии солей.

Первой стадией производства обычно являются различные виды обогащения сырья. Следующая стадия заключается в разложении концентрата, полученного при обогащении, обжигом, обработкой газами (хлор, сернистый ангидрид и др.), обработкой жидкими растворителями (кислоты, щелочи и др.). Обычно извлекаемый металл переходит в раствор, из которого выделяется окисел или соль редкого металла осаждением в виде малорастворимого соединения или кристаллизацией.

Завершающая стадия — получение чистого металла или сплава электролизом растворов и расплавов, цементацией, термической диссоциацией, восстановлением углеродом или водородом. На этой стадии производства применяется также металлотермия, т. е. восстановление металлов из их окислов кремнием, ферросилицием, алюминием и другими, дающими с кислородом более устойчивые окислы, чем окисел извлекаемого металла.

В производстве тугоплавких металлов (вольфрам, титан и др.) применяется метод порошковой металлургии, заключающийся в восстановлении из окислов металла в виде порошка. Тугоплавкие сплавы производятся прессованием металлических порошков с последующим спеканием в электрических печах. Температура спекания порошка обычно составляет $\frac{2}{3}$ от температуры плавления металла. Температура плавления смесей порошков также бывает ниже плавления чистых металлов. Таким образом, применяя порошковую металлургию, удастся понизить температуру, требуемую для получения тугоплавких сплавов, что и является крупным преимуществом порошкового метода. Порошковую металлургию можно применять и в производстве черных металлов.

2. ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА

Сырьем для выплавки чугуна служат железные руды, подразделяющиеся на четыре группы:

Руды магнитной окиси железа, или магнитные железняки, содержат 50—70% железа и состоят в основном из минерала магнетита Fe_3O_4 . В данных рудах обычно содержится небольшое количество серы. Руды магнитной окиси железа трудновосстановимы. Многочисленные месторождения магнитного железняка в Советском Союзе находятся на Урале и в Западной Сибири.

Руды безводной окиси железа (красный железняк) содержат 50—70% железа в виде минерала гематита Fe_2O_3 . Красные железняки восстанавливаются легче, чем магнитные железняки, и обычно содержат малое количество фосфора и серы. Месторождения их находятся в ряде районов Советского Союза, особенно мощные в районе Кривого Рога и Курской магнитной аномалии. Красные железняки (40—50% Fe) при большом содержании кремнезема (до 30—40%) называются кварцитами. Они требуют предварительного обогащения.

Руды водной окиси железа, или бурые железняки, содержат железо в виде химического соединения его окиси с водой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и переменного количества адсорбированной воды. Эти руды преимущественно бедные по содержанию железа (от 25 до 50%). Руды большинства месторождений бурых железняков загрязнены вредными примесями: фосфором, серой, иногда мышьяком. Эти руды целесообразно предварительно обогащать.

Руды углекислой соли железа, или шпатовые железняки, содержат 30—37% железа в виде минерала сидерита FeCO_3 . После обжига содержание железа в них возрастает до 50—60%. Эти руды характеризуются очень малым содержанием серы и фосфора. Месторождения этих руд встречаются на Урале, однако запасы их сравнительно невелики.

При производстве марганцовистого чугуна и сплавов к железной руде добавляют марганцевую.

Подготовка железной руды к доменной плавке обычно включает процессы дробления, грохочения, сортировки по крупности, усреднения, обогащения и окусковывания мелочи на спекательных машинах. Подготовленная железная руда загружается в доменную печь вместе с углеродсодержащим материалом (коксом) и флюсом. В ряде случаев руда предварительно агломерируется с флюсами, причем в современном доменном процессе этому вопросу уделяется все возрастающее внимание.

Для доменной плавки наилучшие размеры кусков железной руды 40—100, кокса — 40—80 и известняка — 30—80 мм.

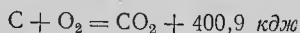
В настоящее время около 99% всего чугуна выплавляется на коксе. Кокс должен быть прочным, пористым и содержать ограниченное количество примесей, особенно серы и фосфора.

Сгорая в горне доменной печи за счет кислорода дутья, кокс образует газ с высоким содержанием окиси углерода, являющейся восстановителем окислов железа. При сгорании кокса в доменной печи создаются высокие температуры, обеспечивающие необходимые физико-химические процессы и образование продуктов плавки.

Древесный уголь как восстановитель в доменном процессе имеет ограниченное применение.

Флюсы загружаются в доменную печь для образования с пустой породой руды и золой кокса легкоплавкого шлака, состоящего из силикатов и алюминатов кальция и магния. Пустая порода руды и зола кокса обычно состоят в основном из SiO_2 и Al_2O_3 , поэтому в качестве флюсов применяют известняк CaCO_3 или доломит $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$.

Процессы доменной плавки. Доменная печь представляет собой шахтную печь круглого сечения (см. рис. 62). Железная руда, кокс и флюсы подаются в доменную печь сверху при помощи наклонного подъемника, называемого скиповым. Образовавшиеся в процессе доменной плавки чугун и шлак периодически выводятся из горна раздельно через соответствующие летки. Воздух поступает в печь через фурмы, расположенные в фурменной зоне горна. В этой зоне печи создается окислительная атмосфера, и углерод кокса сгорает по реакции



Образовавшаяся двуокись углерода далее восстанавливается углеродом раскаленного кокса до окиси углерода по реакции



Образующийся в горне газ поднимается в верх печи, отдавая тепло шихтовым материалам и взаимодействуя с ними как восстановитель. Наивысшая температура в доменной печи при выплавке передельных чугунов достигает 1800°C , а при выплавке ферросилиция 2000°C . Температура газа на колошнике доменной печи $250\text{—}275^\circ\text{C}$; давление дутья у фурм для печей объемом 1000 м^3 приблизительно $2,2 \text{ атм}$.

По мере опускания шихты от колошника в более горячую зону доменной печи происходят следующие процессы: разложение компонентов шихты, восстановление окислов железа и других соединений, образование чугуна (обуглероживание железа), шлакообразование и плавление.

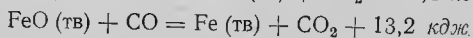
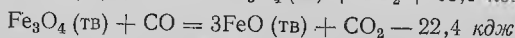
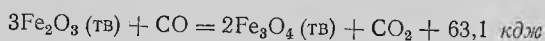
Разложение компонентов шихты начинается с выделения влаги, которое заканчивается при температуре около 200°C . До температуры 400°C идет разложение гидратов. Интенсивное разложение карбонатов протекает при температурах ($^\circ\text{C}$): FeCO_3 $380\text{—}400$;

MnCO_3 , 500—550, MgCO_3 , 550—600; CaCO_3 , 800—900. В зоне разложения происходит также выделение летучих, оставшихся в коксе.

Восстановление окислов железа — основная цель доменной плавки. Твердые окислы железа восстанавливаются окисью углерода в следующем порядке: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Восстановление возможно, если прочность связи кислорода с восстановителем больше, чем с металлом.

Восстановление окислов железа окисью углерода протекает по следующим реакциям:



Равновесию реакций восстановления отвечает строго определенное (для данной температуры) соотношение парциальных давлений $p_{\text{CO}} : p_{\text{CO}_2}$ или концентраций $\text{CO} : \text{CO}_2$ в газовой фазе.

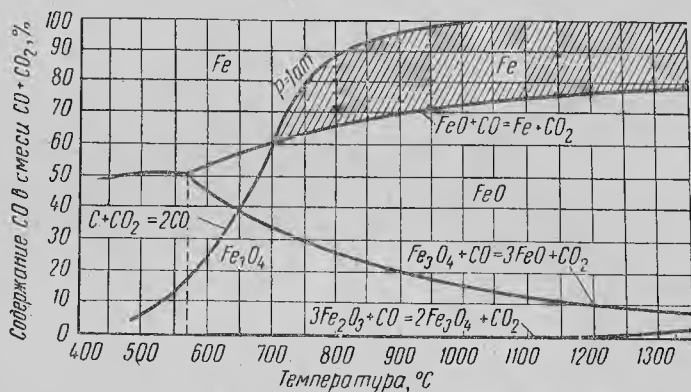


Рис. 162. Кривые равновесия железа и его окислов, а также углерода с газовой фазой, состоящей из CO и CO_2

Равновесие выражается постоянными K_p и K_1 согласно уравнениям:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad \text{или} \quad K_1 = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}} 100\%. \quad (\text{XV}, 1)$$

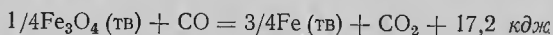
На рис. 162 показаны кривые равновесия железа и его окислов, а также углерода с газовой фазой, состоящей из CO и CO_2 .

Каждая линия диаграммы характеризует изменение равновесного соотношения $\text{CO} : \text{CO}_2$ данной реакции от температуры.

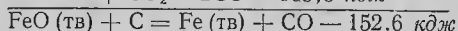
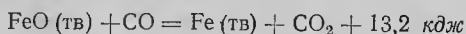
Каждое поле диаграммы, ограниченное равновесными линиями, определяет границы температур и составов газовой фазы, при которой устойчива та или иная твердая фаза. Верхнее поле харак-

теризует условия устойчивого существования металлического железа. Чем богаче газовая фаза окисью углерода, тем больше удалена система от равновесия и тем успешнее осуществляется восстановление железа. Состав доменного газа на всех горизонтах печи оказывается далеким от равновесного, и газ покидает печь с недоиспользованной восстановительной способностью.

При температурах ниже 650°C закись железа неустойчива, поэтому магнитная окись железа восстанавливается как бы непосредственно до железа по реакции

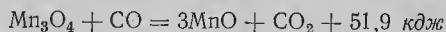
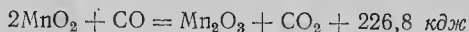


Восстановление окислов железа возможно также при помощи твердого углерода. Такое восстановление принято называть прямым, а восстановление окисью углерода — косвенным. Восстановление твердых окислов при непосредственном соприкосновении с твердым углеродом может быть незначительным, так как поверхность соприкосновения кусков руды и кокса ограничена и диффузия реагентов в твердых фазах протекает медленно. А. А. Байков и Б. В. Старк рассматривают процесс восстановления как суммарный процесс следующих реакций:



Одновременное развитие этих частных реакций, а следовательно, и суммарной, возможно при условиях, соответствующих заштрихованной области на рис. 162. Для прямого восстановления необходимо превращение двуокиси углерода в окись углерода со скоростью, восполняющей расход окиси углерода на восстановление. Следовательно, чем выше температура, тем в большей степени будет протекать прямое восстановление.

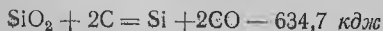
Окислы марганца в доменной печи частично восстанавливаются по реакциям:



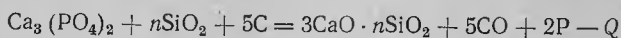
Восстановление закиси марганца протекает, главным образом, в зоне высоких температур за счет углерода



Значительная часть марганца не восстанавливается и переходит в шлак. При плавке марганцевых руд расход топлива повышается. Незначительное восстановление кремния происходит преимущественно твердым углеродом при высоких температурах по реакции

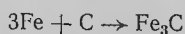


Восстановленные марганец и кремний растворяются в железе. Фосфор в железной руде находится обычно в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В доменной плавке он полностью восстанавливается, чему способствует кремнезем



Никель и медь также полностью восстанавливаются и переходят в чугун. Хром, титан и ванадий в условиях доменного процесса обычно не восстанавливаются (нужна очень высокая температура) и переходят в шлак.

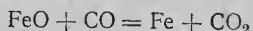
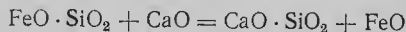
Образование чугуна (науглероживание железа) происходит в нижних зонах домы



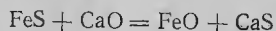
Науглероживание железа сопровождается понижением температуры плавления (см. рис. 161). Эвтектика железа с углеродом (4,3% C) плавится уже при 1130°C . Расплавленное науглероженное железо стекает по кускам кокса, дополнительно растворяя углерод, и накапливается в горне доменной печи в виде чугуна, содержащего до 4,5% углерода.

Кремний способствует распаду карбида железа Fe_3C с выделением в чугуне углерода в виде графита, что понижает твердость и хрупкость чугуна. Поэтому чугун, идущий на изготовление изделий методом литья (литейный чугун), всегда имеет повышенное содержание кремния.

Шлакообразование происходит одновременно с восстановлением железа из его окислов. Процесс шлакообразования влияет на состав и качество чугуна и на работу печи в целом. Температура плавления смеси пустой породы и флюсов должна быть $1250\text{--}1350^\circ \text{C}$. Для достижения этой температуры плавления необходимо иметь определенное соотношение CaO , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в шихте. Плотность расплавленного шлака меньше, чем чугуна, поэтому он накапливается в горне над расплавленным чугуном. Для предупреждения перехода FeO в шлак необходимо повышать основность шлака (избыток CaO)



Повышенная основность шлака необходима также и для удаления серы и фосфора из металла. Сульфиды железа и марганца, содержащиеся в руде, взаимодействуют в шлаке с CaO по реакциям



Образующийся при этом сернистый кальций растворим в шлаке, но не растворим в металле.

Чугун делится по применению на литейный, пердеальный и специальный.

Л и т е й н ы й ч у г у н предназначается для изготовления чугунных изделий методом литья. В изломе он имеет серый цвет (зерна графита). Литейный чугун содержит 2—4% Si и около 0,3% P. Чугун, содержащий фосфор, лучше заполняет форму. Чугуны, содержащие Ni, Cr, V, называются легированными и применяются для специального литья.

П е р е д е л ь н ы й ч у г у н предназначается для производства стали. В зависимости от способа передела чугуна в сталь различают: бессемеровский, мартеновский и томасовский чугуны. Бессемеровский чугун предназначается для передела в сталь путем продувки расплавленного чугуна воздухом в конверторе с кислой футеровкой. Это малокремнистый чугун с содержанием фосфора не больше 0,07%. Мартеновский чугун перерабатывают на сталь в мартеновских печах. Содержание кремния в нем должно составить 0,3—1,25%, фосфора — не более 0,3% и серы — не более 0,07%.

Томасовский чугун переделывается в сталь в конверторах с основной футеровкой. Он характеризуется высоким содержанием (1,6—2,0%) фосфора и низким (около 0,5%) содержанием кремния. Специальные чугуны: ферросилиций (9—15% Si), зеркальный (10—25% Mn) и ферромарганец (70—80% Mn).

Доменный или колошниковый газ по составу приближается к воздушному генераторному газу (содержит около 30% CO) и используется как топливо. Доменные шлаки целесообразно использовать для получения строительных и других материалов.

Д о м е н н а я у с т а н о в к а (рис. 163) состоит из доменной печи, наклонного подъемника для подачи шихты в доменную печь, воздухонагревателя (количество воздухонагревателей при домне обычно три) и литейного двора для разлива чугуна. (Описание устройства доменной печи см. на стр. 210.)

Интенсивность работы доменной печи оценивается коэффициентом использования объема, который равен отношению полезного объема домны от лещади до верхнего уровня шихты к количеству чугуна, производимого в сутки. При выплавке передельного чугуна коэффициент использования объема колеблется в пределах 0,5—0,8 м³/т. Расход кокса на 1 т чугуна составляет 0,75—0,85 т.

Воздух, подаваемый в доменную печь, нагревается в воздухонагревателях до температуры примерно 1000° С. Это уменьшает расход кокса в домне и повышает температуру газов над фурмами. Для нагревания воздуха используется доменный газ, который после очистки от пыли поступает в воздухонагреватель (регенератор тепла) (рис. 164), представляющий собой цилиндрическое сооружение высотой до 45 м и выше и диаметром до 9 м. Кожух цилиндра воздухонагревателя из листовой стали внутри футеруется шамотным кирпичом. Внутреннее пространство воздухонагревателя делится на две части: камеру горения и камеру с насадкой из огнеупорного кирпича, образующих решетку со сквозными каналами. Доменный газ поступает по газоходу и сгорает в камере. Необхо-

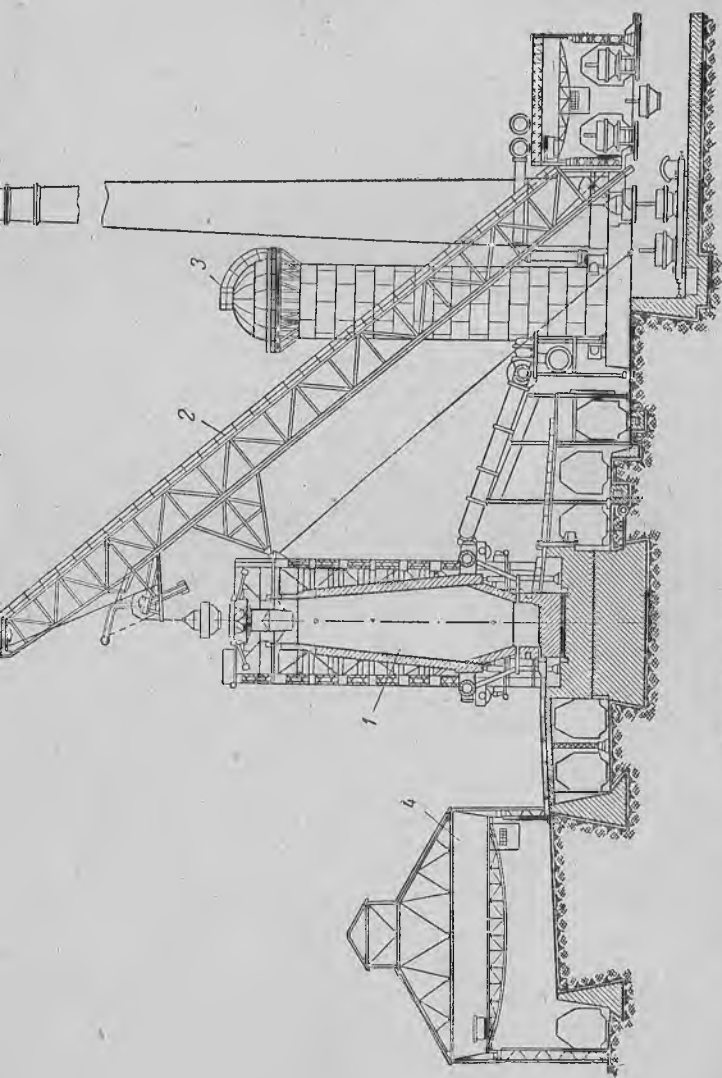


Рис. 163. Схема доменной установки:

1 — доменная печь; 2 — наклонный подъемник; 3 — воздухоподогреватель; 4 — литейный двор

димый для сгорания воздух подается по газоходу. Продукты горения поднимаются вверх и далее по каналам насадки, нагревая ее, проходят сверху вниз и выходят из воздухонагревателя при температуре 150—200° С через дымоход. По достижении в верхней части воздухонагревателя температуры примерно 1200° С сжигание

газа прекращают (газоход и дымоход закрывают шиберами) и через нагретую насадку пропускают снизу вверх холодный воздух, который нагревается и подается в доменную печь. Отверстия служат для поступления холодного воздуха, а газоход — для вывода нагретого воздуха.

Воздухонагреватель — аппарат периодического действия. Для ведения непрерывного процесса доменная печь оборудована несколькими воздухонагревателями. Для интенсификации работы доменной печи применяют воздух, обогащенный кислородом, и природный горючий газ.

3. ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

Передел чугуна в сталь заключается в уменьшении количества углерода путем его окисления, в возможно полном удалении серы и фосфора и в доведении в стали до нужных пределов содержания кремния, марганца и других элементов.

Окисление углерода можно осуществлять двумя методами: продувкой кислорода через расплавленный чугун — конверторный способ и добав-

лением в расплавленный чугун твердых окислителей (железной руды, окалины и других) — мартеновский способ.

В обоих способах углерод окисляется до окиси и двуокиси углерода, а такие примеси, как кремний и марганец в значительной степени переходят в шлак в виде SiO_2 и MnO . Для удаления серы и фосфора необходимо в шлаке держать избыточное количество окиси кальция. Различают кислые и основные методы передела чугуна в сталь. Кислые методы применяются только для чугунов, содержащих мало фосфора и серы. В мартеновском способе кислые и основные методы передела чугуна в сталь осуществляются в мартеновских печах (см. стр. 220). Для кислого передела применяется

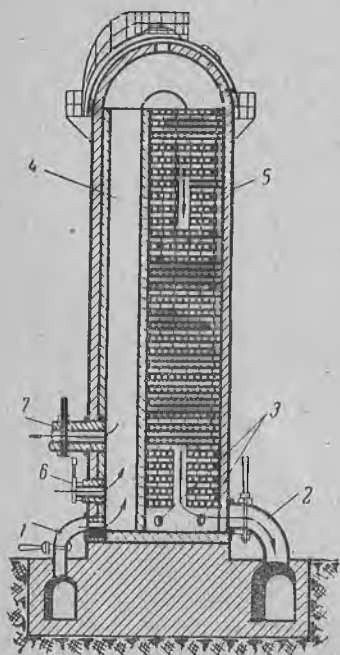


Рис. 164. Воздухонагреватель:

1 — газоход; 2 — дымоход; 3 — ввод холодного воздуха; 4 — камера сгорания; 5 — камера с насадкой; 6 — газоход для ввода воздуха в камеру сгорания; 7 — выход нагретого воздуха

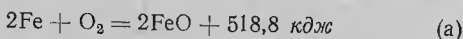
футеровка мартеновской печи из динаса, а в шихту добавляют кварцевый песок. Для основного метода под и стены печи выполняются из магнезита или доломита, а в качестве флюса в шихту добавляют известняк.

При конверторном способе кислый метод передела чугуна в сталь называется бессемеровским, основной же метод носит название томасовского.

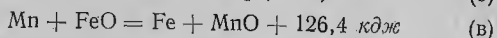
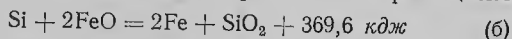
Бессемеровский способ был предложен Бессемером в середине прошлого столетия (1856) и получил широкое распространение.

Жидкий чугун заливают в конвертор (рис. 165), представляющий собой сосуд, изготовленный из листовой стали, футерованный динасовым кирпичом. В конвертор через сопло вдувается кислород под давлением. Конвертор имеет приспособления для его вращения. Заливка чугуна производится через горловину. После заливки чугуна включается дутье.

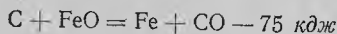
При продувке кислорода через расплавленный чугун в первый период окисляется железо:



Образовавшаяся закись железа взаимодействует с кремнием и марганцем по реакциям



Оксиды примесей всплывают и переходят в шлак. Металл при этом разогревается, и температура его достигает 1600°C . Продолжительность этого периода 3—4 мин. Он называется периодом шлакообразования. Во втором периоде происходит взаимодействие закиси железа с углеродом:



В третьем периоде в результате понижения концентрации углерода в металле окисление его замедляется, усиливается окисление кремния, марганца и железа. По окончании продувки сталь еще не является готовой, так как в ней присутствует FeO, что делает ее красноломкой и хладноломкой. Для восстановления FeO в конвертор или в ковш при разливке стали добавляют раскислители — зеркальный чугун или ферросилиций, при этом протекают реакции (б) и (в).

Фосфор, содержащийся в чугуне, переходит в сталь. Недостатком бессемеровского способа производства стали является повышенная потеря металла вследствие окисления железа до FeO, переходящего в шлак.

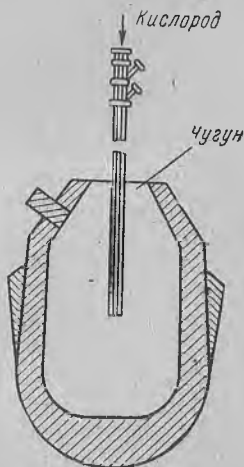


Рис. 165. Конвертор для плавки стали

Однако высокая производительность конвертора, отсутствие расхода топлива и сравнительная простота обслуживания обусловили преимущественное развитие в производстве стали конверторного способа как более экономичного.

Томасовский способ был впервые осуществлен Томасом в 1878 г. для передела в сталь фосфористого чугуна.

Он отличается от бессемеровского в основном тем, что фосфор, содержащийся в чугуне, при продувке кислорода через расплавленный чугун вначале окисляется в P_2O_5 , которая взаимодействует далее с известью, добавляемой в конвертор, и материалом футеровки конвертора (CaO и MgO). Образующееся при этом соединение $4CaO \cdot P_2O_5$ переходит в шлак, используемый как фосфорное удобрение (содержание P_2O_5 в нем 14—20%).

Мартеновский способ передела чугуна в сталь был предложен Мартеном в 1864 г. Этот способ дает возможность передела чугуна различного состава. В мартеновских печах можно переплавлять скрап, т. е. железный лом, обрезки, стружки и прочие отходы металла. Потери металла незначительны. Если процесс ведется с добавлением руды, то стали получается по массе больше, чем загружаемого чугуна. В настоящее время около 85% стали выплавляется в мартеновских печах. Однако мартеновский способ менее выгоден, чем конверторный; строительство мартенов обходится дороже, чем конверторов, поэтому мартеновский способ развивается медленнее, чем конверторный.

В мартеновском способе производства стали окислителями углерода и примесей чугуна являются окислы железа.

Распространенными видами мартеновского производства стали являются скрап-процесс и скрап-рудный процесс в печах с основной футеровкой.

В скрап-процессе твердая шихта, поступающая в печь, состоит из 60—85% стального лома (скрап) и 15—40% чугуна. Этот вид процесса распространен на заводах, не имеющих доменного производства. В скрап-процессе чугун загружается поверх скрапа. Плавление стального лома облегчается начавшимся плавлением чугуна. При нагревании и плавлении в печи стального лома и чугуна железо частично окисляется до закиси железа, которая окисляет примеси. К моменту полного расплавления кремний окисляется почти полностью, марганец — на 60—80%, фосфор — на 30—40%, хром — на 50% и углерод — на 25—35%. Выпуск стали производится после раскисления металла в печи ферросплавами.

В скрап-рудном процессе шихта составляется из 20—60% скрапа и 40—80% чугуна; кроме того, в шихту добавляется железная руда. В настоящее время этот процесс получил большое распространение. Съем стали с 1 м^2 пода печи у сталеваров-скоростников превышает 12 т в сутки.

Выплавка стали в электрических печах применяется для получения высококачественных углеродистых и

специальных сталей. Преобладающее количество электростали выплавляется в дуговых печах. В электрических печах легко достигается температура 2000°C и выше, что позволяет выплавлять тугоплавкие стали и вести процесс на сильно основных шлаках, позволяющих более полно удалять серу и фосфор из стали. Отсутствие в электропечи окислительного пламени позволяет создавать в них восстановительную атмосферу и получать сталь более раскисленной и с разным содержанием углерода при любом количестве легирующих добавок. Угар легирующих элементов в электропечи меньше, чем в мартеновской. Устройство электропечей см. на стр. 221.

Свойства стали в значительной степени определяются ее составом, в частности содержанием углерода. В технически чистом железе содержится до 0,02% углерода. Такое железо обладает высокой пластичностью. С увеличением содержания углерода повышается твердость и прочность стали и одновременно понижается ее пластичность. В инструментальной углеродистой стали содержание углерода достигает 1,3%.

Марганец, содержание которого в сталях составляет от 0,2 до 1,0% и выше (в специальных сталях), повышает их твердость и прочность и понижает пластические свойства. Кремния в углеродистых сталях содержится не более 0,4%, в кремнистых сталях — более 0,5%. Кремний повышает предел прочности стали.

Никель, хром, вольфрам, молибден, ванадий, кобальт, титан и некоторые другие металлы вводятся в сталь для придания ей особых свойств. По химическому составу сталь подразделяют на углеродистую и легированную (хромистая, молибденовая, хромоникельвольфрамовая и др.). По назначению сталь делится на три класса: конструкционная, инструментальная и сталь с особыми свойствами (нержавеющая, кислотоупорная, жароупорная, жаропрочная и др.).

Сера, фосфор и растворенные газы являются вредными примесями в стали (красноломкость и хладноломкость стали). Содержание серы в стали не должно превышать 0,02—0,05%, а фосфора — 0,03—0,04%.

4. ПРОИЗВОДСТВО МЕДИ

Медь — металл, получивший широкое распространение в технике. В чистом виде медь имеет светло-розовый цвет. Температура плавления ее 1083°C , температура кипения 2300°C , плотность $8,93\text{ г/см}^3$. Она обладает большой вязкостью, хорошо куется и прокатывается на холоду и в нагретом состоянии. Медь очень хорошо проводит тепло и электрический ток, уступая в этом только серебру. При обычной температуре медь трудно окисляется, но в присутствии CO_2 и H_2O она покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди. Она растворяется в HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . В расплав-

ленном виде медь поглощает O_2 , SO_2 и другие газы. Примеси Mn, Ni, Zn, Sn дают с медью твердые растворы, при этом повышается твердость сплава и уменьшается его вязкость. Примеси Bi, Pb, Sn уменьшают ковкость. Медь — основной материал для изготовления проводов, кабелей, шин, контактов и других токопроводящих частей электроустановок. Около 50% всей производимой меди расходуется электротехнической промышленностью. Примеси понижают электропроводность меди.

Высокая теплопроводность меди обусловила широкое применение ее для изготовления различного рода теплообменников, холодильников, радиаторов, двигателей внутреннего сгорания и других подобных устройств.

Разнообразное применение получили сплавы меди, имеющие различное название в зависимости от их химического состава. Сплавы меди с цинком называются латуной, а меди с оловом — бронзой.

Сырьем для производства меди являются медные руды. Медь встречается в природе в виде сульфидных, окисленных, смешанных и самородных руд. Наибольшее значение имеют сульфидные руды (около 80% от общего количества руд). Содержание меди в рудах обычно колеблется от 1 до 5%; руды, содержащие меньше 0,5% меди при современном уровне техники не рентабельны для переработки.

В медных рудах часто, кроме меди, содержатся другие металлы: цинк, свинец, никель, молибден, а также селен, мышьяк, теллур, таллий, золото и серебро. Бедные сульфидные медные руды и полиметаллические, как правило, подвергаются обогащению методом флотации, при этом получают медные концентраты, содержащие 10—30% меди. Из полиметаллических руд методом селективной флотации, кроме того, получают свинцовые, цинковые, никелевые и другие концентраты, служащие сырьем для производства соответствующих металлов. Богатые месторождения медных руд находятся на Урале, в Казахстане и в других районах СССР. Кроме медных руд, в качестве сырья для производства меди применяют промышленные и бытовые отходы меди. Из вторичного сырья получают до 30% меди от общего ее производства.

Для извлечения меди из руд и концентратов применяются два основных способа: пирометаллургический и гидрометаллургический.

Пирометаллургический способ пригоден для переработки сульфидных, окисленных и смешанных руд. Попутно с медью этот метод позволяет извлекать из руд и концентратов драгоценные металлы. Пирометаллургическим методом получают около 90% всей меди, производимой мировой промышленностью. Гидрометаллургический способ применяется только для переработки окисленных руд, преимущественно бедных по содержанию меди, и самородных руд. При гидрометаллургическом способе переработки драгоценные металлы из руды обычно не извлекаются.

Пирометаллургический способ получения меди основан на применении плавки сульфидных руд. Сульфидная руда содержит не только сульфиды меди, железа и других металлов, но и пустую породу, состоящую из окислов кремния, алюминия, железа, кальция и др. Если такую руду расплавить, то расплавленная масса при отстаивании будет разделяться на два слоя — нижний слой будет сплавом сульфидов плотностью около 5, а верхний — сплавом окислов плотностью около 3 г/см³. Сплав сульфидов, состоящий главным образом из сульфидов меди и железа, называют штейном ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$), а сплав окислов — шлаком.

Штейн является промежуточным продуктом, поступающим далее в передел на черновую медь. Таким образом, в пирометаллургическом способе переработки различают две главные стадии процесса: 1) плавка руды на медный штейн и 2) передел расплавленного штейна на черновую медь продувкой его воздухом.

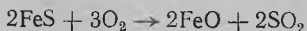
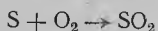
Процесс плавки на штейн ведут в отражательных или шахтных печах. Вследствие наличия в нижней части шахтной печи водяной рубашки такие печи называют ватержакетами. Отражательные печи, сходные с мартеновскими, обычно применяют для плавки концентратов и рудной мелочи.

При плавке руды в отражательных печах целесообразно руду предварительно подвергнуть обжигу для окисления значительной части сернистого железа до закиси и окиси железа, а медь оставить в виде Cu_2S . Последующая плавка предварительно обожженной руды (с остаточным содержанием в ней серы около 10%) в отражательной печи позволяет получить штейн с повышенным содержанием меди.

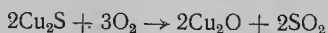
При обжиге медной руды или концентратов протекает ряд процессов



Одновременно с диссоциацией в обжиговых печах происходит и окисление серы и сернистого железа кислородом воздуха



Окислению подвергается сернистая медь по уравнению



Однако практически окисляется только сернистое железо, так как закись меди вступает во взаимодействие с сернистым железом и вновь сульфидируется:



Обжиг руды ведут в печах кипящего слоя или в полочных механических печах, применяемых также для обжига колчедана. Обжиговый газ используют для производства серной кислоты.

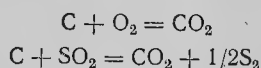
Обожженные медные концентраты плавят на штейн в отражательных печах. Для шлакования пустой породы в плавильную печь подают флюсы. В состав флюсов вводят такие количества кварца и известняка, чтобы вместе с пустой породой, имеющейся в руде, и золой топлива они давали достаточно плавкую смесь и расплавленный шлак малой плотности и вязкости. Отражательная печь отапливается мазутом или каменноугольной пылью. Температура в плавильной печи достигает 1550—1600°C.

Процесс образования штейна сложен. В составе обожженного концентрата в плавильную печь поступают: Cu_2S , FeS , FeO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 . При действии высокой температуры в начале плавятся наиболее легкоплавкие смеси из FeS и Cu_2S и образовавшийся сплав сульфидов — штейн стекает в ванну, откуда через отверстия в продольной стенке (шпур) периодически, по мере его накопления, выводится из плавильной печи. Окислы пустой породы при 1030—1060°C образуют легкоплавкие эвтектики $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$. Первичные расплавы силикатов стекают в ванну, растворяя на своем пути другие окислы. Шлак выпускается из печи периодически через шлаковое окно. Часто шлак при выпуске из плавильной печи гранулируют и используют в строительном деле. Штейн отражательной плавки на 80—90% по массе состоит из сульфидов меди и железа и содержит 10—20% окислов других металлов. Расход условного топлива составляет 11—25% от массы шихты. Извлечение меди и благородных металлов в штейн при отражательной плавке достигает 96—99,5%. Сернистый газ, выходящий из отражательных печей, содержит лишь 1,5% SO_2 . Плавка концентратов в электрических печах представляет собой разновидность отражательной плавки. Способ имеет ряд преимуществ, но пока находит ограниченное применение из-за высокой стоимости электроэнергии.

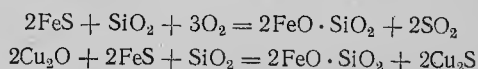
Шахтные печи (см. стр. 210) предназначаются, как правило, для плавки на штейн кусковой руды, т. е. руды, идущей непосредственно в плавку. В этом случае руда предварительно не обжигается так как обжиг разрушает куски руды. Кроме того, в шахтной печи сера, содержащаяся в руде, служит источником тепла и предварительное выжигание ее в данном случае является нецелесообразным.

При плавке медных руд в шахтных печах, так же как и в отражательных печах, к руде добавляется флюс и кокс. Снизу через фурмы в шахтную печь поступает воздух. Наиболее сильное горение пирита и кокса при плавке медных руд в шахтных печах происходит в области фурм, где температура достигает 1400—1500°C. Горячие газы, поднимаясь вверх, проходят через толщу шихты. На уровне колошника газы имеют температуру 300—550°C. Шихта, опускаясь в шахте навстречу потоку горячих газов, постепенно нагревается, при этом происходит диссоциация пирита, халькопирита и других высших

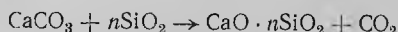
сульфидов. Выделяющиеся пары серы уносятся газами, попутно окисляясь до SO_2 и SO_3 . Углерод кокса окисляется кислородом и сернистым газом



Важнейшие реакции плавки:



Флюсы дают легкоплавкий силикат кальция:

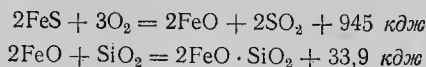


Расплавленная смесь сульфидов и силикатов стекает вниз и выпускается из плавильной печи для раскисаивания в отстойник, называемый передним горном.

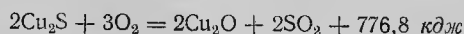
Руда, флюсы и кокс, загружаемые в шахтные печи, должны иметь крупность кусков в пределах 20—150 мм. Извлечение меди в штейн при шахтной плавке значительно ниже, чем при отражательной, и составляет 78—85%.

Передель штейна на черновую медь, независимо от методов его получения, одинаков и заключается в том, что расплавленный штейн ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$) заливается в конвертор и продувается воздухом.

В первом периоде продувки происходит окисление железа и ошлаковывание его добавляемым в конвертор кварцем, при этом протекают следующие экзотермические реакции:



Частично может окисляться сульфид меди до закиси меди:



Но в результате обменного взаимодействия с FeS закись меди вновь превращается в сульфид

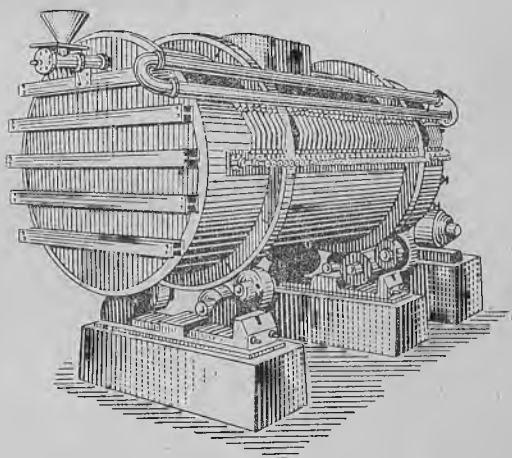
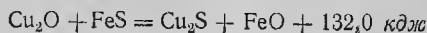
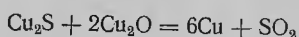


Рис. 166. Конвертор для переработки штейнов в черновую медь

Таким образом, в первом периоде продувки воздухом может произойти только окисление FeS . Образование закиси меди становится возможным лишь после окисления всего железа. После слива шлака в конверторе остается расплав, состоящий в основном из Cu_2S , который называется белым штейном. Содержание меди в нем около 80%. При дальнейшей продувке воздуха происходит окисление Cu_2S до закиси меди, которая взаимодействует с Cu_2S с образованием меди



Полученная в конверторе медь содержит от 1 до 3% примесей и называется черновой медью.

Медеплавильный конвертор (рис. 166) представляет собой горизонтально установленный цилиндр, по образующей которого расположены фурмы для вдувания воздуха. Корпус цилиндра готовится из листовой стали, внутри футеруется магнезитовым кирпичом. Конвертор при помощи особого механизма может поворачиваться в обе стороны на 90° . Конвертор имеет горловину, через которую производится загрузка расплавленного штейна и слив продуктов плавки. Газы, получаемые при работе конвертора, выходят через горловину, которая в рабочем положении направлена вверх. Температура в конверторе должна быть около 1250°C . Конвертор заполняется расплавленным штейном на $\frac{1}{3}$ своего объема во избежание разбрызгивания расплавленной массы продуваемым воздухом. Продолжительность первого периода продувки

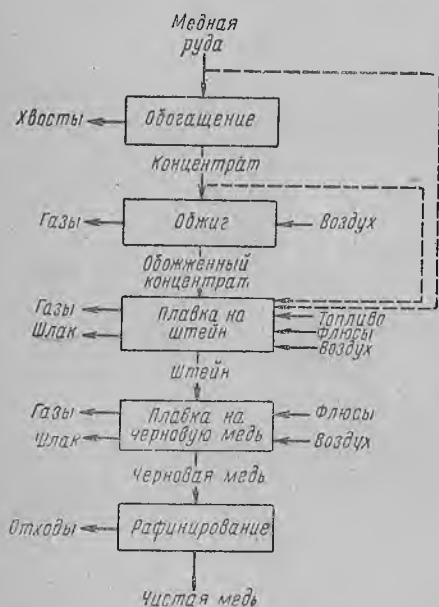


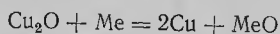
Рис. 167. Схема пирометаллургического способа производства меди

колеблется от 2 ч до 2 суток в зависимости от содержания меди в штейне. Продолжительность второго периода обычно 2—3 ч.

Рафинирование черновой меди является последней стадией ее производства. Черновая медь может содержать примеси: Fe, Ni, S, Zn, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Au и Ag. В ней содержатся также растворенные газы. Применяемая в технике медь должна содержать не менее 99% Cu, поэтому черновую медь подвергают рафинированию (очистке).

Применяют два способа рафинирования меди: огневой (в отражательной печи) и электролитический.

При огневом рафинировании черновую медь расплавляют в отражательной печи (температура 1300°C). Кислород горячих газов, проходящих над расплавленной медью, частично окисляет ее до Cu_2O . Последняя взаимодействует с примесями (Me), окисляя их по реакции



Образующиеся окислы металлов всплывают на поверхность расплавленной меди в виде легкоудаляемых шлаков, часть примесей удаляется с газами. Для раскисления меди применяются также ее фосфористые сплавы. Огневое рафинирование применяется, когда медь содержит малое количество благородных металлов и извлечение их экономически невыгодно; при этом получается товарная медь с невысокой степенью чистоты (99,5—99,7% Cu).

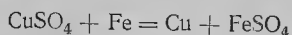
Электролитическое рафинирование является более совершенным способом удаления примесей из меди. Для этого из черновой меди отливаются аноды массой до 350 кг и их помещают в электролизер, в котором в качестве электролита находится раствор CuSO_4 , подкисленный серной кислотой (30—40 г/л CuSO_4 и 200 г/л H_2SO_4). Катодом служит тонкая пластинка из чистой электролитической меди.

При прохождении постоянного электрического тока происходит постепенное растворение анода и осаждение чистой меди на катоде. Рафинированная медь содержит 99,9—99,95% Cu. Шлам, получающийся при электролизе, перерабатывают для извлечения благородных металлов, селена и иногда теллура.

На рис. 167 показана общая схема пирометаллургии меди.

Гидрометаллургические способы переработки медных руд заключаются в выщелачивании с переводом меди в раствор. Выщелачивание может производиться серной кислотой с образованием сульфата меди, или аммиаком, или раствором углекислого аммония. В последнем случае в растворе образуются комплексные аммонийные соли.

Из растворов медь выделяется электролизом или вытеснением железом (процесс цементации), например



Гидрометаллургические способы применяются в основном для переработки бедных окисленных руд, и их значение в современной металлургии меди невелико.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Топливом называют существующие в природе или искусственно изготовленные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем для химической промышленности.

В Советском Союзе уделяется большое внимание развитию топливной промышленности. В 1969 г. в стране было добыто свыше 600 млн. *т* угля, 328 млн. *т* нефти и свыше 180 млрд. м^3 природного газа. В течение ближайших лет доля нефти и газа в топливном балансе страны превысит 60%, а доля угля будет снижаться, хотя добыча его в абсолютных величинах возрастет.

Бурное развитие промышленности органического синтеза — производство пластических масс, химических волокон, синтетических каучуков, лаков, красителей, растворителей и т. п. требует огромных количеств углеводородного сырья, которое получается в результате химической переработки различных топлив.

До недавнего времени основным источником сырья для органического синтеза был уголь, из которого при коксовании получают бензол, толуол, ксилолы, фенол, нафталин, антрацен, водород, метан, этилен и другие продукты.

В нефти, находящейся в недрах земли, всегда присутствуют растворенные газы, которые при добыче выделяются из нее. Эти так называемые попутные газы содержат метан, этан, пропан, бутан и другие углеводороды. На 1 *т* нефти в среднем приходится 30—50 м^3 попутных газов, которые являются чрезвычайно ценным сырьем для химической промышленности. Источником углеводородного сырья служат также газы, получаемые при переработке нефти: крекинге, пиролизе, риформинге. В этих газах содержатся предельные углеводороды: метан, этан, пропан, бутаны и непредельные углеводороды: этилен, пропилен и др. Наряду с газообразными углеводородами при переработке нефти могут быть получены ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы и их смеси.

Одним из важных видов химического сырья является природный газ, содержащий до 98% метана. Природный газ в химической промышленности используется для производства органических продуктов и аммиака.

Древесина и древесные отходы — источник получения целлюлозы, этилового спирта, уксусной кислоты, фурфурола и ряда других продуктов. Из сланцев и торфа производят горючие газы,

сырье для производства масел, моторных топлив, высокомолекулярных соединений и т. п.

Все топлива можно разделить по агрегатному состоянию на твердые, жидкие, газообразные; по происхождению на естественные и искусственные.

Естественные топлива: твердые — угли, дрова, сланцы, торф; жидкие — нефть; газообразные — природные и попутные газы.

Искусственные топлива, главным образом получаемые при переработке естественных топлив: твердые — кокс, полукокс, древесный уголь; жидкие — бензин, керосин, лигроин и др.; газообразные — генераторные газы, коксовый газ, газы переработки нефти и др.

Состав и свойства твердых топлив определяют режим их переработки, а также количество и качество получаемых продуктов. Твердые топлива содержат горючую органическую массу и негорючую или минеральную часть — балласт.

Органическая масса топлива состоит в основном из углерода, водорода и кислорода. Помимо этих элементов, в органической массе могут содержаться, например, азот и сера. Состав топлив приведен в табл. 15.

Таблица 15

Состав топлив

Топливо	Органическая масса, %			Влага, %	Зола, %	Сера, %	Выход летучих, %	Теплотворная способность высшая, ккал/кг
	С	Н	О + N					
Древесина	44,0	6,0	50,0	30—40	0,4	0,0	>70	18 850
Торф	59,0	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23 900
Бурый уголь . . .	70,0	5,5	24,5	до 50	4,0	2—3	45—55	25 550
Каменный уголь . .	82,0	5,0	13,0	3—8	6,0	2—6	8—50	33 920
Антрацит	95,0	2,0	3,0	1,3	6,0	1—2	8	33 500
Горючие сланцы . .	75,0	10,0	15,0		50,0			33 920

Соотношение между отдельными элементами, входящими в состав топлива, влияет на его свойства.

Негорючая часть топлива состоит из влаги и минеральных веществ. Количество влаги в топливе зависит не только от вида топлива, но и от способа его добычи и хранения. Среднее содержание влаги в топливе представлено в табл. 15.

Минеральную часть топлива составляют карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфаты, сульфиды металлов — железа, кальция, магния, алюминия, калия, натрия и др. При сжигании или газификации топлива минеральные вещества остаются в виде золы; при этом многие из них подвергаются разложению с образованием окислов.

При пиролизе зола находится в твердом остатке топлива. Зольность отдельных топлив представлена в табл. 15.

Сера является важной примесью, влияющей на свойства топлива и качество получаемых при его переработке продуктов. Она входит в топливо в виде сульфидов — сульфидная сера, сульфатов — сульфатная сера и органических соединений — органическая сера.

При сжигании и газификации топлива сульфидная и органическая сера окисляются, давая сернистый газ, а сульфатная в большинстве случаев остается в золе. При сухой перегонке топлива сера распределяется между получаемыми продуктами, но основное количество остается в твердом остатке. Количество серы в различных видах топлива указано в табл. 15.

Л е т у ч и м и в е щ е с т в а м и называются газообразные и жидкие продукты (при высокой температуре последние находятся в парообразном состоянии), получающиеся при нагревании топлива без доступа воздуха. Вместе с летучими веществами удаляется и влага. Выход летучих (потери в массе топлива при нагревании его без доступа воздуха при 850°C в течение 7 мин за вычетом имеющейся в топливе влаги) позволяет судить о целесообразности его химической переработки для получения жидких и газообразных продуктов. Выход летучих для различных топлив показан в табл. 15.

Т е п л о т в о р н а я с п о с о б н о с т ь — это количество тепла, которое получают при сжигании единицы массы или объема топлива. Теплотворная способность является энергетической характеристикой топлива и выражается в джоулях; она зависит от состава и влажности топлива. Значения теплотворной способности различных видов топлива представлены в табл. 15.

М е т о д ы п е р е р а б о т к и различных топлив имеют много общего.

Большое распространение получили процессы пирогенетической переработки топлив, при которых физические и химические превращения протекают при высоких температурах. Пирогенетическая переработка топлив может протекать по трем основным направлениям: газификация, гидрирование и нагрев без доступа воздуха, называемый также сухой перегонкой и пиролизом.

Г а з и ф и к а ц и е й т о п л и в а называется процесс, при котором органическая часть твердого топлива превращается в горючие газы при взаимодействии с воздухом, водяным паром, кислородом и другими газами.

Газификация позволяет получать из малоценного (в частности, многозольного) топлива так называемые генераторные газы, которые представляют собой беззольное, транспортабельное топливо и сырье для химической промышленности.

В зависимости от применяемого для газификации газообразного агента — дутья и режима получают, главным образом, следующие генераторные газы: воздушный, водяной, паровоздушный, парокислородный, отличающиеся друг от друга по составу и свойствам.

В этих газах могут содержаться горючие компоненты: окись углерода, водород, метан.

Газификация проводится при 900—1100°C. Высокая температура достигается за счет тепла экзотермических реакций взаимодействия газифицирующих агентов с топливом.

Процесс газификации топлива значительно распространен в промышленности. Однако в настоящее время в связи с усиленным развитием добычи природного и попутного газов и применения их как топлива и сырья химической промышленности в ряде городов и промышленных предприятий генераторные газы заменены природными.

Гидрированием топлива, или гидрогенизацией, называют переработку топлива, при которой под влиянием высокой температуры, при действии водорода и в присутствии катализаторов происходят химические реакции, приводящие к образованию продуктов, более богатых водородом, чем сырье. Высокие температуры при гидрировании достигаются при нагревании реагирующих веществ горячими газами через стенку и за счет тепла экзотермических реакций. Процессы гидрирования используются при переработке жидких и твердых топлив.

Сухая перегонка топлива происходит при нагревании топлива без доступа воздуха. В результате могут протекать: а) физические процессы, например разделение жидких топлив на фракции по температурам кипения и др., б) химические процессы — глубокие деструктивные химические превращения компонентов топлива с получением ряда химических продуктов. Роль и характер отдельных процессов при пиролизе различных видов топлив неодинаковы. В большинстве случаев их суммарный тепловой эффект эндотермический и потому для процессов пиролиза необходим подвод тепла извне. Нагрев реакционных аппаратов большей частью производится горячими дымовыми газами, которые передают тепло топливу через стенку или же при непосредственном соприкосновении с ним. Сухой перегонке подвергают твердые и жидкие топлива.

Сухая перегонка твердых топлив (пиролиз): углей, торфа, древесины, сланцев — сложный процесс, при котором протекают параллельные и последовательные химические реакции. В общем эти реакции могут быть сведены к расщеплению молекул, входящих в состав топлива, полимеризации, конденсации, деалкилированию, ароматизации продуктов расщепления и т. п.

Качество и количество продуктов, получаемых при пирогенетической переработке различных топлив, неодинаковы и, прежде всего, зависят от вида перерабатываемого топлива, а затем для каждого топлива от температурных условий, продолжительности пребывания в зоне высоких температур и ряда других факторов. При процессах пиролиза получают твердые, газообразные и парообразные продукты.

Среди процессов сухой перегонки твердых топлив наибольшие масштабы получил пиролиз углей — коксование и полукоксование.

2. КОКСОВАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Коксование — метод переработки топлив, преимущественно углей, заключающийся в нагревании их без доступа воздуха до 900—1050°C. Топливо при этом разлагается с образованием летучих веществ и твердого остатка — кокса.

При постепенном нагревании компоненты угля претерпевают глубокие физические и химические превращения: до 250°C происходит испарение влаги, выделение окиси и двуокиси углерода; около 300°C начинается выделение паров смолы и образование пирогенетической воды; выше 350°C уголь переходит в пластическое состояние; при 500—550°C наблюдается бурное разложение пластической массы с выделением первичных продуктов (газа и смол) и твердение ее с образованием полукокса. Повышение температуры до 700°C сопровождается дальнейшим разложением полукокса, выделением из него газообразных продуктов; выше 700°C преимущественно происходит упрочнение кокса. Летучие продукты, соприкасаясь с раскаленным коксом, нагретыми стенками и сводом камеры, в которой происходит коксование, подвергаются пиролизу, превращаются в сложную смесь паров (с преобладанием соединений ароматического ряда) и газов, содержащих водород, метан и др. Большая часть серы исходных углей и все минеральные вещества остаются в коксе.

Таким образом, коксование — это сложный двухфазный процесс, складывающийся из процессов теплопередачи, диффузии и большого количества разнообразных химических реакций. При коксовании каменных углей в результате получают следующие продукты: кокс, коксовый газ, каменноугольную смолу, сырой бензол, надсмольную воду и соли аммония (большей частью сульфат аммония).

Сырьем для коксования служат спекающиеся угли, которые дают прочный и пористый металлургический кокс, например коксующиеся угли марки К. Однако в промышленной практике составляется смесь — шихта, состоящая не только из коксующихся углей, но и из углей других марок, например шихта из донецких углей имеет примерно следующий состав: газовых углей 20%, жирных 40%, коксовых 20% и отоженных спекающихся 20%. Включение в шихту углей различных марок позволяет расширить сырьевую базу коксохимической промышленности, получить качественный кокс и обеспечить высокий выход смолы, сырого бензола и коксового газа.

Продукты коксования и их использование. Кокс представляет собой твердый матово-черный, пористый продукт. Из тонны

сухой шихты получают 650—750 кг кокса. Он используется главным образом в металлургии, а также для газификации, производства карбида кальция, электродов, как реагент и топливо в ряде отраслей химической промышленности. Широкое применение кокса в металлургии определяет основные предъявляемые к нему требования. Кокс должен обладать достаточной механической прочностью, так как в противном случае он будет разрушаться в металлургических печах под давлением столба шихты, что приведет к увеличению сопротивления движению газов, расстройству хода доменной печи, снижению ее производительности и т. п. Кокс должен иметь теплотворную способность 31 400—33 500 кДж/кг. Показателями качества кокса является горючесть и реакционная способность. Первый показатель характеризует скорость горения кокса, второй — скорость восстановления им двуокиси углерода. Поскольку эти процессы гетерогенные, скорость их определяется не только составом кокса, но и его пористостью, так как от нее зависит поверхность контакта взаимодействующих фаз. Качество кокса также характеризуется содержанием в нем серы, золы, влаги и выходом летучих.

Сера, содержащаяся в коксе, при доменной плавке переходит в чугун, ухудшая его качество. Допустимое содержание серы в коксе 1,2—1,7%. Зола в коксе — это балласт и содержание ее равно примерно 10—11%. Выход летучих веществ из кокса составляет около 1,0%. Увеличение влажности кокса понижает его теплотворную способность, в коксе допустимо до 5% влаги.

Коксовый газ получается в количестве 310—340 м³ на тонну сухого угля. Состав и выход коксового газа определяется главным образом температурой коксования. Из камеры, в которой проводится коксование, выходит так называемый прямой коксовый газ, содержащий газообразные продукты, пары каменноугольной смолы, сырого бензола и воды. После удаления из него смолы, сырого бензола, воды и аммиака получается так называемый обратный коксовый газ (состав см. стр. 468), который используется как сырье для химических синтезов. Помимо этого, коксовый газ применяется как промышленное топливо для обогрева коксовых, сталеплавильных и других печей.

Каменноугольная смола — вязкая черно-бурая, со специфическим запахом жидкость, содержащая около 300 различных веществ.

Наиболее ценными компонентами смолы являются ароматические и гетероциклические соединения: бензол, толуол, ксилолы, фенол, крезол, нафталин, антрацен, фенантрен, пиридин, карбазол, кумарон и др. Плотность смолы 1,17—1,20 г/см³. Выход смолы составляет от 3 до 4% веса коксуемого сухого угля.

Состав смолы зависит главным образом от температуры коксования, а выход — от температуры и природы исходных углей. С повышением температуры углубляется пиролиз углеводородов, что снижает выход смолы и увеличивает выход газа.

В настоящее время из каменноугольной смолы выделяют около шестидесяти продуктов различных наименований, куда входят смеси и индивидуальные вещества, служащие сырьем для синтеза красителей, фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов, пластических масс, химических волокон и т. п.

Сырой бензол — это смесь, состоящая из сероуглерода, бензола, толуола, ксилолов, кумарона и других веществ. Выход сырого бензола составляет в среднем 1,1% от количества угля. Выход зависит от состава и свойств исходного угля и температурных условий процесса. При разгонке из сырого бензола получают индивидуальные ароматические углеводороды и смеси углеводородов, служащие сырьем для химической промышленности.

В 1969 г. в СССР добыча углей для коксования составила около 161 млн. *т*. Если принять выход смолы равным около 4%, а выход сырого бензола — в среднем около 1%, то количество получаемой смолы составляет более 6 млн. *т*, а сырого бензола — 1,6 млн. *т* в год. Сырой бензол и смола, получаемые в таких количествах, несмотря на развитие нефтехимического синтеза, служат главнейшими источниками ароматических углеводородов для химической промышленности.

Надсмольная вода представляет собой слабый водный раствор аммиака и аммонийных солей с примесью фенола, пиридиновых оснований и некоторых других продуктов. Из надсмольной воды при ее переработке выделяется аммиак, который совместно с аммиаком коксового газа используется для получения сульфата аммония и концентрированной аммиачной воды.

Устройство и работа коксовых печей. Коксование углей представляет собой высокотемпературный химический процесс. Химические реакции протекают сначала только в твердой фазе. По мере повышения температуры происходит образование газо- и паробразных продуктов, протекают сложные реакции внутри твердой и газовой фаз, а также происходит взаимодействие между ними. В связи с этим трудно использовать закономерности, присущие гетерогенным процессам при определении оптимальных условий процесса коксования. Основным фактором, определяющим протекание процесса коксования, является повышение температуры, которое необходимо для нагрева шихты до температуры сухой перегонки и проведения эндотермических реакций коксования.

Предел повышения температуры ограничивается рядом факторов, среди которых следует указать на снижение выхода смолы и сырого бензола, изменение состава продуктов коксования, нарушение прочности огнеупорных материалов, используемых для кладки коксовых печей.

Коксовые печи относятся к печам косвенного нагрева — в них тепло к коксуемому углю от греющих газов передается через стенку.

Коксовая печь, или батарея (рис. 168), состоит из 61—69 параллельно работающих камер, представляющих собой длинные, узкие

каналы прямоугольного сечения, выложенные из огнеупорного кирпича. Каждая камера имеет переднюю и заднюю съемные двери (на чертеже не показаны), которые в момент загрузки камеры плотно закрыты. В своде камеры находятся загрузочные люки, которые открываются при загрузке угля и закрыты в период коксования.

Нагревание угля в камере происходит через стенки камеры дымовыми газами, проходящими по обогревательным простенкам, находящимся между камерами. Горячие дымовые газы получают

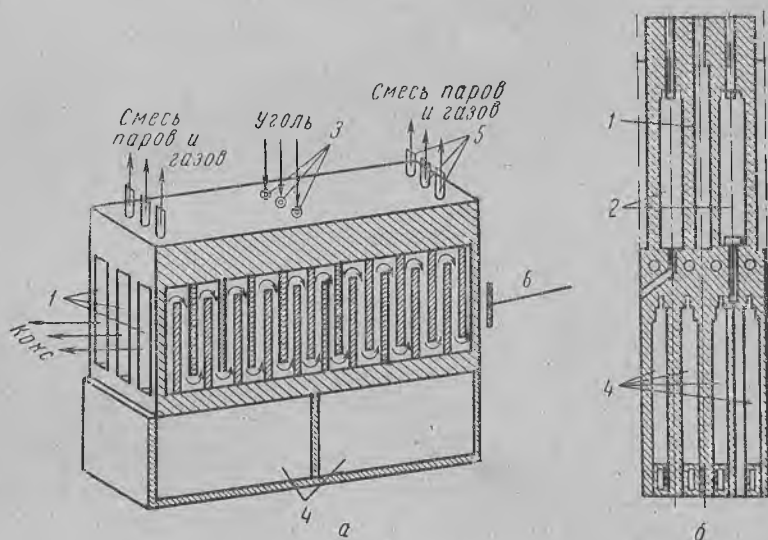


Рис. 168. Коксовая печь:

а — разрез по обогревательному простенку; *б* — поперечный разрез камеры; 1 — камера; 2 — обогревательный простенок; 3 — загрузочные люки; 4 — регенераторы; 5 — стояки; 6 — коксовыталкиватель

в результате сжигания доменного, обратного коксового или, реже, генераторного газов. Тепло дымовых газов, выходящих из обогревательного простенка, используется в регенераторах для нагрева воздуха и газообразного топлива, идущих на обогрев коксовых печей благодаря чему увеличивается тепловой к. п. д. печи.

При работе коксовой камеры следует обеспечить равномерность прогрева угольной загрузки. Для этого необходимо равномерно распределить греющие газы в обогревательном простенке и правильно выбрать габариты камеры. Равномерное распределение греющих газов достигается разделением обогревательных простенков вертикальными перегородками на ряд каналов, называемых вертикалями. По вертикалям движутся греющие газы, они отдают тепло стенкам камеры и уходят в регенераторы.

Как известно, при установившемся режиме количество тепла Q , переданного за единицу времени, в печах косвенного нагрева определяется уравнением

$$Q = k_T F \Delta t, \quad (\text{XVI}, 1)$$

где k_T — коэффициент теплопередачи; $\text{кдж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$; F — поверхность теплопередачи, м^2 ; Δt — разность между температурой греющего газа в обогревательном канале t_k и температурой угольной загрузки t_y , $^\circ\text{C}$.

Коэффициент теплопередачи равен

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (\text{XVI}, 2)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к угольной шихте, $\text{кдж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$; δ_1 — толщина стенки, м ; δ_2 — половина толщины угольной загрузки, м ; λ_1, λ_2 — соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и угольной загрузки, $\text{кдж/м} \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$.

Для увеличения коэффициента теплопередачи, помимо обычных приемов повышения α_1 и α_2 , стремятся уменьшить толщину стенки камеры и слоя угля. Обычно толщина стенки, выполненной из динасового кирпича, около $0,1 \text{ м}$, а ширина камеры принимается равной $407\text{—}410 \text{ мм}$. Поверхность теплопередачи F зависит от размеров камеры.

Длина камеры ограничивается статической прочностью простенков, трудностью удаления выталкивателя и планирной штанги (приспособление для разравнивания шихты), сложностью равномерного распределения газов в обогревательном простенке. Длина камеры равна примерно 14 м . Высота камеры определяется в основном условиями равномерного обогрева ее по высоте. С этой точки зрения удовлетворительные результаты получаются при высоте камеры около $4,3 \text{ м}$.

Разность температур между греющими газами в обогревательном канале t_k и угольной шихтой t_y : $\Delta t = t_k - t_y$ изменяется во времени. Сразу после загрузки камеры шихтой значение Δt велико, и поэтому в холодную шихту поступает большое количество тепла и уголь у стенок камеры начинает коксоваться. Однако средние слои шихты при этом остаются холодными. По мере прогрева угля Δt постепенно уменьшается, количество передаваемого тепла в единицу времени падает, но вследствие непрерывного притока тепла от газов постепенно повышается температура по сечению камеры. На рис. 169, а показаны изохроны (линии постоянного времени) распределения температур по ширине загрузки камеры. Если рассматривать состояние материала в камере во время периода коксования, то видно (рис. 169, б), что у стенок находится слой образовавшегося кокса; далее по мере снижения температуры от стенок к оси камеры распо-

лагаются слой полукокса, затем угля, находящегося в пластическом состоянии и, наконец, в центре камеры неизменная шихта. С течением времени температура по сечению выравнивается, слои перемещаются к оси камеры и постепенно угольная загрузка прококсывается.

Таким образом, благодаря изменению во времени величины Δt , количество тепла, передаваемого от греющего газа к углю, значительно изменяется в течение периода коксования, и это необходимо учитывать при определении продолжительности коксования. Если

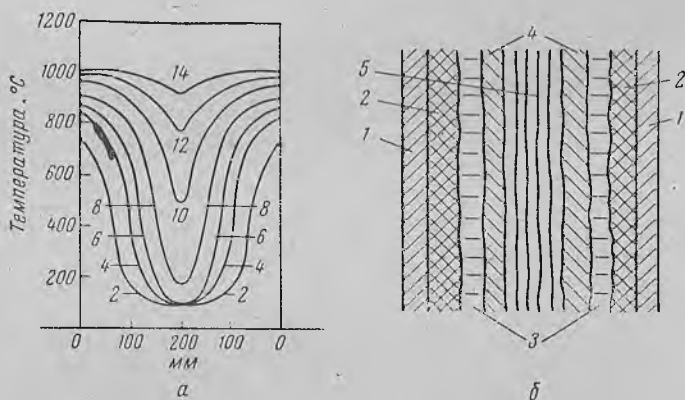


Рис. 169. Изохроны распределения температур по ширине камеры с шихтой (а) и разрез камеры с шихтой (б):

1 — стенки камеры; 2 — кокс; 3 — полукокс; 4 — уголь в пластическом состоянии; 5 — неизменная шихта

рассматривать в данном случае теплопередачу, как теплопередачу через плиту, то это процесс в упрощенном виде описывается уравнением

$$\tau = \frac{b^2}{4a} \cdot \frac{t_y}{t_k}, \quad (\text{XVI}, 3).$$

где τ — период коксования, ч; b — ширина камеры, м; a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{ч}$.

Из уравнения (XVI, 3) может быть определена продолжительность процесса коксования, например, ширина камер $b = 0,4$ м, коэффициент температуропроводности $a = 0,0024$ $\text{м}^2/\text{ч}$, температура угольной загрузки $t_y = 1100^\circ\text{C}$, температура в обогревательном канале $t_k = 1400^\circ\text{C}$. Продолжительность коксования при этих условиях будет

$$\tau = \frac{0,4^2 \cdot 1100}{4 \cdot 0,0024 \cdot 1400} = 13 \text{ ч.}$$

что вполне согласуется со временем, необходимым для завершения процесса, в соответствии с рис. 169, а.

Образующаяся в процессе коксования смесь паров и газов непрерывно выводится из камеры через стояк (см. рис. 168). По окончании коксования передняя и задняя двери специальным механизмом снимаются и образовавшийся в камере «коксовый пирог» при помощи так называемого коксовыталкивателя выдается из камеры и попадает в тушильный вагон, где охлаждается орошением водой, затем просыхает и сортируется по величине кусков.

Таким образом, процесс коксования в каждой камере периодический. Однако наличие в коксовой батарее ряда параллельно работающих камер обеспечивает непрерывность работы всей установки. Прямой коксовый газ, удаляемый через стояки из каждой камеры, непрерывно поступает в общий для всех камер горизонтальный газосборник. Все камеры коксовой батареи имеют общие, обслуживающие их механизмы — загрузочный вагон, из которого производится загрузка угля в камеры, двересъемные устройства, коксовыталкиватель, тушильный вагон, тушильную башню, в которой тушильный вагон с раскаленным коксом орошается водой, и угольную башню — бункер для загрузки камер углем.

Переработка продуктов коксования. Переработка осуществляется в несколько стадий. Сначала из прямого коксового газа конденсируется смесля и вода, улавливаются аммиак, сырой бензол и сероводород. Затем подвергаются переработке надсмольная вода, получаемая при охлаждении прямого коксового газа, каменноугольная смола и сырой бензол с получением индивидуальных химических веществ или их смесей.

При переработке коксового газа применяются многие типовые приемы и процессы химической технологии.

В технологических операциях улавливания летучих продуктов коксования сочетаются процессы тепло- и массопередачи при непосредственном соприкосновении газа и жидкости и теплопередачи через стенку. Переход различных компонентов коксового газа в жидкую фазу производится конденсацией и физической абсорбцией (абсорбция углеводородов) и хемосорбцией (аммиака). Используется метод избирательного растворения компонентов газа в различных растворителях: аммиак совместно с двуокисью углерода в воде, аммиак в серной кислоте с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, легкие углеводороды в минеральных маслах и пр.

При переработке продуктов улавливания: надсмольной воды, каменноугольной смолы и сырого бензола — применяются процессы десорбции, дистилляции, многократной ректификации, фракционированной кристаллизации и химического взаимодействия с получением новых продуктов.

Во всех этих процессах основным фактором улучшения технологического режима и увеличения скорости процесса служит температура. Именно при понижении температуры увеличивается движущая сила процесса при абсорбции [см. главу IV, формула (IV, 57)], а при повышении температуры ускоряются процессы десорбции.

Для снижения диффузионного сопротивления на границе фаз и соответственного увеличения коэффициента массопередачи применяют методы усиленного перемешивания фаз увеличением скоростей подачи газа и жидкости. Особенно хорошо сказывается этот прием при противотоке газа и жидкости в башнях с насадкой.

Для создания развитой поверхности соприкосновения газа и жидкости при переработке коксового газа применяют башни с различными видами насадок, барботажные аппараты, а также разбрызгивание жидкости в потоке газа.

Прямой коксовый газ представляет собой сложную смесь газообразных и парообразных веществ. Помимо водорода, метана, этилена и других углеводородов, окиси и двуокиси углерода, азота

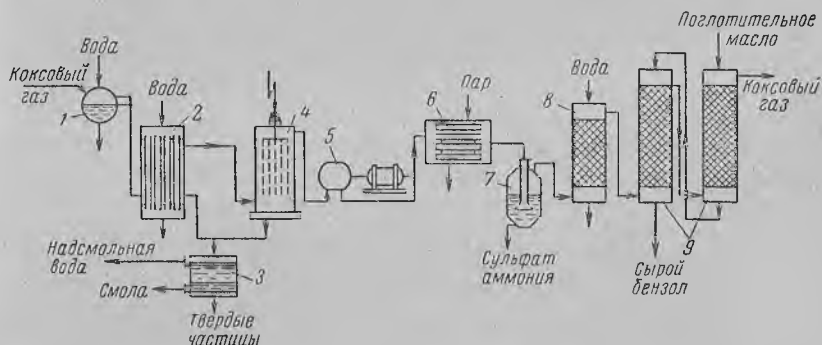


Рис. 170. Схема переработки прямого коксового газа:

1 — газосборник; 2 — холодильник; 3 — сборник; 4 — электрофильтр; 5 — эксгаузер; 6 — подогреватель; 7 — сатуратор; 8 — холодильник; 9 — скрубберы

в 1 м^3 газа (при 0°C и 760 мм рт. ст.) содержится 80—130 г смолы, 8—13 г аммиака, 30—40 г бензольных углеводородов, 6—25 г сероводорода и других сернистых соединений, 0,5—1,5 г цианистого водорода, 250—450 г паров воды и твердые частицы. Газ выходит из коксовой печи, имея в среднем температуру около 700°C .

Процесс переработки прямого коксового газа (рис. 170) начинается в газосборнике, в который интенсивно впрыскивается холодная надсмольная вода, и газ охлаждается примерно до 80°C , благодаря чему из него частично конденсируется смола. Одновременно в газосборнике из газа удаляются твердые частицы угля. Для конденсации смолы необходимо охлаждение газа до $20\text{—}30^\circ\text{C}$; оно может производиться в холодильниках различной конструкции — трубчатых, оросительных, непосредственного смешения. В схеме, приведенной на рис. 170, используются трубчатые холодильники, в которых происходит конденсация паров воды и смолы. Понижение температуры газа способствует конденсации смолы и паров воды, увеличивает растворимость аммиака в конденсирующейся воде, что приводит к частичному поглощению аммиака с получением надсмольной воды,

увеличивает движущую силу процесса абсорбции аммиака в результате снижения равновесной упругости аммиака над надсмольной водой. Помимо этого, при низких температурах уменьшается объем газа, проходящего через аппаратуру, что создает условия для снижения расхода энергии на его транспорт и уменьшения диаметров трубопроводов.

Смола и надсмольная вода из холодильников стекают в сборник, где разделяются по плотности. В холодильниках не удается полностью сконденсировать смолу, так как она частично превращается в туман. Смоляной туман удаляется из коксового газа электростатическим осаждением в электрофильтрах, работающих при напряжении 60 000—70 000 в.

Для отсоса газа из печей и транспортирования его через аппаратуру устанавливается эксгаустер (турбогазодувка).

Улавливание аммиака, остающегося в газе после холодильников, производится в сатураторе башенной серной кислотой, которая взаимодействует с аммиаком, давая кристаллы сульфата аммония. Вместе с аммиаком в сатураторе улавливаются пиридиновые основания с образованием сульфата пиридина. Сатуратор — аппарат барботажного типа. За счет предварительного нагрева коксового газа паром в трубчатом подогревателе и тепла реакции температура в сатураторе поддерживается на уровне 60°C. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вместе с маточником выводятся из сатуратора, отделяются от него на центрифугах (на рис. 170 не показано) и используются как азотное удобрение.

Коксовый газ, очищенный от аммиака, направляется на улавливание сырого бензола. Наиболее распространенным методом улавливания сырого бензола является абсорбция его поглотительными маслами при 20—25°C в скрубберах. В качестве поглотителей применяется каменноугольное (фракция перегонки каменноугольной смолы, кипящая при 230—300°C) или соляровое масло (фракция перегонки нефти, кипящая при 300—350°C). Газ, поступающий в бензолные скрубберы, предварительно охлаждается водой в холодильниках непосредственного смешения. При этом из газа вымывается нафталин и мельчайшие брызги серной кислоты, увлеченные из сатуратора.

Освобожденный от сырого бензола коксовый газ, так называемый обратный коксовый газ, в большинстве случаев очищается от сероводорода и других серосодержащих соединений и поступает потребителю.

Раствор сырого бензола в поглотительном масле направляют в дистилляционную колонну, где из него отгоняется сырой бензол, а масло после охлаждения возвращается на орошение бензолных скрубберов.

Надсмольная вода содержит растворенный аммиак, а также аммонийные соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN , NH_4Cl , NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, образующиеся в результате взаимодействия

аммиака с другими компонентами коксового газа при его охлаждении. Переработка надсмольной воды заключается в выделении из нее аммиака при нагревании ее паром и обработке известковым молоком. Аммиак отгоняется из надсмольной воды острым паром и используется для получения сульфата аммония. Фенолы, содержащиеся в надсмольной воде, также отгоняются острым паром, а затем поглощаются раствором едкого натра с образованием фенолятов.

Сырой бензол представляет собой сложную смесь, основная масса которой испаряется до 180°C. Среднее содержание основных компонентов в сыром бензоле (%): сероуглерода и легкокипящих углеводородов 1,6—3,4; бензола 59,5—78,3; гомологов бензола 12—21; сольвентов (смесь триметилбензола, этилметилбензола и др.) 3—10.

Получение отдельных компонентов из сырого бензола основано на различии их температур кипения и осуществляется ректификацией.

Каменноугольная смола содержит около 300 веществ. Содержание особо важных веществ, находящихся в смоле, представлено в табл. 16.

Таблица 16

Содержание веществ в каменноугольной смоле

Вещество	Формула	Содержание, %
Нафталин	$C_{10}H_8$	5—10
Фенантрен	C_6H_4-CH C_6H_4-CH	4—6
Карбазол	$C_6H_4-C_6H_4$ —NH—	1—2
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	0,5—1,5
Фенол	C_6H_5OH	0,2—0,5
Крезол	$CH_3C_6H_4OH$	0,6—1,2
Пиридиновые основания	—	0,5—1,5

Помимо веществ, указанных в табл. 16, в смоле в небольших количествах содержатся бензольные углеводороды: бензол, толуол, ксилолы; около 50—60% от массы смолы составляют высококипящие продукты с большим молекулярным весом.

Смола подвергается разгонке, а затем из фракции ректификацией выделяются бензол и его гомологи, кристаллизацией — нафталин и антрацен. Фенол получается при обработке фракций раствором едкого натра с образованием фенолята натрия — C_6H_5ONa , который

при дальнейшем взаимодействии с двуокисью углерода дает фенол. Пиридиновые основания удаляются из фракций промывкой разбавленной серной кислотой.

Остаток после перегонки смолы — каменноугольный пек используется для изготовления электродов для электролизеров и электрических печей, в дорожном строительстве, как материал для изоляции электросетей и подземных трубопроводов.

Обратный коксовый газ имеет примерно следующий состав (%): H_2 54—59; CH_4 23—28; CO 5,0—7,0; тяжелых углеводородов 2—3; N_2 3,0—5,0; CO_2 1,5—2,5; O_2 0,3—0,8. Теплотворная способность газа 16 700—17 200 кДж/м³. Основные задачи, стоящие перед коксохимической промышленностью: 1) интенсификация процесса коксования путем создания печей непрерывного коксования, 2) расширение сырьевой базы для коксования за счет использования недефицитных марок угля, 3) расширение ассортимента выпускаемой продукции, 4) разработка рациональных схем наиболее полного и экономичного выделения продуктов, содержащихся в сыром бензоле, каменноугольной смоле и коксовом газе, 5) получение химически чистых индивидуальных веществ из сырого бензола и каменноугольной смолы.

3. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУКОКСОВАНИИ УГЛЯ, ТОРФА И СЛАНЦЕВ И О СУХОЙ ПЕРЕГОНКЕ ДЕРЕВА

Полукоксование — процесс термического разложения топлива при нагревании его без доступа воздуха до конечной температуры 500—550°C в печах прямого или косвенного нагрева.

Полукоксование углей. Этот процесс позволяет получать полукокс, полукоксовый газ, полукоксовую смолу и надсмольную воду (последняя не используется).

Полукокс представляет собой слабоспекшийся хрупкий продукт, содержащий значительное количество летучих веществ (до 10%) и обладающий высокой реакционной способностью; он используется обычно как местное энергетическое топливо.

Полукоксовый газ, выход которого составляет 100—120 м³ на тонну перерабатываемого угля, содержит значительные количества метана и его гомологов и относительно большие количества водорода. Теплотворная способность его колеблется от 14 600 до 36 400 кДж/м³, в зависимости от перерабатываемого угля. Полукоксовый газ применяется как бытовой газ, для нагрева промышленных агрегатов, а также из него извлекаются углеводороды, служащие сырьем химического синтеза.

Полукоксовая смола — темно-бурая жидкость, содержащая парафиновые, олефиновые, нафтеновые, ароматические

и другие соединения. При переработке смол полукоксования получают жидкие моторные топлива и другие смеси углеводородов.

Таким образом, задачей полукоксования углей является получение смолы и газа. В нашей стране, обладающей огромными запасами нефти и газов, значительно более рентабельным оказывается производство из них различных видов жидких топлив и сырья для химической промышленности.

Полукоксование торфа. Торф разлагается легче, чем уголь; уже при 170°C начинается образование смолы, так называемого торфяного дегтя. При полукоксовании торфа до 250°C необходим подвод тепла, так как в этих условиях протекают эндотермические реакции. Начиная от 250°C процесс переходит в стадию, где преобладают экзотермические реакции и температура в реакционных аппаратах повышается за счет выделяемого тепла. При полукоксовании торфа получают твердые (торфяной полукокс), жидкие (торфяной деготь и подсмольная вода) и газообразные продукты.

Торфяной полукокс имеет малую механическую прочность, обладает высокой теплотворной способностью, содержит мало фосфора и серы. Он используется для притотвления активных углей, в качестве восстановителя, для газификации и т. п.

Торфяной деготь имеет большое значение: из него получают воски, парафины, пек и другие продукты.

Из подсмольной воды извлекают уксусную кислоту и фенол.

Газ полукоксования торфа обладает небольшой теплотворной способностью и обычно используется для обогрева печей.

Полукоксование горючих сланцев. Этот процесс характеризуется высоким выходом смолы; кроме того, получают полукокс, газ и надсмольная вода. Выход продуктов при полукоксовании эстонских сланцев (месторождение Кохтла-Ярве) от массы сухого сланца, например, следующий (%): смола 34,4; полукокс 55,8; вода 1,5. Выход газа составляет 68 м³/т.

Сланцевая смола представляет собой сложную смесь и методы ее переработки аналогичны методам переработки нефти (см. стр. 475). Из сланцевой смолы получают моторные топлива, растворители и другие продукты.

Полукокс из-за высокой зольности содержит всего около 10% углерода; остальное составляют минеральные вещества: окись кальция, кремнезем и др. Он может служить исходным материалом для производства вяжущих веществ.

Газ используется для обогрева печей.

Сухая перегонка дерева. При нагревании древесины без воздуха прежде всего удаляется влага, при 170—270°C образуются газы (СО, СО₂) и небольшие количества уксусной кислоты и метилового спирта. До 270—280°C протекают эндотермические реакции, после начинают проходить экзотермические процессы. В этих условиях

усиливается выделение парообразных продуктов, в том числе CH_3COOH и CH_3OH , а также газов. В интервале температур 280—400°C завершается отгонка летучих продуктов. В результате указанных процессов получается древесный уголь, а при охлаждении парогазовой смеси — древесная смола, водный дистиллят и неконденсирующиеся газы. Выход продуктов зависит от породы дерева, температуры, продолжительности процесса.

Древесный уголь используется в металлургии как высококачественное топливо, не содержащее серы и фосфора, а также для приготовления активных углей, широко используемых в качестве адсорбентов, восстановителей в некоторых химических производствах и т. п.

Древесная смола, в которой важнейшей составной частью являются фенолы и их метиловые эфиры, применяется для противогниlostной пропитки древесины, для изготовления фармацевтических препаратов, для получения флотационных агентов, антиокислителей (ингибиторов) для крекинг-бензинов и др.

Водный дистиллят содержит муравьиную, уксусную, пропионовую и другие кислоты, ацетон, метилэтилкетон, метиловый спирт, ацетальдегид, фурфурол и другие вещества. На современных заводах из водного дистиллята отгоняют метиловый спирт и экстрагируют серным эфиром уксусную кислоту. Долгое время лесохимическая промышленность была единственным поставщиком этих продуктов. С возникновением промышленного синтеза уксусной кислоты и метанола появились более дешевые и производительные способы их получения.

4. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ТОПЛИВ (НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ)

Важнейшие жидкие топлива — нефть, а также жидкие продукты, получаемые при ее переработке.

Процессы переработки нефти известны давно. Примерно до 1885 г. имелись установки, на которых из нефти отгонялся керосин, используемый для освещения, а остаток сжигался, как котельное топливо. Появление автомобильного, а затем авиационного транспорта с начала нынешнего столетия выдвинуло необходимость получения в возрастающих количествах бензина, а затем успехи в области промышленного получения химических продуктов потребовали новых сырьевых ресурсов. Источником сырья становится нефть. Появляется промышленность так называемого нефтехимического синтеза, для которой характерна глубокая переработка нефти и попутных газов с получением не только различных топлив и смазочных материалов, но и сырья для производства пластических масс, химических волокон, синтетических каучуков, моющих средств и т. п. Создание процессов глубокой переработки нефти было связано

с изучением состава и свойств нефтей, исследованием поведения углеводородов при переработке нефти, каталитических процессов превращения углеводородов и рядом других проблем.

Неоценимый вклад в мировую и отечественную науку внесли русские и советские ученые: А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев, В. Г. Шухов, В. В. Марковников, А. А. Летний, Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин, С. В. Лебедев и многие другие, глубокие исследования которых послужили основанием для создания различных методов комплексной переработки нефти и нефтепродуктов.

Состав и свойства нефти и нефтепродуктов. Нефть в основном состоит из углерода (83—87%) и водорода (12—14%), входящих в состав сложной смеси углеводородов. Кроме углеводородной, в нефти имеется небольшая неуглеводородная часть и минеральные примеси.

Углеводородная часть нефти состоит из парафиновых (алканов), нафтеновых (цикланов) и ароматических углеводородов. Непредельные углеводороды (олефины), как правило, в нефти отсутствуют, но встречаются в продуктах ее переработки.

Газообразные парафиновые углеводороды (от CH_4 до C_4H_{10} включительно) присутствуют в нефти в растворенном состоянии. При выдаче нефти из недр земли на поверхность, когда давление нефти снижается, газообразные углеводороды выделяются из нее в виде попутных газов. Жидкие парафиновые углеводороды (от C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ включительно) составляют основную массу жидкой части нефти и жидких фракций, получаемых при ее перегонке. Твердые парафиновые углеводороды (от $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и выше) растворены в нефти и могут быть из нее выделены. Нафтеновые углеводороды в нефтях представлены главным образом производными циклопентана и циклогексана.

Ароматические углеводороды встречаются в нефтях в относительно небольших количествах, большей частью в виде бензола и его гомологов: толуола, ксилолов, а также образуются в процессах переработки нефти.

В зависимости от преимущественного содержания в нефтях углеводородов различных классов они разделяются на парафинистые (например, некоторые грозненские, ишимбайская (Башкирия), Туймазинская (Татария)), нафтено-парафиновые (суроханская), нафтено-ароматические (некоторые майкопские, калужская), парафино-нафтено-ароматические (некоторые майкопские, чувовская).

Неуглеводородная часть нефти состоит из сернистых, кислородных и азотистых органических соединений. Сера входит в состав меркаптанов, сульфидов, дисульфидов жирного ряда. По содержанию серы нефти делятся на малосернистые (например, кавказские нефти) и многосернистые (нефти Башкирии, Татарии). Кислородные соединения нефти составляют нафтеновые кислоты, смолы и асфальтовые вещества. Смолы и асфальты — продукты с высоким молекулярным весом придают нефти темную окраску,

они химически неустойчивы и легко при нагревании разлагаются и коксуются. Азотистые соединения нефти представлены производными пиридина, хинолина и аминами. Суммарное содержание кислорода и азота в нефтях 0,5—1,7%.

Минеральные примеси в нефти: механические примеси, минеральные соли, зола. Механические примеси: твердые частицы песка, глины, уносимые нефтью из земли при добыче. Вода в нефти находится в двух видах: отделяемая от нефти при отстаивании и в виде стойких эмульсий, которые могут быть разрушены только специальными методами. Минеральные соли, например хлористые кальций и магний, растворены в воде, содержащейся в нефти. Зола составляет в нефти сотые и даже тысячные доли процента; в нее входят натрий, кальций, магний, железо и другие элементы.

Фракционный состав нефтей определяется фракционной перегонкой нефтей, при которой нефть разделяется на фракции по температурам кипения. По доле в нефти фракций, кипящих при одинаковой температуре, нефти классифицируются на легкие и тяжелые.

Свойства нефти зависят от ее состава. Нефть вязкая, опалесцирующая на свету жидкость, имеющая цвет от светло-желтого до темно-коричневого. Плотность большинства нефтей 0,83—0,97 г/см³, температура застывания от +10 (нефть с высоким содержанием парафинов) до —20°C (безпарафинистая нефть), теплота сгорания 39 800—44 000 кДж/кг.

Продукты переработки нефти: топлива — жидкие и газообразные, осветительные керосины, растворители, смазочные масла, консистентные смазки, твердые и полутвердые смеси углеводородов: парафин, церезин, вазелин и т. п., нефтяные битумы и пеки, нефтяные кислоты и их производные: мылонафты, сульфокислоты, жирные кислоты и пр., индивидуальные углеводороды: этилен, пропилен, метан, бензол, толуол, ксилол и другие, являющиеся сырьем для химической промышленности.

По масштабам производства главенствующее положение принадлежит жидким и газообразным топливам, смазочным маслам и, в последнее время, индивидуальным углеводородам.

Нефтяные жидкие топлива в зависимости от их использования делятся на моторные бензины, тракторное топливо, дизельное топливо, котельное топливо, топливо для реактивных и турбореактивных двигателей.

Моторные бензины применяются как топливо для поршневых карбюраторных двигателей с зажиганием от искры, которыми оборудованы самолеты, автомобили, мотоциклы и т. п. Бензины должны обладать следующими свойствами: иметь определенный фракционный состав, давление насыщенных паров, детонационные свойства и химическую стабильность, не должны корродировать аппаратуру.

Фракционный состав характеризует температуру начала и конца кипения фракций, получаемых при разгонке бензина в интервале температур 25—200°C. Давление насыщенных паров должно быть не выше определенного предела.

Детонационные свойства — важная характеристика бензинов. В цилиндр двигателя внутреннего сгорания поступает смесь паров бензина с воздухом, которая сжимается поршнем и зажигается от запальной свечи (искры). Образующиеся при горении газы двигают поршень. Чем больше степень сжатия смеси в цилиндре, тем выше к. п. д. двигателя. Величина степени сжатия ограничивается характером горения смеси в цилиндре. При западе смеси от искры образующееся пламя может распространяться в цилиндре двигателя с различной скоростью. При нормальном горении скорость распространения пламени равна 10—15 м/сек, однако при некоторых степенях сжатия наступает детонация, при которой пламя распространяется со скоростью 1500—2500 м/сек. Появление детонации сопровождается стуком в цилиндре, перегревом, черным дымом на выхлопе и приводит к повышению расхода топлива, снижению мощности двигателя к преждевременному его износу. Склонность бензинов к детонации характеризуется октановым числом.

Октановое число бензина определяется сравнением его детонационной способности при сжатии в цилиндре двигателя внутреннего сгорания с детонационной способностью стандартной смеси, состоящей из изооктана (2, 2,4—триметилпентан) и *n*-гептана в этих же условиях. Принято считать, что изооктан, который мало склонен к детонации, имеет октановое число 100, а *n*-гептан чрезвычайно склонен к детонации 0. Октановое число будет равно содержанию изооктана в стандартной смеси, которая детонирует при той же степени сжатия, что и испытуемый бензин. Если, например, детонационная стойкость бензина оказалась такой же, как смеси, содержащей 80% изооктана и 20% *n*-гептана, то его октановое число будет равным 80. Бензины, детонационная стойкость которых выше, чем у изооктана, имеют октановое число больше 100.

Октановые числа автомобильных бензинов около 76. Авиационные бензины для самолетов с поршневым двигателем выпускаются с октановыми числами выше 100.

Октановое число зависит от состава топлива: его увеличивают изопарафины и ароматические соединения. Одним из средств повышения детонационной стойкости бензинов, т. е. получения высокооктановых топлив, является изомеризация и ароматизация содержащихся в них углеводородов. Высокооктановые топлива могут быть получены также составлением смесей из так называемого базового бензина — бензина прямой гонки или крекинга с высокооктановыми компонентами — изооктаном, изопентаном, этилбензолом, изопропилбензолом и др.

Для увеличения октанового числа к бензинам можно добавлять антидетонаторы, из которых получил распространение тетраэтил-

свинец $Pb(C_2H_5)_4$, входящий в состав так называемой этиловой жидкости. Например, введение на 1 кг бензина 4 мл этиловой жидкости повышает октановое число бензина от 70 до 89 единиц. Этиловая жидкость ядовита и работа с ней, а также с этилированными бензинами, требует осторожности.

Химическая стабильность, т. е. склонность бензинов к смолообразованию, изменению химического состава при его хранении и при работе двигателей внутреннего сгорания, определяется составом топлива и снижается в присутствии олефинов и диолефинов. Коррозийное действие бензинов увеличивается с повышением содержания в них серы и увеличением кислотности.

Тракторное топливо, в качестве которого главным образом используется керосин, характеризуется теми же показателями, что моторные бензины. Октановое число тракторного топлива должно быть не менее 40.

Дизельное топливо — керосин, газойль, соляровый дистиллят — используется для поршневых двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия. Экономичность работы дизельных двигателей зависит от фракционного состава и цетанового числа дизельного топлива. Фракционный состав дизельного топлива должен быть таким, чтобы оно представляло собой довольно узкую фракцию, кипящую в среднем в пределах $200-350^\circ C$. Цетановое число характеризует способность топлива давать воспламенение в цилиндре двигателя; чем оно выше, тем лучше топливо. Цетановое число определяется сравнением поведения дизельного топлива при использовании его в двигателе с поведением эталонной смеси цетана $C_{16}H_{34}$, цетановое число которого принято за 100, и α -метилнафталина $C_{10}H_7CH_3$ с цетановым числом 0.

Котельное топливо — мазут и другие нефтяные остатки. Мазут, если он не используется для получения смазочных масел или для получения бензина и других моторных топлив, сжигается в топках котлов паровозов, пароходов, тепловых электростанций, а также в промышленных печах.

Топливо для реактивных двигателей представляет собой фракцию керосина, используемую для воздушно-реактивных двигателей.

Газообразным нефтяным топливам относятся попутные газы и газы, получаемые при переработке нефти и нефтепродуктов.

Смазочные масла по областям применения можно разделить на группы: промышленные — веретенное, машинное и др.; для двигателей внутреннего сгорания — автотракторные (автолы), авиационные масла и др.; трансмиссионные, турбинные, компрессорные; для паровых машин — цилиндрические; масла специального назначения.

Качество масел характеризуется смазывающей способностью, вязкостью, температурами застывания и вспышки, плотностью,

содержанием воды, кислотностью, коксуемостью, зольностью, стабильностью.

Подготовка нефти к переработке. Подготовка нефти к переработке заключается в удалении из сырой нефти, добытой на промыслах, растворенных газов, минеральных солей, воды и механических примесей — песка и глины. Удаление примесей производится на промыслах и на нефтеперерабатывающих заводах.

Отделение газов осуществляется в аппаратах, называемых трапами, в которых снижается давление и скорость движения нефти, при этом из нее десорбируются попутные газы. Наряду с попутными газами в ряде случаев удаляются смеси легчайших углеводородов, называемых газовым бензином. Газовый бензин отделяется от попутных газов абсорбцией его соляровым маслом или адсорбцией активированным углем.

Минеральные соли удаляются при обессоливании, которое заключается в том, что нефть для растворения солей несколько раз промывается теплой водой. Образующиеся при промывке эмульсии отделяются от нефти при обезвоживании.

Обезвоживание может производиться длительным отстаиванием нефти, причем наряду с водой отделяются механические примеси. Поскольку вода с нефтью образует стойкие эмульсии, полное обезвоживание может быть произведено при условии разрушения эмульсий введением в нефть при нагревании деэмульгаторов, например натриевых солей нафтенowych кислот. Эффективно электрообезвоживание нефтей, которое заключается в том, что при прохождении пленки нагретой нефти между электродами, питаемыми переменным током напряжением 30—40 тыс. в, происходит разрушение эмульсии, водяные капельки сливаются и затем вода отделяется от нефти отстаиванием.

Основные методы переработки и аппаратуры. Методы переработки нефти и жидких нефтепродуктов делятся на две группы: физические и химические.

Физические методы переработки заключаются в том, что из нефти или нефтепродуктов получают индивидуальные углеводороды или чаще их смеси на основании разницы в их физических свойствах — температуре кипения, кристаллизации, растворимости и т. п. Наибольшее распространение получила так называемая прямая перегонка нефти и нефтепродуктов, основанная на разнице в температурах кипения отдельных фракций нефти.

Химические методы основаны на глубоких химических деструктивных превращениях, которые претерпевают углеводороды, содержащиеся в нефти или нефтепродуктах под влиянием температуры, давления, катализаторов. Наибольшее распространение среди этих методов получили различные виды крекинга.

Аппаратура, применяемая для осуществления физических и химических процессов переработки нефти и нефтепродуктов, должна обеспечить, во-первых, нагревание до высокой температуры

и, во-вторых, разделение получаемых продуктов. Для некоторых химических методов переработки, включающих каталитические процессы, необходимы контактные аппараты.

Нагревание нефти или нефтепродуктов производится главным образом в трубчатых печах (см. рис. 70, 71). В этих печах передача тепла от греющих газов к перерабатываемому материалу производится через стенки радиантных труб путем радиации (излучения) от пламени, раскаленных газов, а также от свода и путем конвекции через стенки конвекционных трубок.

Поверхность радиантных труб F_p , m^2 может быть определена по формуле

$$F_p = \frac{Q_p}{\sigma_p}, \quad (XVI,4)$$

где Q_p — количество тепла, которое необходимо передать через радиантные трубы, $кдж/ч$; σ_p — тепловая напряженность радиантных труб, $кдж/м^2 \cdot ч$.

Обычно σ_p колеблется в пределах от 60 000—160 000 $кдж/м^2 \cdot ч$.

Поверхность конвекционных труб рассчитывается по формуле

$$F_k = \frac{Q_k}{\Delta t_{cp} k_t}, \quad (XVI,5)$$

где Q_k — количество тепла, полученного топливом в конвекционных трубах, $кдж/ч$, Δt_{cp} — средняя логарифмическая разность температур сырья и дымовых газов в конвекционной камере, $^{\circ}C$; k_t — коэффициент теплопередачи, $кдж/м^2 \cdot ч \cdot град$.

Коэффициент теплопередачи k_t обычно равен 85—170 $кдж/м^2 \times град \cdot ч$. Для интенсификации трубчатых печей развивают радиантную часть. Для увеличения коэффициента теплопередачи уменьшают свободное сечение конвекционной камеры; таким образом повышают скорость движения через нее дымовых газов, а также турбулизируют их, располагая конвективные трубки в шахматном порядке.

Разделение продуктов нефтепереработки производится главным образом ректификацией в ректификационных колоннах различных типов. Наибольшее распространение получили колонны с барботажными колпаками. Особенностью ректификационных колонн нефтеперерабатывающих установок является то, что они как бы представляют собой несколько поставленных друг на друга простых самостоятельных колонн с отбором по высоте жидкости. Жидкость поступает в расположенные вне колонны отпарные секции и обрабатывается в них паром. При этом получают пары низкокипящих фракций, возвращаемых в колонну, и жидкий нефтепродукт, или дистиллят. Ректификационные колонны работают под повышенным или атмосферным давлением, а также под вакуумом.

Каталитические процессы нефтеперерабатывающих установок осуществляются в контактных аппаратах различных конструкций. Как правило, катализатор в этих процессах очень быстро теряет активность и потому контактные узлы включают контактные аппара-

раты и регенераторы. Эксплуатируются контактные аппараты и регенераторы с фильтрующим слоем катализатора, кипящим слоем и с движущимся катализатором.

Наряду с указанными основными аппаратами на установках имеются теплообменники, конденсаторы, хранилища и другая аппаратура.

Физические методы переработки нефти (прямая перегонка нефти). При перегонке нефти, основанной на разнице в температурах кипения отдельных фракций, получают фракции, или дистилляты, состав которых приведен в табл. 17.

Таблица 17

Фракции (дистилляты) нефти

Дистиллят	Температура отбора, °С	Примерный выход от массы нефти, %
Бензин	До 170	14,5
Лигроин	160—200	7,5
Керосин	200—300	18,0
Газойль.	300—350	5,0
Остаток-мазут	—	55,0

* Выход дан для грозненской парафинистой нефти.

Каждая из фракций, в свою очередь, может быть разогнана в более узких интервалах температур с получением различных сортов дистиллятов. Перегонка нефти производится под атмосферным давлением. Остаток после перегонки нефти — мазут может быть подвергнут фракционированию. Перегонка мазута производится под вакуумом, во избежание расщепления углеводородов при высокой температуре. В табл. 18 приведены получаемые дистилляты.

Таблица 18

Фракции (дистилляты) мазута

Дистиллят	Температура отбора, °С	Примерный выход от массы нефти, %
Веретенный.	230—250	10—12
Машинный	260—305	5
Легкий цилиндровый.	315—325	3
Тяжелый цилиндровый.	350—370	7
Остаток-гудрон.	350—370	27—30

* Температура отбора при остаточном давлении 60—80 мм рт. ст.

Дистилляты разгонки мазута являются сырьем для получения смазочных масел.

Перегонка нефти и мазута в настоящее время производится на так называемых трубчатых установках, где протекают последовательно следующие процессы: предварительный нагрев сырья за счет отнятия тепла (рекуперации) от продуктов перегонки в теплообменниках, основной нагрев сырья в трубчатых печах, отделение образовавшихся паров от жидкого остатка и их ректификации в ректификационных колоннах, конденсация и охлаждение продуктов перегонки в холодильниках, которые одновременно могут служить подогревателями сырья. В промышленности эксплуатируют установки перегонки нефти одноступенчатые, на которых при атмосфер-

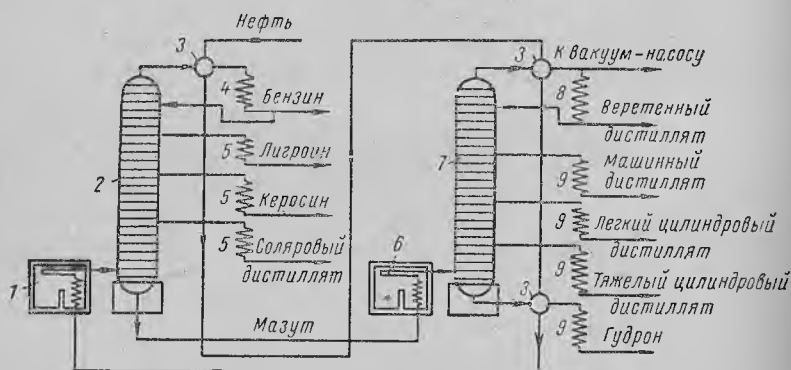


Рис. 171. Схема атмосферно-вакуумной установки:

1, 6 — трубчатые печи; 2, 7 — ректификационные колонны; 3 — теплообменники;
4, 8 — конденсаторы; 5, 9 — холодильники

ном давлении из нефти получают фракции от бензиновой до любой высококипящей, и двухступенчатые, на которых нефть сначала разгоняется при атмосферном давлении с получением бензина, лигроина, керосина, газойля и мазута, а затем из мазута под вакуумом получают масляные дистилляты. Двухступенчатые установки перегонки нефти называются атмосферно-вакуумными. Принципиальная схема атмосферно-вакуумной установки приведена на рис. 171.

Нефть насосом последовательно прокачивается через трубчатые теплообменники, где она, отнимая тепло от дистиллятов, подогревается примерно до $170\text{--}175^\circ\text{C}$ и поступает в трубки первой трубчатой печи. В трубках нефть находится под некоторым избыточным давлением, которое создается насосом. Из трубчатой печи нефть при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в парожидкостном состоянии подается в нижнюю часть ректификационной колонны, где давление снижается, происходит испарение фракций и отделение их от жидкого остатка — мазута. Пары фракций поднимаются вверх и ректифицируются. По высоте колонны в сконденсированном виде отбира-

ются дистилляты, которые дополнительно ректифицируются в отпарных колоннах (на чертеже не показаны) и охлаждаются водой в холодильниках. Из верхней части колонны отводятся пары бензина, охлаждаемые сначала в теплообменнике и затем в конденсаторе, где они превращаются в жидкость. Жидкий бензин частично подается на орошение колонны. Мазут, который выводится из колонны в нижней части, поступает во вторую трубчатую печь, нагревается до 400—420°C и направляется в колонну, работающую под вакуумом. В колонне в нижней части происходит отделение гудрона, а по высоте отбор дистиллятов. Выход бензинов при прямой гонке, зависящий от фракционного состава нефти, колеблется от 3 до 15%.

Бензины прямой гонки состоят в основном из парафиновых и нафтеновых углеводородов; исключение составляют бензины, получаемые из нефтей с высоким содержанием ароматических углеводородов. Октановое число бензинов в зависимости от их состава колеблется в пределах от 50 до 78. Добавка этиловой жидкости позволяет получать из них бензины с октановым числом до 87—95.

Химические высокотемпературные методы переработки нефти и нефтепродуктов. Высокотемпературные химические методы переработки нефти и нефтепродуктов включают деструктивные процессы, при которых происходят более или менее глубокие изменения строения молекул исходного сырья. К таким методам относится крекинг фракций перегонки нефти (от лигроина до мазута).

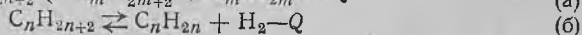
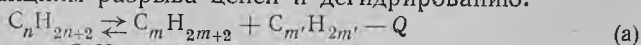
Термин «крекинг» произошел от английского слова to crack, что означает раскалывать, расщеплять. Таким образом, под крекингом понимают расщепление исходных молекул на более мелкие. При крекинге наряду с распадом молекул происходят вторичные процессы синтеза крупных молекул.

Риформинг — это крекинг низкооктановых бензинов или же лигроинов, применяемый для повышения октанового числа карбюраторного топлива или для получения углеводородов, используемых в органическом синтезе.

Процессы крекинга или риформинга, проводимые при высоких температурах в отсутствие катализатора, называются термическим крекингом или термическим риформингом, в присутствии катализатора — соответственно каталитическим крекингом или каталитическим риформингом. Термический крекинг проводится при температуре 470—540°C и давлении до 60 ат.

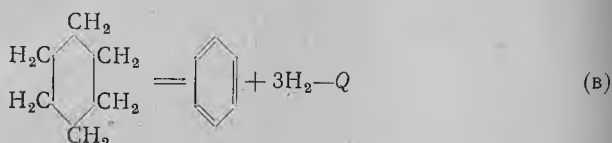
Несмотря на сложность процессов превращения углеводородов при крекинге, можно установить некоторые закономерности поведения отдельных групп углеводородов.

Метановые углеводороды могут при высоких температурах подвергаться реакциям разрыва цепей и дегидрированию:

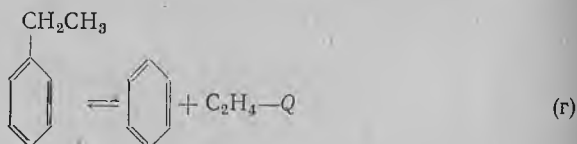


Образующиеся олефины подвергаются дальнейшим превращениям.

Нафтеновые углеводороды дегидрируются с образованием ароматических углеводородов, например при дегидрировании циклогексана получают бензол:



Ароматические углеводороды могут расщепляться по связи $\text{C}_{\text{ар}} - \text{C}_{\text{ал}}$ с отрывом боковой цепи. При этом происходит образование простых ароматических и непредельных углеводородов, например из этилбензола получается бензол и этилен:



Помимо этого возможна конденсация ароматических углеводородов, которая является источником коксообразования.

Непредельные углеводороды, получающиеся при крекинге, вступают в реакции конденсации, алкилирования и циклизации как друг с другом, так и с исходными продуктами, образуя при этом ароматические и другие сложные углеводороды.

Большинство превращений углеводородов имеет цепной механизм. Выяснение того, какие из реакций превращений углеводородов являются наиболее термодинамически возможными, необходимо для характеристики продуктов, получающихся при крекинге. Для решения этого вопроса на рис. 172 приведена зависимость изменения свободной энергии образования некоторых углеводородов от температуры в пределах $300-1200^\circ\text{K}$.

Эти данные позволяют установить относительную стабильность углеводородов. Повышение температуры снижает прочность углеводородов. Рис. 172 показывает, что метан при всех температурах устойчивее других соединений; термическая устойчивость парафиновых углеводородов понижается при переходе к высшим членам гомологического ряда. Следовательно, при нагревании в первую очередь происходит расщепление углеводородов с длинной цепью. Место разрыва связи с повышением температуры сдвигается к краю цепи и идет с образованием более устойчивых углеводородов с короткими цепями вплоть до метана. Однако и метан при температурах выше 820°K начинает разлагаться на углерод и водород.

Метановые и нафтеновые углеводороды при низких температурах (ниже 500°K) являются более стабильными, в то время как при

высоких температурах более устойчивы ароматические углеводороды и олефины и поэтому при высоких температурах они будут накапливаться в продуктах крекинга. Рис. 172 не дает ответа на вопрос о том, какая из реакций (а) или (б) более термодинамически вероятна.

Для реакции дегидрирования изменение свободной энергии:

$$\Delta F = 130 - 0,14T \text{ кдж/г-моль.} \quad (\text{XVI},6)$$

Для реакции разрыва углеродной цепи:

$$\Delta F = 80 - 0,14T \text{ кдж/г-моль.} \quad (\text{XVI},7)$$

Из уравнений (XVI,6) и (XVI,7) следует, что разрыв цепи более вероятен, чем дегидрирование.

Термодинамический анализ процесса показал, что изменение температуры крекинга способствует преимущественному протеканию той или иной реакции из числа термодинамически возможных. Одновременно с этим температура оказывает существенное влияние на скорость процесса, поскольку крекинг протекает в кинетической области.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса. Температурный коэффициент реакции β близок к двум. Энергия активации для парафиновых и нафтеновых углеводородов составляет величины порядка 200—300 кдж/моль, а для ароматических — 300—400 кдж/моль. Исходя из этого скорость превращения отдельных групп углеводородов располагается в следующей последовательности: парафиновые — нафтеновые — ароматические углеводороды.

Описание этого процесса общим кинетическим уравнением, достаточно полно отражающим многообразие происходящих реакций, затруднительно. Тем не менее скорость крекинга приближенно

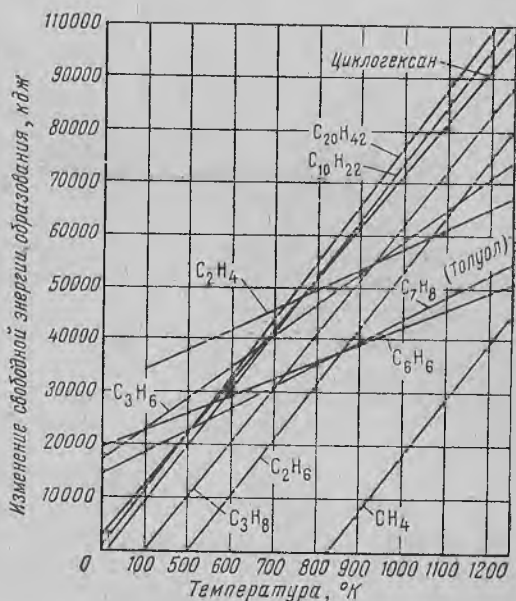


Рис. 172. Зависимость изменения свободной энергии образования углеводородов (на 1 атом углерода) от температуры

описывается уравнением первого порядка:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_{\text{ср}} (a - x), \quad (\text{XVI},8)$$

где $k_{\text{ср}}$ — усредненная константа скорости реакции. Уравнение (XVI,8) описывает реакции первичного расщепления парафиновых углеводородов, высших олефинов, деалкилирования. Вместе с тем усредненная константа скорости реакции $k_{\text{ср}}$ уменьшается по мере углубления процесса. Это объясняется началом протекания вторичных реакций и замедленным расщеплением устойчивых молекул сырья. Таким образом, при постоянных температурах и давлении $k_{\text{ср}}$ уменьшается во времени.

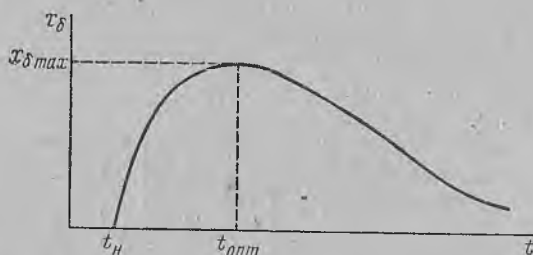


Рис. 173. Зависимость выхода бензина от температуры

Основным продуктом, производимым на большинстве заводов является бензин. Таким образом при некоторой температуре t_n начинается разложение малоустойчивых тяжелых углеводородов с образованием более легких углеводородов, входящих в состав бензина. По мере возрастания температуры (рис. 173) этот процесс ускоряется и выход бензина x_δ (при постоянном времени пребывания в реакторе и давлении) увеличивается. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к распаду легких углеводородов с образованием газов. В результате должен быть максимум выхода бензина, соответствующий оптимальной температуре.

Давление не влияет на скорость распада углеводородов. Оно, с одной стороны, подавляет обратимые реакции расщепления, приводящие к образованию газообразных продуктов, что увеличивает x_δ , с другой, — благоприятствует протеканию вторичных реакций, при которых появляются тяжелые продукты и уменьшается выход бензина. Таким образом кривая зависимости $x_\delta = f(P)$ аналогична кривой $x_\delta = f(t)$ (см. рис. 173) и на ней имеется максимум, соответствующий наибольшему выходу бензина. В соответствии с этим, если стремятся увеличить выход жидких продуктов, процесс проводят под повышенным давлением и, наоборот, если желательно получать больше газов, целесообразно осуществлять крекинг при пониженном давлении.

Продолжительность пребывания углеводородов в зоне высоких температур влияет на протекание реакций крекинга.

Характер изменения выхода бензина во времени при достаточно высокой температуре крекинга показан на рис. 174. При увеличении времени пребывания продуктов в зоне высоких температур (при $P, t = \text{const}$) возрастает степень разложения тяжелых углеводородов с возрастанием выхода бензина. Дальнейшее увеличение времени τ приводит к расщеплению легких углеводородов с выделением газов и значение x_b падает.

Вследствие этого в процессах крекинга степень превращения за один проход через аппарат стараются поддерживать в пределах 50—70%. Затем после отделения продуктов крекинга, например бензина и тяжелого остатка, так называемую промежуточную или среднюю фракцию подвергают вновь крекингу или отдельно, или возвращают на крекинг в смеси со свежим сырьем (крекинг с рециркуляцией, или рисайкл).

В результате термического крекинга получают, помимо бензина, газы и крекинг-остаток.

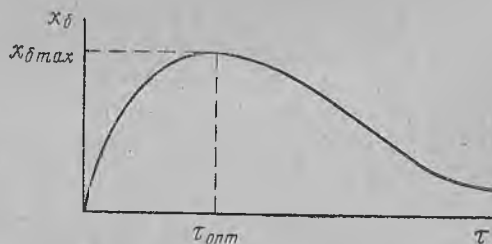


Рис. 174. Зависимость выхода бензина от времени пребывания сырья в реакторе

Термический крекинг можно разделить на крекинг, протекающий в двухфазной системе пар — жидкость, так называемый жидкофазный, и крекинг в паровой фазе — парофазный. Первый проводят при 470—540° С и 40—60 атм, второй — при 550° С и выше при давлении порядка 2—5 атм. При жидкофазном процессе реакции протекают в жидкой и паровой фазах, при парофазном — в паровой фазе.

Принципиально технология заключается в том, что сырье нагревается в трубчатых печах до температуры, при которой крекинг углеводородов протекает с достаточной скоростью, а затем продукты крекинга разделяются ректификацией. В настоящее время удельный вес термического крекинга среди других химических методов переработки нефти и нефтепродуктов ниже, чем это было 20—25 лет назад. Тем не менее этот процесс до сих пор широко применяется для переработки тяжелых нефтяных остатков. Так, например, при термическом крекинге мазута получают следующий средний выход продуктов (%): крекинг-бензина 30—35; крекинг-газов 10—15; крекинг-остатка 50—55.

Бензины термического крекинга обладают более высокой детонационной стойкостью, чем некоторые бензины прямой гонки, благодаря тому, что в них имеются ароматические углеводороды и углеводороды разветвленного строения. Октановое число таких

бензинов около 70. Присутствие в крекинг-бензинах реакционно способных непредельных углеводородов делает их менее стабильными, чем бензины прямой гонки. Газы термического крекинга — смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов, бугтиленов, пентанов и др. Крекинг-остаток используется, главным образом, как котельное топливо.

П и р о л и з керосина или других нефтепродуктов является парофазным крекингом, проводимым при температуре около 650—750° С и давлении, близком к атмосферному.

Высокие температуры процесса обуславливают образование большого количества газообразных продуктов, богатых этиленом и другими непредельными углеводородами, и ароматических углеводородов, служащих сырьем для химических синтезов.

К а т а л и т и ч е с к и й к р е к и н г, т. е. крекинг, проводимый в присутствии катализаторов, дает высокие выходы бензина и дистиллятов из тяжелого нефтяного сырья; получаемые бензины имеют высокие октановые числа, одновременно с бензинами достигается большой выход легких углеводородов C_3 — C_4 (газов), являющихся сырьем для синтеза органических продуктов. При каталитическом крекинге сернистого сырья получают бензины с низким содержанием серы, так как сернистые соединения переходят в газовую фазу.

Присутствие катализатора снижает энергию активации реакций крекинга и благодаря этому скорость каталитического крекинга значительно выше, чем термического. Так, например, каталитический крекинг нафтеннов протекает в 500—4000 раз быстрее, чем соответствующий термический. В настоящее время такие возможности каталитического крекинга сделали его важнейшим процессом деструктивной переработки нефти и нефтепродуктов.

Каталитический крекинг проводится в паровой фазе, при температуре 450—520° С, давлении 1—2 атм и времени соприкосновения паров сырья с катализатором в несколько секунд. В качестве катализаторов используются пористые, обладающие высокой адсорбционной способностью алюмосиликаты, главным образом синтетические.

Процесс катализа складывается из следующих элементарных актов: диффузии исходных веществ к поверхности катализатора, адсорбции их на катализаторе, образовании на катализаторе промежуточных комплексов, образовании продуктов крекинга, десорбции продуктов крекинга с поверхности катализатора и диффузии их сначала в порах катализатора, а затем в объем. Химические процессы, протекающие на катализаторе, носят цепной характер. Одновременно протекает и гомогенное термическое расщепление углеводородов.

При малых размерах зерен катализатора контролирующей стадией каталитического крекинга, вероятно, является стадия адсорбции углеводородов на поверхности катализатора, поэтому последо-

вательность крекинга отдельных групп углеводородов определяется их способностью адсорбироваться на поверхности.

При каталитическом крекинге наиболее устойчивы нормальные парафиновые и ароматические углеводороды, молекулы которых не содержат боковых цепей. Олефины, нафтены, ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями менее устойчивы и крекируются легко.

Ароматические углеводороды с боковыми цепями крекируются с отрывом колец от боковых цепей без расщепления самих колец. При этом образуются простейшие ароматические и непредельные углеводороды; конденсированные ароматические углеводороды склонны к процессам коксообразования.

Непредельные углеводороды, образующиеся в результате реакций крекинга, расщепляются по углерод—углеродным связям, изомеризуются, полимеризуются, а также подвергаются реакциям ароматизации. Важной реакцией является межмолекулярное перераспределение водорода, заключающееся в насыщении водородом олефинов за счет образования бедных водородом продуктов уплотнения. Указанные выше процессы обуславливают, с одной стороны, получение стабильных бензинов благодаря малому содержанию в них непредельных углеводородов, а с другой, — образование на поверхности катализатора коксовых отложений.

Нафтеносодержащие углеводороды в присутствии алюмосиликатов подвергаются дегидрированию и расщеплению связей C—C как с раскрытием колец, так и с отрывом боковых цепей. В результате превращений нафтеносодержащих образуются ароматические углеводороды, повышающие октановые числа бензинов и некоторые количества продуктов уплотнения, частично остающихся на поверхности катализатора.

Парафиновые углеводороды крекируются с образованием насыщенных и ненасыщенных соединений. Последние далее подвергаются вторичным превращениям.

Кинетика каталитического крекинга, так же как и термического, приближенно описывается уравнением первого порядка (XVI,8). Реакции крекинга углеводородов сопровождаются образованием не только паро- и газообразных углеводородов, но и твердых коксовых отложений на поверхности катализатора, препятствующих доступу к ней молекул углеводородов и снижающих таким образом его активность. Для восстановления активности катализатор регенерируют.

Регенерация катализатора заключается в выжиге с его поверхности кокса при продувке воздухом при 550—600° С, после чего катализатор вновь используется для крекинга. Таким образом, каталитический крекинг практически включает чередование рабочего процесса и процесса регенерации катализатора.

Технологические процессы каталитического крекинга отличаются друг от друга состоянием слоя катализатора.

В настоящее время существует три вида установок: с неподвижным, фильтрующим слоем катализатора, со взвешенным или кипящим слоем катализатора, с движущимся катализатором (см. главу VIII).

Регенерация катализатора в контактных аппаратах с фильтрующим слоем катализатора заключается в том, что периодически

прекращается подача сырья и подводится к ним воздух для удаления кокса. Такого типа сменноциклическая работа контактных аппаратов, как малоинтенсивная, уступила в настоящее время место установкам со взвешенным и движущимся катализатором. В этих установках процессы крекинга и регенерации катализатора разделены: крекинг проводится в контактных аппаратах, регенерация — в специальных аппаратах—регенераторах, конструкция которых принципиально не отличается от конструкции контактных аппаратов. Катализатор непрерывно циркулирует между контактным аппаратом и регенератором.

Крекинг в кипящем слое катализатора, получивший наибольшее распространение, осуществляется на сферических гранулах катализатора. В представленной на рис. 175 схеме реактора контактный аппарат и регенератор конструктивно объединены в одном аппарате, в котором в верхней части расположен контактный аппарат, а в нижней — регенератор, соединенные между собой катализаторопроводами. Сырье, выходящее из трубчатой печи (на рис. 175 не показана), засасывает отрегенерированный катализатор из цилиндрического колодца и по трубе вместе с катализатором поступает на решетку контактного аппарата. Продукты крекинга освобождаются от частиц катализатора в циклоне и идут на разделение. В отпарную секцию — нижнюю часть контактного аппарата, вводится водяной пар для создания па-

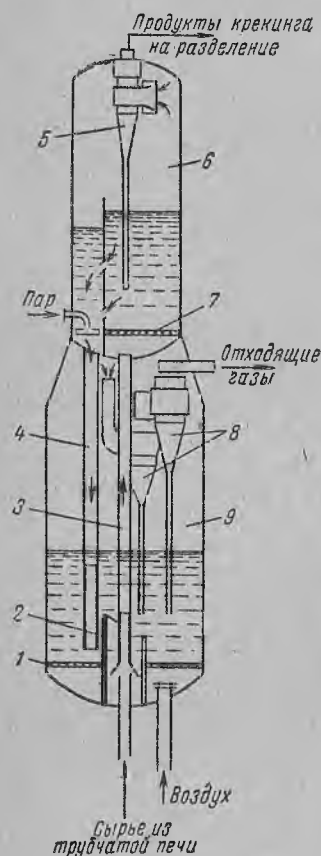


Рис. 175. Реактор каталитического крекинга в кипящем слое:

1, 7 — решетки; 2 — колодец с эжектором; 3, 4 — катализаторопроводы; 5, 8 — циклоны; 6 — контактный аппарат; 9 — регенератор

рового затвора, исключаящего попадание продуктов крекинга в регенератор. Отработанный катализатор по трубе опускается в регенератор, в котором под решетку для сжигания кокса вдувается воздух. Дымовые газы, образовавшиеся в результате горения, после

очистки в циклонах выводятся из аппарата в паровой котел, а регенерированный катализатор вновь возвращается в контактный аппарат. В процессе регенерации благодаря горению кокса температура катализатора повышается и потому сырье, соприкасающееся с ним в контактном аппарате, нагревается. Таким образом, катализатор одновременно служит теплоносителем: его теплосодержание компенсирует эндотермический эффект реакции крекинга.

Размеры контактного аппарата и регенератора зависят от производительности установки. Так, например, диаметр контактного аппарата определяется по формуле

$$D = \sqrt{\frac{4V_r}{\pi w_r}}, \quad (\text{XVI},9)$$

где V_r — объем газопаровой фазы, проходящей через реактор, $\text{м}^3/\text{сек}$; w_r — линейная скорость газопаровой фазы в свободном сечении реактора, $\text{м}/\text{сек}$.

Величина (V_r) зависит от глубины крекинга и определяется формулой

$$V_r = \left(\frac{G_r}{M_r} + \frac{G_6}{M_6} + \frac{G_{\text{кер}}}{M_{\text{кер}}} + \frac{G_o}{M_o} \right) \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_k}{273} \cdot \frac{760}{P}, \quad (\text{XVI},10)$$

где G_r , G_6 , $G_{\text{кер}}$, G_o — получаемые количества соответственно крекинг-газа, бензина, керосина, флегмы (идущей на орошение ректификационных колонн); M_r , M_6 , $M_{\text{кер}}$, M_o — средние молекулярные веса газа, бензина, керосина, тяжелого остатка соответственно; t_k — температура кипящего слоя катализатора в реакторе, $^{\circ}\text{C}$; P — давление газопаровой фазы в реакторе, мм рт. ст.

Скорость потока газопаровой смеси сырья, с одной стороны, не должна превышать некоторой величины w_y , выше которой частицы катализатора уносятся из слоя, с другой, — должна быть достаточна для того, чтобы взвесить слой катализатора, т. е. привести его в состояние «кипения» w_b .

Максимальная скорость потока определится по уравнению

$$Re_y = \frac{Ar}{18 + 0,61 \sqrt{Ar}}, \quad (\text{XVI},11)$$

где Re_y — критерий Рейнольдса, включающий скорость уноса самых мелких частиц катализатора; Ar — критерий Архимеда.

$$Re_y = \frac{w_y d}{\nu},$$

где d — диаметр частицы; ν — коэффициент кинематической вязкости газа.

Минимальную скорость потока сырья w_b можно рассчитать по формуле

$$Re_b = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}}, \quad (\text{XVI},12)$$

где Re_v — критерий Рейнольдса, включающий скорость взвешивания наиболее крупных частиц катализатора w_v . Критерий Архимеда вычисляется по формуле

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_r - \rho_g}{\rho_r}, \quad (\text{XVI}, 13)$$

где g — ускорение силы тяжести; ρ_r и ρ_g — плотности твердых частиц (катализатора) и газа.

На основании материального баланса и условий работы реактора можно определить его размеры. Так, например, материальный баланс реактора каталитического крекинга керосино-соляровой фракции приведен в табл. 19.

Таблица 19

Материальный баланс реактора каталитического крекинга керосино-соляровой фракции

Приход			Расход		
Статья	кг/ч	%	Статья	кг/ч	%
Керосино-соляровая фракция	50 000	100	Бензин	27 500	55
			Тяжелая фракция . .	13 000	26
			Крекинг-газ	7 000	14
			Кокс	2 000	4
			Потери	500	1
Итого . . .	50 000	100		50 000	100

В этом процессе температура катализатора в зоне реакции 450°C , давление над кипящим слоем катализатора 1050 мм рт. ст. Средние молекулярные веса фракций: $M_g = 110$, $M_o = 260$, $M_r = 32$.

По формуле (XVI,10) рассчитывается секундный объем газопаровой фазы

$$V_r = \left(\frac{G_r}{M_r} + \frac{G_o}{M_o} + \frac{G_g}{M_g} \right) \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_k}{273} \cdot \frac{760}{P} =$$

$$= \left(\frac{7000}{32} + \frac{27500}{110} + \frac{13000}{260} \right) \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + 450}{273} \cdot \frac{760}{1050} = 6,15 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Отсюда диаметр реактора будет при $w_r = 0,3 \text{ м/сек}$

$$D = \sqrt{\frac{4V_r}{\pi w_r}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,15}{3,14 \cdot 0,3}} = 5,10 \text{ м}.$$

Аналогичным образом производится определение диаметра регенератора.

Крекинг с движущимся катализатором может включать два принципиально различных способа перемещения катализатора: падение зерен катализатора в потоке крекируемого сырья или движение катализатора снизу вверх под действием потока газа, т. е. в виде потока взвеси (пневмотранспорт).

В одной из распространенных схем реакторов каталитического крекинга используются оба способа движения катализатора (рис. 176). Сырье нагревается в трубчатой печи и поступает сверху в контактный аппарат, куда сверху же подается зерненный катализатор из бункера. Продукты крекинга из контактного аппарата идут на разделение. Катализатор под действием силы тяжести постепенно опускается и самотеком попадает в регенератор, расположенный под контактным аппаратом; перед выходом из контактного аппарата катализатор продувается паром. Для выжига с поверхности катализатора кокса в регенератор воздуходувкой подается воздух. Дымовые газы, образующиеся при регенерации катализатора, удаляются из регенератора. Тепло горения кокса может быть использовано для производства пара, для чего в регенератор вводятся трубы, в которые поступает вода (на рис. 176 не показаны). Регенерированный катализатор из нижней части регенератора через пневмоподъемник при помощи сжатого воздуха, нагнетаемого воздуходувкой, подается в бункер. При непрерывном движении катализатора происходит его истирание, образующаяся мелочь отделяется (на рис. 176 не показано). Потери катализатора компенсируются вводом свежего катализатора.

Пневмотранспорт пылевидного катализатора может осуществляться снизу вверх внутри контактного аппарата потоком крекируемых паров нефтепродуктов. Схема и принцип работы такой установки приведены на рис. 106.

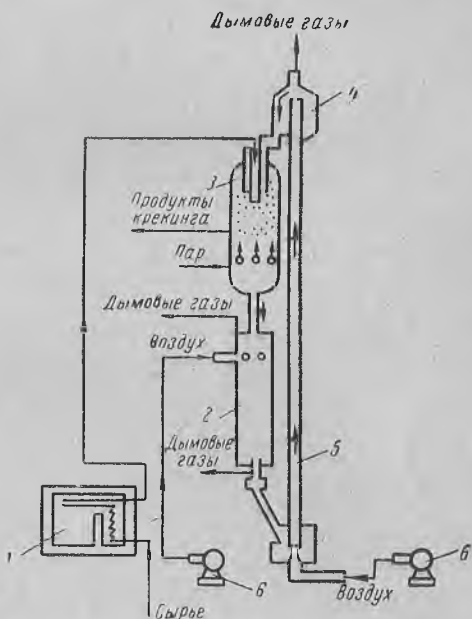


Рис. 176. Реактор каталитического крекинга с движущимся катализатором:

1 — трубчатая печь; 2 — регенератор; 3 — контактный аппарат; 4 — бункер; 5 — пневмоподъемник; 6 — воздуходувка

Бензины каталитического крекинга отличаются от бензинов термического крекинга высоким содержанием ароматических, нафтенных и изопарафиновых углеводородов. Бензины каталитического крекинга значительно стабильнее бензинов термического крекинга. Они имеют октановые числа без этиловой жидкости 76—82. Выход бензинов при каталитическом крекинге достигает 70% от массы сырья при условии частичной циркуляции продуктов крекинга. Газы каталитического крекинга содержат предельные и непредельные углеводороды от C_1 до C_4 ; выход газов составляет в среднем 12—15% от массы сырья. Коксовые отложения на поверхности катализатора достигают 10% от массы сырья.

При каталитическом крекинге, помимо бензина, газов и кокса, образуются дистилляты, которые частично возвращаются в реактор и циркулируют в системе.

К а т а л и т и ч е с к и й р и ф о р м и н г получил большее распространение, чем термический. При каталитическом риформинге происходит образование ароматических углеводородов благодаря реакциям дегидрогенизации шестичленных нафтенных, дегидроциклизации парафинов, изомеризации пятичленных нафтенных в шестичленные с последующей дегидрогенизацией их в ароматические. Одновременно при этом протекают реакции гидрокрекинга и изомеризации парафиновых углеводородов. При каталитическом риформинге можно получать высокооктановые бензины или ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол.

Существует ряд промышленных процессов риформинга, отличающихся друг от друга используемыми катализаторами, температурой, давлением, методами регенерации и состоянием катализатора. Общим для них является проведение реакции под давлением водорода, который необходим для того, чтобы затормозить образование углеродистых отложений на катализаторе. Наибольшее распространение получил так называемый платформинг — каталитический процесс переработки бензино-лигроиновых фракций прямой гонки, проводимый на платиновом катализаторе (платина на окиси алюминия) в присутствии водорода. Если платформинг проводится при температуре 480—510° С и давлении от 15 до 30 ат, то в результате получают бензол, толуол, ксилол. При давлении около 50 ат получают бензины с октановым числом без этиловой жидкости около 98.

При платформинге протекают процессы гидрирования олефинов и серосодержащих соединений; последние образуют сероводород. Благодаря этим процессам бензины платформинга отличаются стабильностью и малым содержанием серы.

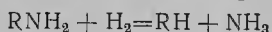
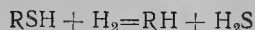
При всех способах каталитического риформинга наряду с жидкими продуктами получают газы, содержащие водород, метан, этан, пропан, бутан. Углеводороды газов риформинга можно использовать как сырье для органического и неорганического синтезов аммиака, метанола и других соединений. Выход газов каталитического риформинга составляет 5—15% от массы сырья.

Очистка нефтепродуктов. Очистка нефтепродуктов необходима потому, что получаемые при перегонке и крекинге продукты содержат олефины, диолефины, сернистые, кислородсодержащие и азотистые соединения, которые обуславливают нестабильность их свойств, способность давать нагар в цилиндрах двигателей, темный цвет, неприятный запах и т. п. Очистка — это завершающая стадия в производстве моторных топлив и смазочных масел.

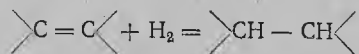
Существуют химические и физико-химические методы очистки. К химическим методам принадлежат очистка серной кислотой и гидроочистка, к физико-химическим методам — адсорбционные и абсорбционные способы очистки.

Сернокислотная очистка заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством серной кислоты (90—93%-ная H_2SO_4) при обычной температуре. В результате химических реакций получается очищенный продукт и так называемый кислый гудрон, в который и переходят нежелательные примеси. Кислый гудрон, представляющий собой отход, может быть использован для производства серной кислоты. Сернокислотная очистка громоздка, требует большого количества реагентов, образуются трудноиспользуемые отбросы и т. п.

В последнее время гидроочистка получает значительное распространение. Она заключается в воздействии водорода на очищаемый продукт в присутствии алюмо-кобальт-молибденовых катализаторов при температуре 380—420° С, давлении от 35 до 40 атм. При гидроочистке водород взаимодействует с сернистыми, азотистыми и кислородсодержащими соединениями, образуя легко удаляемые сероводород, аммиак и воду.



Одновременно происходит гидрирование диенов, что повышает стабильность продукта



Внедрение гидроочистки позволяет использовать высокосернистые нефти для получения нефтепродуктов.

Адсорбционный метод очистки заключается в том, что нефтепродукты приводятся в соприкосновение с адсорбентами, так называемыми отбеливающими глинами или силикагелем. При этом адсорбируются сернистые, кислородсодержащие, азотистые соединения, асфальты, смолы и легкополимеризующиеся углеводороды, которые и должны удаляться из очищаемого нефтепродукта.

Абсорбционные методы очистки заключаются в избирательном (селективном) растворении вредных компонентов нефтепродуктов. В качестве избирательных растворителей используются нитробензол, фурфурол, жидкий сернистый ангидрид, дихлорэтиловый эфир и др.

В ряде случаев после очистки нефтепродукты остаются нестабильными. Стабилизация нефтепродуктов заключается в добавке к ним очень небольших количеств антиокислителей (ингибиторов), резко замедляющих реакции окисления смолистых веществ, диолефинов и других и тем самым делающих нефтепродукты стабильными при хранении. Ингибиторами служат фенолы, ароматические амины, аминфенолы и др.

5. ГАЗООБРАЗНЫЕ ТОПЛИВА

Состав и свойства газов. К газообразным топливам относятся природные и попутные газы; газы, получаемые при переработке нефти, генераторные газы, коксовый газ, доменный газ и другие, которые можно использовать как топливо и сырье химической промышленности.

Особенно ценным сырьем для химического синтеза служат такие углеводородные газы, как природные, попутные и газы нефтепереработки — крекинга, риформинга, пиролиза.

Состав природных и попутных газов очень разнообразен и зависит от условий залегания, добычи и т. п. Состав газов некоторых месторождений СССР приведен в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Состав природных и попутных газов

Месторождение	Содержание, об. %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	высшие углеводороды	N ₂ +CO ₂ +H ₂ S
Природные газы						
Дашавское (Львовская область)	97,8	0,5	0,2	0,1	—	1,4
Ставропольское	98,0	0,4	0,15	0,03	—	1,42
Шебелинское (Харьковская область).	92,5	2,78	0,65	0,56	—	3,51
Попутные газы						
Сураханское	89,7	0,16	0,13	0,28	1,26	8,4
Бугурусланское (Оренбургская область).	72,5	9,8	7,5	8,3	—	1,9
Ромашкинское (Татария)	37,0	20,0	18,5	8,2	4,7	11,6
Грозненское	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	—

Состав газов нефтепереработки, зависящий от способа переработки, представлен в табл. 21.

Помимо указанных в табл. 21 продуктов, в газах содержатся некоторые тяжелые газообразные углеводороды, в частности пентан-амиленовая фракция.

Состав газов нефтепереработки

Компоненты	Содержание газов при нефтепереработке, об. %			
	жидкофазный крекинг	пиролиз	каталитический крекинг	каталитический риформинг
H_2	3—4	12	5—6	8—10
CH_4	40—50	55—57	10	4—10
C_2H_6	17—18	5—7	3—5	10—15
C_3H_8	10—15	0,5	16—20	35—40
C_4H_{10}	5—6	0,2	42—46	30—40
C_2H_4	2—3	16—18	3	—
C_3H_6	6—8	7—8	6—11	—
C_4H_8	4—5	4—5	5—6	—

Химическая переработка нефтяных газов сейчас представлена промышленностью нефтехимического синтеза, которая выпускает большой ассортимент химических продуктов: этиловый и метиловый спирты, аммиак, формальдегид, дивинил, уксусную кислоту, малеиновый ангидрид, различные хлорпроизводные, перерабатываемые на полимерные материалы, удобрения и т. п. Себестоимость продуктов, получаемых из углеводородных газов, значительно ниже, чем из других видов сырья.

Способы переработки углеводородных газов. Углеводородные газы, как видно из табл. 20 и 21, представляют собой сложные смеси. Для производства химических продуктов в большинстве случаев требуется сырье, включающее узкие фракции или индивидуальные углеводороды. В связи с этим химической переработке предшествует подготовка сырья, важнейшим процессом которой является разделение газов с получением фракций или индивидуальных углеводородов. В промышленности используют следующие методы разделения газовых смесей: компрессионный (конденсационный), абсорбционно-десорбционный, адсорбционно-десорбционный, низкотемпературную конденсацию и ректификацию.

Направления химической переработки углеводородов зависят от их свойств. Основные пути переработки: пиролиз, каталитическое дегидрирование, окисление, гидрирование, гидратация, конверсия, галоидирование, нитрование, алкилирование, изомеризация, полимеризация, используемые для получения этилена, пропилена, бутана, ацетилен, альдегидов, спиртов, кислот, кетонов, галоидо- и нитропроизводных, полимерных материалов и т. п. Помимо этого, алкилирование, изомеризация и полимеризация углеводородов применяются для получения высокооктановых компонентов топлив.

Г л а в а XVII

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

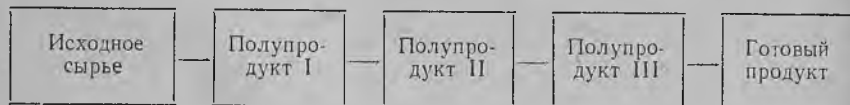
Отечественная промышленность органического синтеза с каждым годом увеличивает выпуск и ассортимент химических продуктов. Среди них можно указать разнообразные мономеры и на их основе синтетические смолы, каучуки, волокна, пластмассы, клеи, красители и большое количество различных лакокрасочных и смазочных материалов, растворителей, поверхностно-активных веществ, ядохимикатов, флотореагентов, антифризов и антидетонаторов, взрывчатых и лекарственных препаратов, фотореактивов, душистых соединений и т. п.

1. СЫРЬЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В синтезах сложных органических соединений различают исходные вещества, промежуточные продукты (полупродукты) и готовый продукт.

И с х о д н ы е в е щ е с т в а — простые углеводороды: метан, этилен, пропилен, бутилен, ацетилен, бензол, толуол и другие, являющиеся основным сырьем органического синтеза, получают при химической переработке газообразных, жидких и твердых видов топлива. Раньше основным источником сырья органического синтеза была смола коксования и полукоксования. Широко использовалось сырье растительного и животного происхождения. В последние годы преобладающее значение приобрели жидкие углеводороды нефти, природный и попутный газы, а также газы нефтепереработки. В настоящее время многие из перечисленных исходных веществ выпускаются десятками и сотнями тысяч тонн.

П о л у п р о д у к т ы: окись этилена, ацетальдегид, фенол, нитробензол и другие образуются в результате предварительной химической переработки исходных веществ и в свою очередь могут служить сырьем для получения более сложных органических веществ (пластмасс, волокон, красителей, лекарственных препаратов, физиологически активных веществ и др.). Связь исходного сырья с готовым продуктом можно представить схемой



и рассмотреть на следующем примере.

Продукт нефтехимической и коксо-бензольной промышленности — бензол служит хорошим растворителем жиров, смол, каучука, серы и других соединений. В то же время он представляет собой исходное сырье для получения нитробензола, анилина, хлорбензола, фенола, этилбензола, изопропилбензола, стирола, ДДТ, малеинового ангидрида, фенилэтилового спирта, моносulьфокислоты и других химических продуктов и полупродуктов, используемых для изготовления красителей, синтетического каучука, пластмасс, лаков, инсектицидов, фармацевтических и дезинфицирующих препаратов, взрывчатых веществ и др.

При хлорировании бензола получается бесцветная, подвижная жидкость — хлорбензол, являющаяся хорошим растворителем для различных смол и важным полупродуктом для получения многих необходимых соединений. При гидролизе хлорбензола водяным паром или щелочью образуется фенол. Из хлорбензола получают также анилин и другие полупродукты, используемые для производства разнообразных красителей.

Из продукта окисления этилена — окиси этилена — получают этаноламины, этиленгликоль, ди- и полиэтиленгликоли, уксусный альдегид, диоксан, этиленхлоргидрин, стирол, этиленциангидрин и на их основе — синтетические смолы, каучуки, пластмассы, лаки, волокна, моющие средства, антифриз и другие промышленные продукты.

В настоящее время промышленность органического синтеза использует следующие основные виды сырья: природные и попутные газы; газообразные и жидкие углеводороды, получаемые при перегонке нефти, крекинге и пиролизе нефтепродуктов; твердые парафиновые углеводороды и тяжелые нефтяные остатки; коксовый и сланцевый газы; смолу коксования, а также сланцевую и древесную смолы и торфяной деготь.

Использование нефтяного сырья для получения разнообразных продуктов представлено на рис. 177. Кроме того, в органической технологии в больших количествах используются и неорганические соединения: кислоты, щелочи, сода, хлор и т. п., без которых невозможно осуществление многих процессов.

Быстрейшее расширение химической переработки угля и особенно нефти и газа позволяет не только значительно улучшить использование топливных ресурсов страны, но и является основой для ускоренного развития всех отраслей химической промышленности, предоставив в ее распоряжение огромные количества исходных углеводородов. Наша страна располагает громадными запасами нефти, природного и попутного нефтяного газа, представляющих собой наиболее экономичные виды сырья для химического синтеза.

Как правило, любое сырье необходимо предварительно очистить от влаги, механических примесей, сернистых соединений и других примесей и разделить, выделив отдельные так называемые индивидуальные углеводороды. Таким образом получают очищенное сырье,

из которого дальнейшей переработкой можно получить те или иные полупродукты и чистые продукты.

Для выделения газообразных углеводородов применяют методы: сжатие (компрессия) с охлаждением, абсорбционно-десорбционный

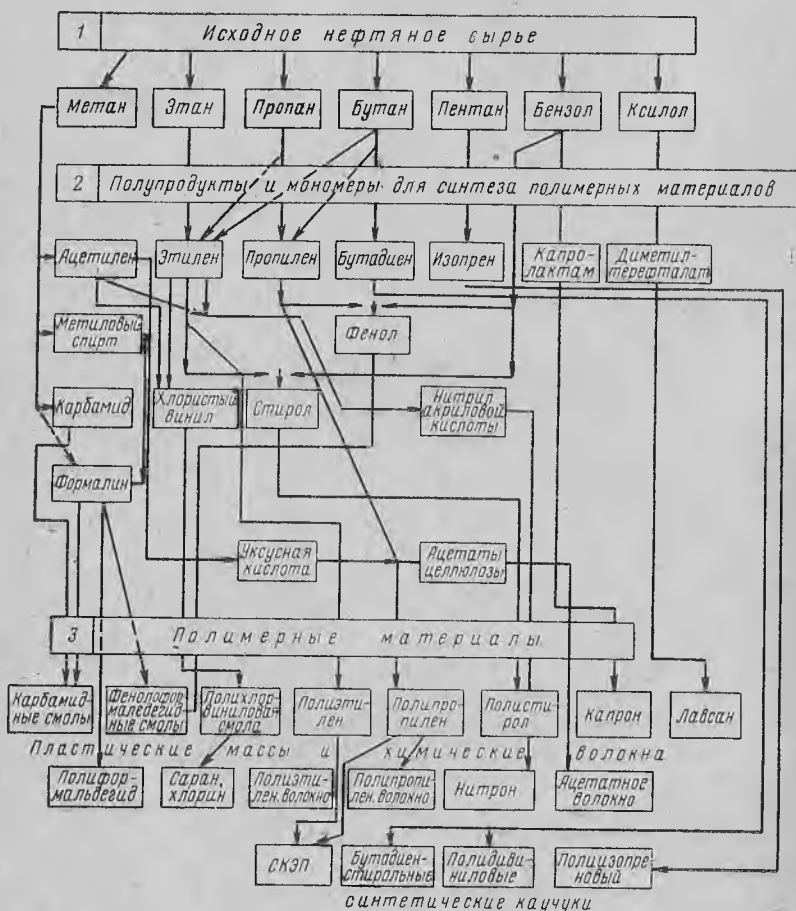


Рис. 177. Использование нефтяного сырья в органическом синтезе

и адсорбционно-десорбционный способы (см. главу IV, стр. 100). Жидкости чаще всего разделяют перегонкой и ректификацией. Очень часто в промышленности практикуется комбинирование двух или более перечисленных методов.

Используя разнообразные методы разделения исходных материалов, а также наиболее современные процессы их переработки, получают важнейшие соединения, являющиеся непосредственным сырьем

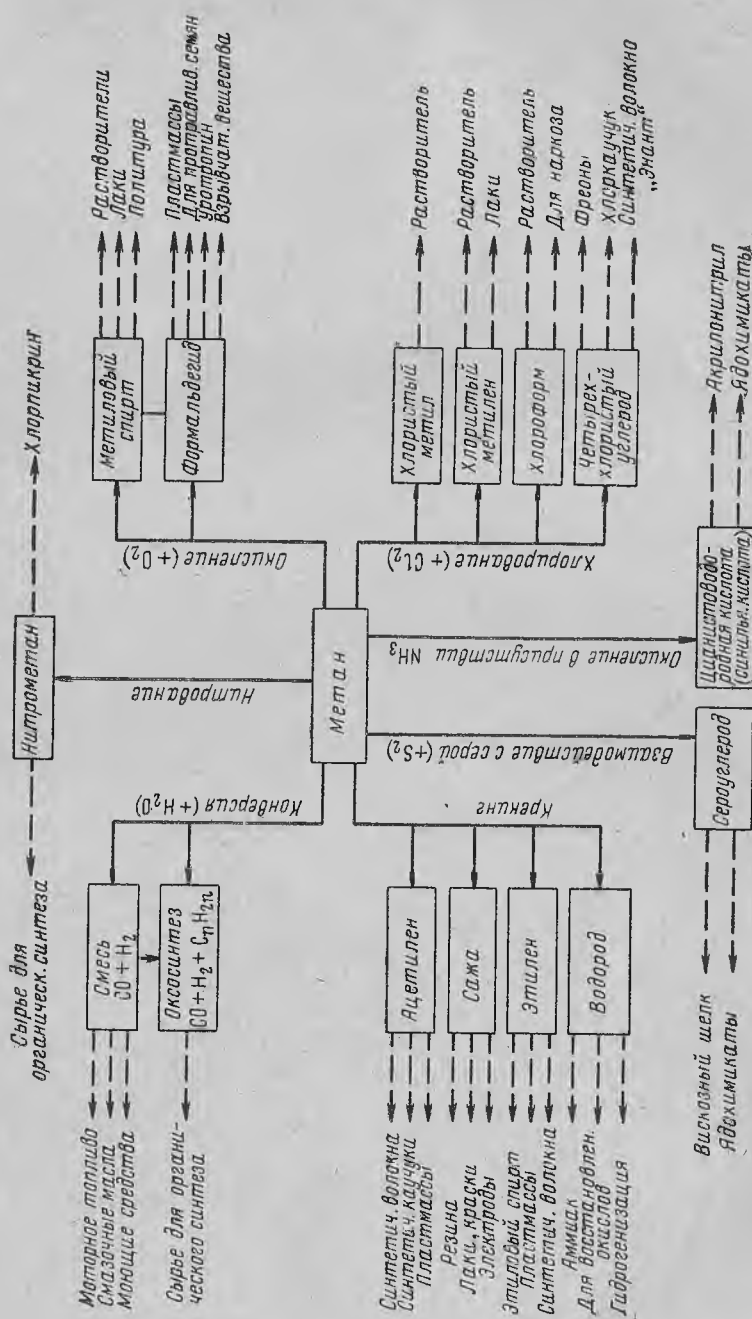


Рис. 178. Схема переработки метана

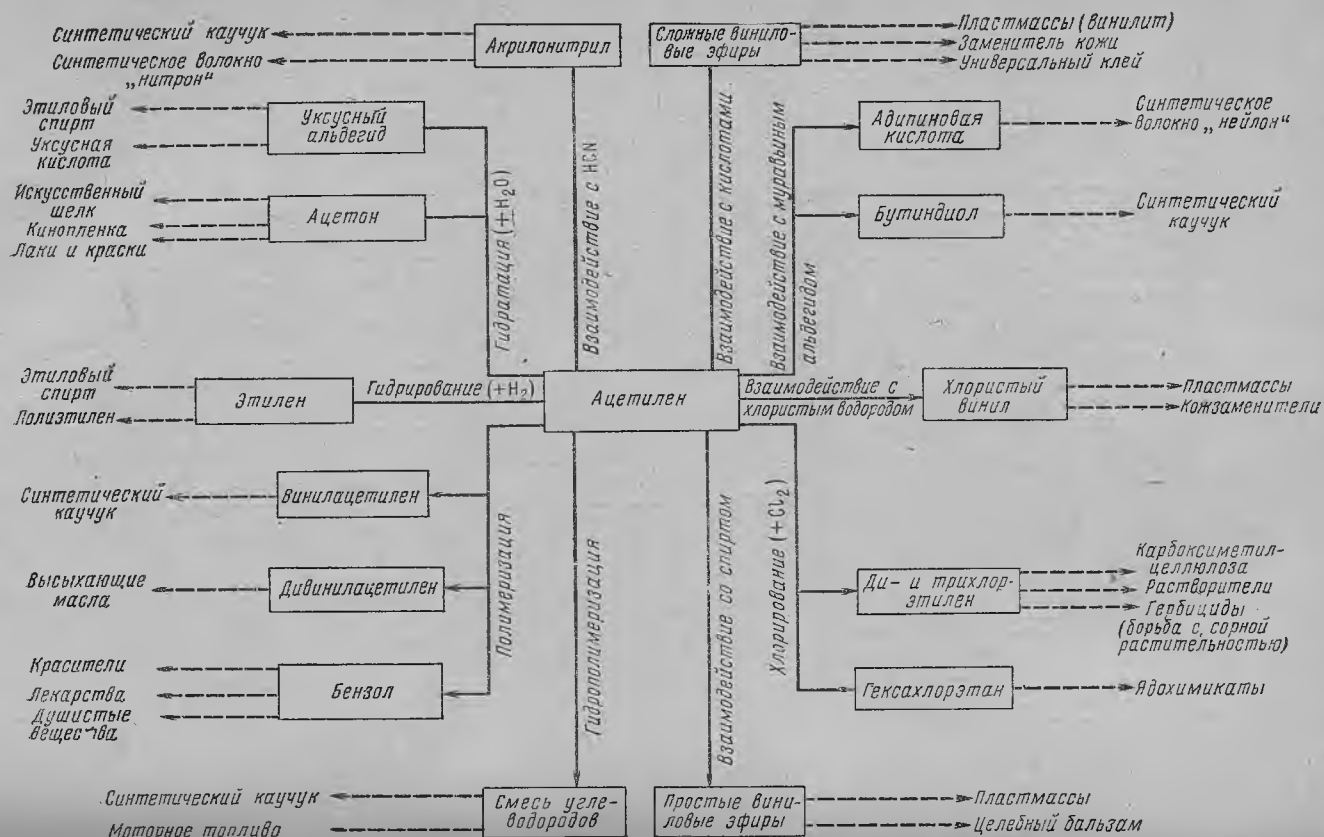


Рис. 179. Схема переработки ацетилена

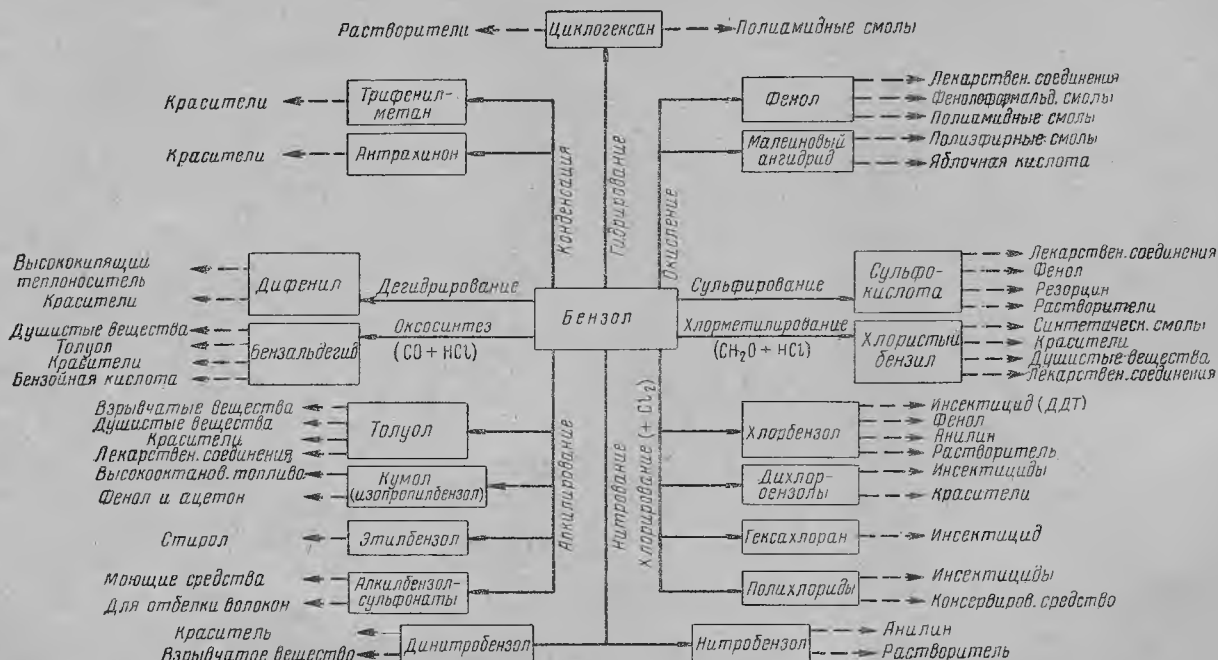


Рис. 180. Схема переработки бензола

органического синтеза: синтез-газ (смесь CO и H₂); насыщенные алифатические углеводороды (от метана до пентанов); индивидуальные моноолефины (от C₂ и выше) и их смеси; диолефины: бутadiен, изопрен и др.; ацетилен; ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы и пр.

Схемы переработки метана, ацетилена и бензола (см. рис. 178—180) дают ясное представление об огромных возможностях органического синтеза.

2. ПРОЦЕССЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Способы переработки любого вида сырья определяются характером продуктов, которые предполагается получить, а также составом и свойствами исходных углеводородов.

Для производства продуктов органического синтеза используются типичные реакции органической химии: галогенирование, сульфирование, окисление и восстановление, гидрирование и дегидрирование, гидратация и дегидратация, нитрование, алкилирование, циклизация, изомеризация, конденсация, полимеризация, этерификация и т. п. Промышленность органического синтеза базируется в основном на реакциях синтеза, т. е. получение сложных веществ из простых, но в производствах органического синтеза используются и реакции разложения. Деление процессов органического синтеза и название их по видам реакций оправданы тем, что многие из них идут в кинетической области, т. е. общая скорость процесса u определяется скоростью химической реакции (см. главу IV) и вычисляется по уравнению

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kv \Delta C \quad (\text{XVII},1)$$

или

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k \Delta C, \quad (\text{XVII},2)$$

в котором движущая сила процесса ΔC равна произведению концентраций реагирующих веществ в соответствии с кинетическим уравнением, определяющим порядок реакции, а константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса.

В процессах органического синтеза, как правило, протекает не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных реакций. В результате кроме целевого продукта получают еще побочные продукты и отходы производства. Соответственно количеству реакций константа скорости процесса k может быть сложной функцией констант скоростей нескольких реакций

$$k = f(k_1, k_2, k_3, k_4 \dots), \quad (\text{XVII},3)$$

причем функциональная зависимость может сильно изменяться с повышением температуры, давления и концентрации реагирующих

веществ и других параметров режима. Поэтому наиболее применимые средства интенсификации процессов органического синтеза: повышение температуры и применение селективных катализаторов, ускоряющих лишь основную реакцию. Полимеризацию, гидрирование и другие процессы, происходящие с уменьшением объема, часто проводят при повышенных и высоких давлениях для ускорения и повышения равновесного выхода продукта. При повышенном давлении целесообразно проводить процессы абсорбции газов, часто встречающиеся в органическом синтезе. Обратные процессы десорбции, дегидрирования, расщепления молекул с получением газообразных продуктов целесообразно проводить под вакуумом.

В газовых реакциях окисления, хлорирования, гидрирования и других движущую силу ΔS и скорость процесса u увеличивают, варьируя температуру и давление, смещая тем самым равновесие в сторону целевого продукта. Применением процессов сорбции увеличивают движущую силу процесса за счет повышения концентрации реагирующих веществ или отвода готового продукта из зоны реакции.

Применение различных средств интенсификации производственных процессов нередко ограничивается стойкостью органических соединений, что особенно проявляется в случае высокотемпературных процессов (в виду разложения молекул).

Наряду с катализаторами для увеличения константы скорости процесса в производстве органических полупродуктов используют инициаторы, фотосинтез и радиационное облучение.

Под действием ионизирующих облучений можно проводить окисление парафиновых углеводородов, хлорирование бензола, полимеризацию этилена, получение привитых полимеров, вулканизацию каучука и т. п. Образующиеся продукты во многих случаях обладают более ценными свойствами, чем полученные обычным путем. Так, в результате действия облучения сульфохлорированный полиэтилен обладает повышенной теплостойкостью, а также стойкостью к действию кислот, сильных окислителей и в том числе к озону. Большим преимуществом радиационно-химических реакций является существенное сокращение, а в некоторых случаях даже отсутствие индукционного периода.

Для ускорения гетерогенных процессов, идущих в диффузионной области, применяют усиленное перемешивание фаз для замены молекулярной диффузии конвективной, что снижает диффузионные сопротивления, препятствующие взаимодействию компонентов (см. главу IV).

Возможность применения тех или иных способов интенсификации определяется их экономической эффективностью, в частности сложностью аппаратного оформления. Одновременно с внедрением новых технологических схем и процессов непрерывно улучшается и их аппаратное оформление. Новые, более совершенные аппараты обеспечивают непрерывный процесс по всей технологиче-

ской цепочке при комплексной переработке сырья. Современные заводы органического синтеза представляют собой соединение различных технологических цехов, не только вырабатывающих определенный (основной) продукт, но и включающих установки, тщательно улавливающие и перерабатывающие большинство побочных продуктов, бывших ранее отходами.

Процессы органического синтеза оказывают большое влияние на технологические схемы нефтеперерабатывающих заводов, вызывая глубокое переплетение топливного и химического производства. В связи с тем, что производства органического синтеза многочисленны и разнообразны, ниже рассмотрены примеры типичных производств, имеющих большое народнохозяйственное значение.

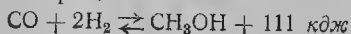
3. СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Метиловый спирт (метанол) в течение длительного времени получали из подсмольной воды, выделяющейся при сухой перегонке древесины (отсюда и название «древесный спирт»). Выход спирта при этом зависит от породы древесины и колеблется в пределах от 3 до 6 кг на каждый кубический метр сухой древесины. В 1933 г. в СССР была пущена первая установка по получению метилового спирта из синтез-газа (смесь CO и H_2) и в настоящее время более 90% его получают таким способом. Метиловый спирт — важный вид сырья для получения главным образом формальдегида, а также диметилсульфата, диметилтерефталата, метилацетата, диметилформамида, антидетонационных смесей (тетраметилсвинец), ингибиторов, антифризов, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, лаков, красителей и других продуктов. В чистом виде применяется в качестве растворителя и может быть использован как высокооктановая добавка к моторному топливу.

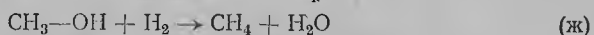
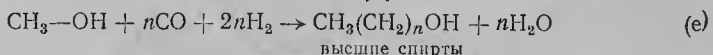
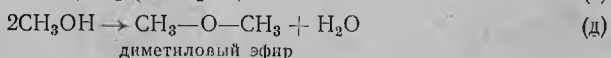
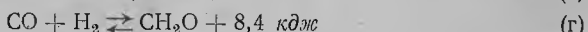
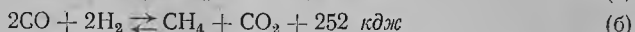
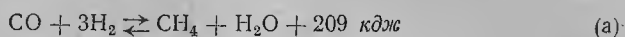
Синтез метилового спирта по физико-химическим условиям его проведения и по технологическому оформлению аналогичен процессу синтеза аммиака. Как азотоводородную смесь, так и синтез-газ можно получать конверсией генераторных газов или природного газа. В обоих процессах взаимодействие смесей тщательно очищенных газов происходит при высоком давлении и температуре в присутствии катализаторов. И, наконец, из-за малого выхода конечных продуктов и тот и другой процессы являются непрерывно циклическими; причем реакцию никогда не ведут до полного превращения. Такая аналогия дала возможность вести оба синтеза на подобных установках, которые монтируют в составе одного завода.

Для синтеза берут смесь газов при соотношении CO и H_2 от 1 : 4 до 1 : 8. Процесс ведут при 350—400° С и 200—300 атм в присутствии смешанного цинкохромового катализатора ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Основная реакция процесса



Одновременно, особенно при уменьшении давления или увеличении температуры сверх оптимальной, могут идти и следующие побочные реакции:



Количество тех или иных побочных соединений в продукционной смеси зависит не только от температуры и давления, но и от других параметров технологического режима, таких, как состав исходной газовой смеси, селективность и состояние катализатора. Наиболее существенной примесью как правило является метан.

По сравнению со всеми побочными процессами (а) — (ж) получение метилового спирта идет с максимальным уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье повышение давления способствует сдвигу равновесия в сторону образования метилового спирта.

Так как процесс экзотермичен, то при повышении температуры равновесие сдвигается влево и равновесная степень превращения синтез-газа в метиловый спирт уменьшается. В то же время при недостаточно высоких температурах скорость процесса чрезвычайно мала. Поэтому в промышленности процесс ведут в узком интервале температур с колебаниями в 20—30° С.

Константа равновесия основной реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}$$

может быть вычислена по уравнению

$$\lg K_p = 3970T^{-1} - 7,49 \lg T + 0,00177T - 0,0,31T^2 + 9,22. \quad (\text{XVII}, 4)$$

Равновесные концентрации метанола при 300 и 350° С в области давлений от 50 до 400 атм для исходной смеси, содержащей 33,3% СО и 66,7% Н₂, приведены в табл. 22.

Фактические выходы всегда ниже равновесных вследствие недостаточной активности и избирательности применяемых катализаторов.

Каталитическую способность для реакции синтеза метанола проявляют многие металлы. В промышленности используется цинко-хромовый катализатор, который получается осаждением окислов цинка и хрома, при соотношении $\text{ZnO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 \approx 2 : 1$. Катализатор

восстанавливают в токе того же газа. Длительность работы такого катализатора без регенерации колеблется от 4 до 6 месяцев.

Таблица 22

Равновесные концентрации метанола в зависимости от давления

Давление, атм	Равновесные концентрации метанола (%) при температурах	
	300° С	350° С
50	9,9	—
100	26,3	8,2
200	53,4	24,0
300	76,0	37,7
400	86,0	53,1

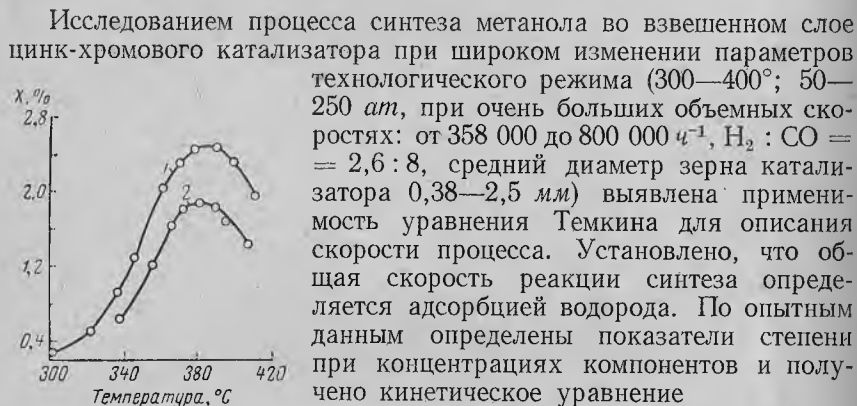


Рис. 181. Зависимость выхода метилового спирта от температуры реакции при среднем диаметре зерен катализатора 0,38 мм, 250 атм, $H_2 : CO = 8$, 450000 $ч^{-1}$: 1 — спирт-сырец; 2 — чистый спирт

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{p_{H_2} p_{CO}^{0,25}}{p_{CH_3OH}^{0,25}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}^{0,25}}{p_{CO}^{0,25}}, \quad (XVII,5)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций. Температурная зависимость константы скорости прямой реакции описывается уравнением Аррениуса и соответствует энергии активации $E = 24$ ккал/моль.

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и величиной давления. Для цинк-хромового катализатора при давлениях около 250 атм и объемных скоростях 20 000—40 000 $ч^{-1}$ оптимальные температуры колеблются в пределах от 370 до 400° С. На рис. 181 приведены кривые

полезной степени превращения СО и химических потерь (кривая 2) в процентах от исходной окиси углерода.

В производстве процесс синтеза осуществляется при объемных скоростях 20 000—40 000 ч⁻¹ и выход метанола составляет около 4% за один проход. При увеличении объемной скорости до 100 000 ч⁻¹ степень превращения исходной смеси за один проход уменьшается, но при циклической схеме с рециркуляцией газов количество полученного метилового спирта возрастает, так как степень превращения снижается медленнее, чем увеличивается объемная скорость (табл. 23).

Таблица 23

Выход метанола в зависимости от объемной скорости
реакционных газов при 370° С, 250 ат на
цинк-хромовом катализаторе

Объемная скорость газа, ч ⁻¹	Выход метилового спирта, г/л·ч
2400	170
9 000	327
18 000	375
35 000	750

Технологическая схема производства метилового спирта представлена на рис. 182. Исходная смесь газов после предварительной

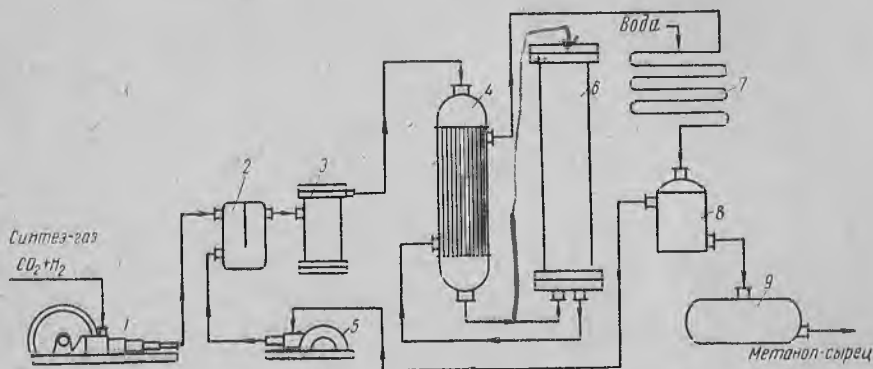


Рис. 182. Схема установки для синтеза метилового спирта из окиси углерода и водорода:

1 — компрессор; 2 — емеситель; 3 — фильтр; 4 — трубчатый теплообменник; 5 — циркуляционный компрессор; 6 — колонна синтеза; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — сборник спирта-сырца

очистки от примесей сжимается пятиступенчатым компрессором до 250 ат. После каждой ступени сжатия установлены холодильники (не показанные на схеме), которые отбирают тепло сжатия. Затем

газовая смесь смешивается в смесителе с циркуляционным газом и, пройдя фильтр для очистки от масла, поступает в трубное пространство теплообменника, где нагревается примерно до 220°C за счет тепла реакционных газов, и далее направляется в колонну

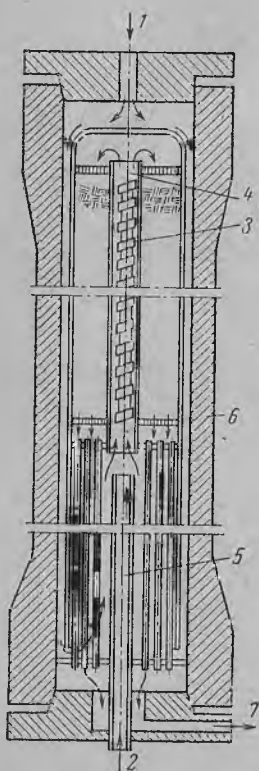


Рис. 183. Схема колонны синтеза метанола:

- 1 — вход основного газа;
2 — вход байпасного газа;
3 — катализаторная коробка;
4 — электроподогреватель;
5 — теплообменник;
6 — корпус колонны; 7 — выход газа

синтеза (высота 12—18 м, внутренний диаметр 0,8—1,2 м и толщина стенок 0,09—0,1 м). Требуемая температура в колонне поддерживается за счет тепла реакции, часть которого отбирает идущая по теплообменным трубкам исходная газовая смесь, поступающая затем в катализаторную массу. В случае необходимости для регулирования температуры в колонну вводят холодную смесь газов.

Колонны синтеза различаются по типу насадки. В полочной колонне катализатор расположен на нескольких полках и газ последовательно проходит один слой за другим. На рис. 183 приведена схема колонны синтеза, в которой в одном корпусе совмещены катализаторная коробка, электроподогреватель и теплообменник. Синтез-газ вводится сверху и проходит по кольцевому пространству между корпусом колонны и катализаторной коробкой. Затем газ поступает в межтрубное пространство теплообменника, где подогревается за счет тепла контактных газов, проходящих по трубкам теплообменника. В колонне такого типа лучше осуществляется теплообмен и тем самым обеспечивается изотермичность процесса.

Контактные газы выходят из нижней части колонны и, отдав свое тепло исходной газовой смеси в теплообменнике, направляются через водяной холодильник-конденсатор в сепаратор. Здесь полученный спирт-сырец (концентрация 96%) отделяется от непрореагировавшего газа, который циркуляционным компрессором до-

жимается до давления исходного газа и направляется в смеситель, а метиловый спирт поступает в сборник спирта-сырца.

В связи с тем, что в циркулирующей газовой смеси скапливаются различные примеси и продукты побочных реакций (метан, азот, двуокись углерода и др.), ее периодически обновляют, сжигая часть возвращаемого газа. Для получения 1 т метилового спирта расходуется примерно $700 \text{ м}^3 \text{ CO}$ и $1400\text{—}2000 \text{ м}^3 \text{ H}_2$.

Оксид углерода реагирует с углеродистой сталью, образуя пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, который, разлагаясь на катализаторе, быстро покрывает его слоем дисперсного железа, усиливающего побочные реакции образования метана, что, в свою очередь, нарушает оптимальный температурный режим. Для предотвращения карбонильной коррозии стенки колонны и некоторые другие детали футеруются медью или выполняются из высоколегированной стали.

Полученный метанол-сырец очищают от кислот, сложных эфиров, высших спиртов, пентакарбонила железа, что в сочетании с последующей ректификацией позволяет получить чистый метиловый спирт.

Для разогрева газовой смеси в пусковой период внутри колонны синтеза вмонтирован электроподогреватель. Изменяя условия синтеза: температуру, давление, соотношение CO и H_2 в исходной смеси, состав катализатора, можно получить не только метиловый, но и высшие спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, органические кислоты, предельные и непредельные углеводороды любой длины цепи вплоть до твердых парафинов, но преимущественно неразветвленной структуры. Исходная смесь газов должна быть тщательно очищена от вредных примесей: сернистых соединений, смол и пыли.

4. ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛОВОГО СПИРТА

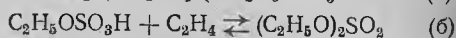
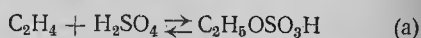
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, бутилен $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, бутadiен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, будучи очень реакционноспособными соединениями, играют очень важную роль в промышленности органического синтеза. Из многочисленных реакций, в которые вступают олефины, наибольшее практическое значение имеют процессы полимеризации (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.), гидратации (спирты), хлорирования (дихлорэтан, хлористый аллил и т. п.), окисления (оксид этилена), оксосинтеза и некоторые другие реакции. Широкое распространение получили процессы гидратации олефиновых углеводородов. Таким способом получают этиловый, изопропиловый и другие спирты. В настоящее время этиловый спирт по объему производства занимает первое место среди всех других органических продуктов. С каждым годом спирт, получаемый из пищевого сырья, все более и более заменяется синтетическим, гидролизным и сульфитным (см. стр. 556); 1 т этилена позволяет сэкономить более 4 т зерна. Синтетический спирт из этилена в несколько раз дешевле пищевого и требует меньших затрат труда.

Синтетический спирт широко применяется в различных отраслях промышленности: для получения синтетического каучука, целлюлоида, ацетальдегида, уксусной кислоты, искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ, ДДТ, бездымного пороха, в качестве растворителя и т. п.

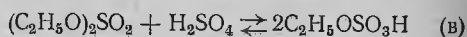
Гидратация этилена осуществляется двумя методами при помощи серной кислоты (сернокислотная гидратация) и непосредственным взаимодействием этилена с водяным паром в присутствии твердых катализаторов (парофазная каталитическая гидратация).

Сернокислотный способ, открытый А. М. Бутлеровым, получил промышленное осуществление только в послевоенные годы. Он состоит из следующих четырех стадий: 1) абсорбция этилена серной кислотой с образованием сернокислых эфиров; 2) гидролиз эфиров; 3) выделение спирта и его ректификация; 4) концентрирование серной кислоты.

Взаимодействие между этиленом и серной кислотой состоит из двух этапов: первый — физическое растворение этилена в серной кислоте и второй — гомогенное взаимодействие обоих компонентов (Ж—Ж) с образованием алкилсульфатов по уравнениям:



Диэтилсульфат в условиях процесса может взаимодействовать с серной кислотой, образуя этилсульфат:



Этилен поглощается серной кислотой медленнее, чем другие газообразные олефины (например, в сотни раз медленнее, чем изобутилен). По мере об-

разования этилсерной кислоты (этилсульфата), в которой этилен растворяется лучше, скорость поглощения этилена увеличивается. Но в связи с тем, что в то же время уменьшается концентрация серной кислоты, общая скорость реакции снижается. На рис. 184 показано влияние концентрации H_2SO_4 на степень поглощения этилена при одних и тех же условиях в абсорбере барботажного типа (85°C , парциальное давление этилена 16—16,5 атм и скорость газа 0,03 м/сек). Нужная степень насыщения до 0,6 моль C_2H_4 на 1 моль H_2SO_4 в верхней части абсорбционной колонны достигается для 97,5%-ной кислоты за 1 ч 15 мин, т. е. почти вдвое быстрее, чем для 95%-ной H_2SO_4 (2 ч 15 мин). Следовательно, целесообразно применять 97—98%-ную кислоту. Оптимальная температура процесса $65\text{—}75^\circ\text{C}$. С дальнейшим повышением температуры уменьшается количество образующейся этилсерной кислоты.

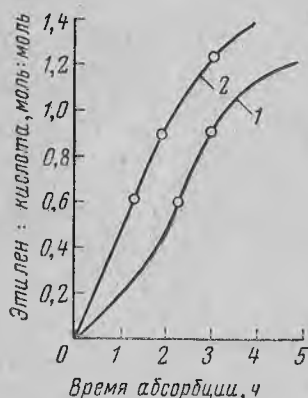
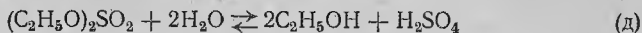
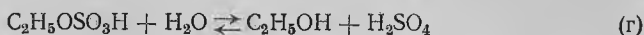


Рис. 184. Зависимость концентрации этилена C в серной кислоте (в молях этилена на моль серной кислоты) от времени абсорбции:

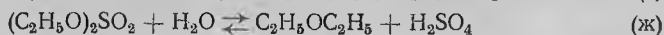
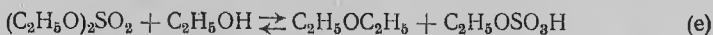
1 — 95,5%-ная H_2SO_4 ; 2 — 97,5%-ная H_2SO_4

Влияние давления на абсорбцию этилена представлено на рис. 185. С повышением давления возрастают скорость абсорбции и степень насыщения серной кислоты этиленом.

Большое значение для процесса имеет интенсивность перемешивания. В производстве применяют барботажные колонны, обеспечивающие более сильное перемешивание, чем насадочные башни. В ходе второй стадии идет гидролиз этил- и диэтилсульфата по уравнениям:



Кроме основных реакций (г) и (д), идет образование диэтилового эфира:



ацетальдегида, а также наблюдается полимеризация этилена. Для уменьшения выхода диэтилового эфира гидролиз ведут по возможности быстрее, сразу же отгоняя образующийся спирт с тем, чтобы его концентрация в растворе была небольшой.

Принципиальная технологическая схема производства этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена приведена на рис. 186.

Этилензтановая фракция нефтепереработки, содержащая 60—75% этилена, под давлением 20—25 атм поступает в нижнюю часть тарельчатого абсорбера (около 20 тарелок), футерованного кислотоупорными плитками, и барботирует через слой кислоты, имеющейся на каждой тарелке. Концентрированная кислота (97—98%-ная H_2SO_4) подается для орошения в верхнюю часть абсорбера. При абсорбции этилена серной кислотой выделяется большое количество тепла (121 кдж на 1 моль поглощенного этилена), которое непрерывно отводится водяными холодильниками, расположенными над каждой тарелкой таким образом, чтобы температура в абсорбере не превышала 80° С.

Непоглощенные газы, в основном этан и другие примеси, содержащие не более 2—5% этилена, промываются водой и 10%-ным раствором щелочи в специальных скрубберах. Сернокислотный



Рис. 185. Влияние давления на степень насыщения серной кислоты этиленом:

1 — 1,9 атм; 2 — 3,1 атм; 3 — 7,6 атм;
4 — 10 атм; 5 — 16,5 атм; 6 — 23,6 атм

раствор из абсорбера направляется в гидролизер с керамической насадкой, где разбавляется водой (до концентрации 50% H_2SO_4). Температура в гидролизере поддерживается в пределах 100—110° С и давлении 2—3 атм. Время гидролиза 30 мин.

Выделившиеся растворенные газы, содержащие небольшое количество паров диэтилового эфира, выводятся из верхней части гидролизера, промываются и нейтрализуются. В растворе, выходящем из гидролизера, содержатся этиловый спирт, вода, серная кислота (концентрация 43—50%), диэтиловый эфир, растворенные газы и непрогидролизовавшиеся этилсульфаты. Вся эта смесь поступает

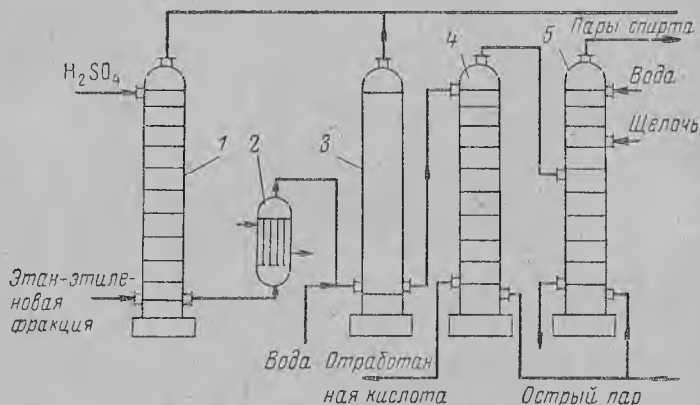


Рис. 186. Принципиальная схема производства этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена:

1 — абсорбер; 2 — теплообменник; 3 — гидролизер; 4 — отпарная колонна; 5 — нейтрализационная колонна

в отпарную колонну (1,5 атм, 95—125° С), где происходит окончательный гидролиз. Выходящая парогазовая смесь далее направляется на промывку, нейтрализацию и конденсацию. Полученный спирт-сырец, содержащий 60—65% воды, поступает затем на ректификацию.

Слабая серная кислота отводится на очистку от смолистых примесей и после концентрирования снова подается в абсорбер. Для получения 1 т спирта на абсорбцию идет около 2 т концентрированной серной кислоты, а затем приходится упаривать уже 4 т кислоты. Такой кислотооборот осложняет производство и вызывает значительные трудности из-за сильной коррозии и тяжелых условий труда. По сернокислотному методу из 1 т этилена вырабатывается 1,2 т спирта-ректификата и около 100 кг этилового эфира. Превращение этилена в спирт достигает 90%.

В настоящее время все большее распространение получает более совершенный метод — парофазная каталитическая гидратация, осуществляемая по циклической схеме.

Процесс гидратации — экзотермическая равновесная реакция



Константу равновесия этой реакции можно вычислить по уравнению

$$k_p = \frac{2100}{T} - 6,195. \quad (\text{XVII},6)$$

Как следует из уравнения реакции и термодинамических данных рис. 187, чтобы равновесие сдвинуть в сторону гидратации этилена, необходимо понижение температуры и повышение давления, однако при температурах ниже 280°C скорость гидратации очень мала, а применение давления свыше 80 атм экономически не рентабельно.

В качестве катализатора используется фосфорная кислота, нанесенная на широкопористые носители: кизельгур, силикагель, алюмосиликат. Носители, обладающие широкими порами, облегчают протекание диффузионных процессов. Так как данный кислотногогетерогенный катализ осуществляется свободной кисло-

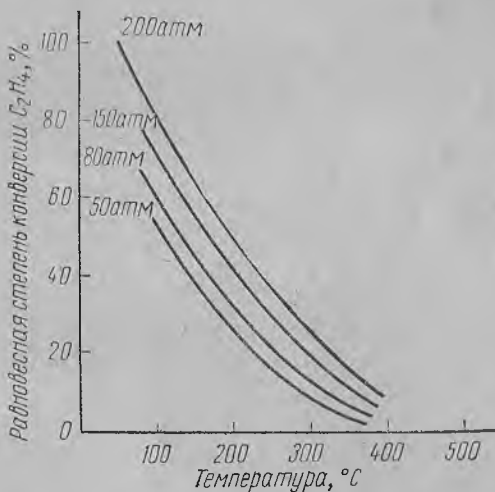


Рис. 187. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в спирт от температуры и давления

той, находящейся в жидком состоянии на поверхности носителя, то активность катализатора зависит от концентрации кислоты, которая в свою очередь зависит от парциального давления паров воды (рис. 188). Так, при давлении паров воды $27,5 \text{ атм}$ концентрация кислоты составляет при 280°C 83%, а при 290°C — 85%.

В результате обширных исследований и промышленных испытаний установлены основные условия взаимодействия газообразного этилена и водяных паров: 1) температура $280\text{—}290^\circ\text{C}$; 2) давление $70\text{—}80 \text{ атм}$; 3) концентрация этилена в циркулирующем газе $80\text{—}85 \text{ об. } \%$; 4) молярное отношение воды к этилену $0,6\text{—}0,75 : 1$ и 5) концентрация фосфорной кислоты на поверхности катализатора не ниже 83%; 6) объемная скорость $1800\text{—}2500 \text{ ч}^{-1}$.

Перечисленные условия позволяют получать водноспиртовой раствор концентрацией спирта $15\text{—}16\%$ при конверсии этилена за

один проход 4—5%. Полезное использование этилена составляет 95%. Остальные 5% этилена расходуются на получение диэтилового эфира (2%), ацетальдегида (1%), димеров и полимеров (2%).

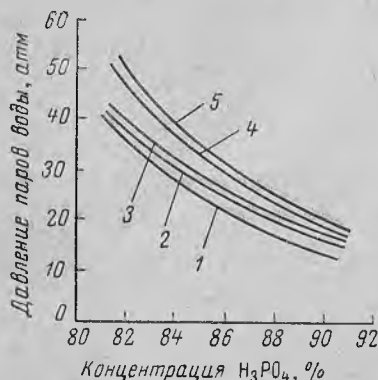


Рис. 188. Зависимость давления паров воды от концентрации фосфорной кислоты при различных температурах:

1 — 280° С; 2 — 285° С; 3 — 290° С;
4 — 295° С; 5 — 300° С.

Технологическая схема прямой гидратации этилена (рис. 189) состоит из нескольких непрерывно протекающих операций: 1) приготовления исходной парогазовой смеси, 2) гидратации этилена, 3) нейтрализации паров продуктов, образующихся в результате реакции, 4) рекуперации тепла рециркулирующих потоков и 5) очистки циркулирующего газа. Гидратация этилена проводится в контактном аппарате, который для защиты от коррозии выкладывается красной медью.

Этилен, сжатый компрессором, смешивается с водяными парами и вся смесь направляется в теплообменник и затем в печь, откуда парогазовая смесь при температуре 280° С поступает в гидрататор, который заполнен твердым катализатором на высоту 8,5 м. Необ-

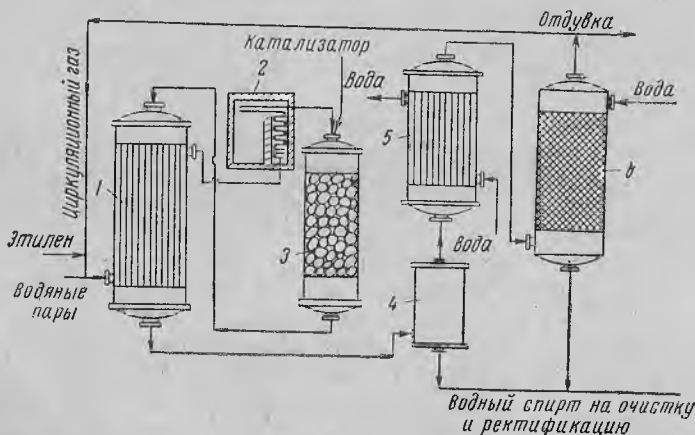


Рис. 189. Принципиальная схема установки для производства этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе:

1 — трубчатый теплообменник; 2 — печь; 3 — реактор; 4 — сборник;
5 — холодильник; 6 — промывная колонна с насадкой

ходимую для процесса температуру исходной смеси можно получить смешением этилена с перегретым паром высокого давления (около 70 атм).

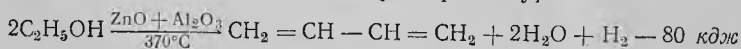
Образовавшаяся в результате реакции смесь продуктов последовательно отдает тепло в теплообменнике, конденсируется водный раствор спирта в емкости и затем окончательно охлаждается в холодильнике. Полная отмывка газа от паров спирта идет в скруббере. Непрореагировавший этилен после сжатия вновь направляется в гидрататор, а спирт-сырец подвергается ректификации. На 1 т этилового спирта расходуется 0,685 т этилена, 5,6 кг фосфорной кислоты, 2 кг носителя и 16 кг едкого натра. Срок службы катализатора равен примерно 600 ч. Введением распыленной фосфорной кислоты в реактор в ходе процесса можно продлить службу катализатора до 8000 ч.

Парофазная каталитическая гидратация этилена несмотря на необходимость в сложном узле теплообмена является более перспективной, чем сернокислотная, и в СССР (в стране работает несколько заводов синтетического спирта) данным методом получают большое количество синтетического спирта.

5. ПРОИЗВОДСТВО 1,3-БУТАДИЕНА (ДИВИНИЛА)

Для производства синтетических каучуков применяют соединения с сопряженной системой двойных связей: дивинил (бутадиен-1,3), изопрен, хлоропрен и с одной двойной связью: изобутилен, стирол, α -метилстирол, нитрил акриловой кислоты и др. Большинство из этих соединений образуется дегидрированием соответствующих углеводородов, содержащихся в промышленных нефтяных газах, попутных газах, газовом бензине, некоторых фракциях переработки нефти, а также синтетически (например, этилбензол и изопропилбензол).

В течение ближайших лет дивинил будет одним из основных мономеров в производстве каучуков. Получение дивинила осуществляется контактным разложением этилового спирта, а также дегидрированием бутана и бутиленов в одну или две стадии. Получение дивинила из спирта по способу, разработанному С. В. Лебедевым, является примером каталитического обратимого эндотермического процесса. Процесс описывается суммарным уравнением

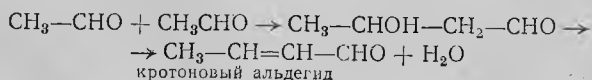


но он проходит через ряд последовательно протекающих стадий:

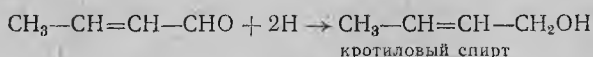
1. На дегидрирующей составной части катализатора из этилового спирта образуется уксусный альдегид:



2. Конденсация уксусного альдегида с отщеплением воды и образованием кротонового альдегида:



3. Восстановление карбонильной группы кротонового альдегида водородом, отщепленным от этилового спирта, с образованием кротилового спирта:



4. Дегидратация кротилового спирта, сопровождающаяся перегруппировкой двойных связей и образованием дивинила:



Одновременно протекают еще побочные реакции, имеющие меньшее значение. Таким образом, контактное разложение этилового спирта является сложным химическим процессом, в результате которого кроме основного продукта образуется до 60 различных соединений (уксусный альдегид, вода, углеводороды, высшие спирты и др.).

На выход дивинила влияют активность катализатора, температура контактирования, соотношение основных компонентов в исходной смеси, наличие примесей и др. В промышленности применяются сложные катализаторы, включающие дегидрирующие и дегидратирующие компоненты. Так как процесс протекает при высокой температуре, то он требует затраты тепла на повышение температуры газовой смеси и на компенсацию эндотермического эффекта. В этом процессе $k_{\text{общ}} = f(k_{\text{осн}}, k_{1\text{поб}}, k_{2\text{поб}}, k_{3\text{поб}}, \dots)$ и интенсификация побочных реакций с ростом температуры ограничивает оптимальную температуру, несмотря на эндотермичность процесса, требующую ее повышения. Совершенствование катализатора, улучшение его селективности позволило повысить выход дивинила ($x_{\text{ф}}$), который в настоящее время достигает (на разложенный спирт) примерно 75% от теоретически возможного. В связи с тем, что процесс протекает с увеличением объема, понижение давления способствует увеличению выхода дивинила.

Производство дивинила состоит из следующих основных операций: 1) испарение спирта; 2) контактное разложение паров спирта; 3) выделение и очистка дивинила; 4) регенерация или замена катализатора.

Спирт испаряется, пары перегреваются и при температуре 180—200° С поступают в перегреватель контактной печи, где подогреваются до 370—410° С. Контактирование осуществляется при 370—385° С. Затем пары направляют в коллектор спиртовых паров, подретортные спиртоперегреватели и оттуда в нижние части реторт.

Главной операцией является контактное разложение спирта, которое осуществляется в контактных печах (рис. 190). Печь (высота 6,6 м, диаметр 6,5 м) выложена из огнеупорного кирпича и имеет двойные стенки, образующие узкое кольцевое пространство, служащее топкой, в которой при помощи форсунок сжигается жидкое или газообразное топливо. Топочные газы через каналы посту-

пают к перегревателям спирта, а затем во внутреннее пространство печи, в котором по окружности расположены реторты (16 или 24 шт.), заполненные катализатором. Выгрузка катализатора осуществляется периодически через патрубок в нижней части реторты. Насадка из фарфоровых колец, имеющаяся в нижней и верхней частях, не позволяет катализатору проваливаться в хвостовую часть реторты и предотвращает унос катализаторной пыли контактными газами.

Топочные газы, выходящие из печи и перегревательной части, поступают в боров, из которого дымососами выбрасываются в атмо-

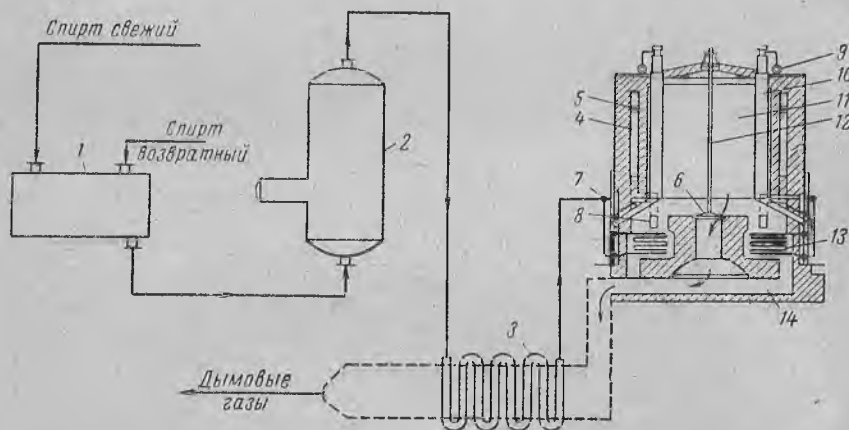


Рис. 190. Схема установки для производства дивинила (бутадиена-1,3) из этилового спирта:

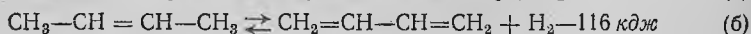
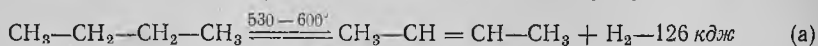
1 — мерник спирта; 2 — спиртоиспаритель; 3 — центральный перегреватель; 4 — тонка; 5 — форсунка; 6 — шибер; 7 — коллектор спиртовых паров; 8 — канал; 9 — коллектор контактных газов; 10 — реторта; 11 — муфель; 12 — тяга; 13 — змеевиковый перегреватель; 14 — боров

сферу. Газы, выходящие из реторт печи, поступают в коллектор контактных газов и при температуре 360°C направляются в цех конденсации и ректификации спирта, предварительно проходя котлы-утилизаторы, где охлаждаются до 180°C . Конденсация контактных газов проводится при вакууме 100—55 мм рт. ст. и охлаждении водой и холодильным рассолом в группе последовательно соединенных конденсаторов. Здесь конденсируются большинство примесей и непрореагировавший спирт, который возвращается в процесс. Дивинил, имеющий температуру кипения $-4,5^{\circ}\text{C}$, поглощается абсорбентом, в качестве которого применяется этиловый спирт. Из спиртового раствора отгоняют дивинил, который после тщательной очистки направляют на полимеризацию.

Важное значение для промышленности синтетического каучука имеет процесс каталитического дегидрирования бутана и бутиленов до бутадиена. Использование селективных катализаторов обеспе-

чивается проведение процесса при более низкой температуре, при которой термический крекинг исходных и промежуточных соединений протекает в незначительной степени. Используемые в промышленности катализаторы способствуют разрыву связей C—H и одновременно предотвращают разрыв связей C—C.

Дегидрирование *n*-бутана в дивинил идет сначала до *n*-бутиленов и уже затем при последующем дегидрировании образуется дивинил:



Теплота реакции зависит от структуры исходных соединений и поэтому колеблется в небольших пределах. На ход реакций дегидрирования влияют состав и активность катализатора, температура, давление, продолжительность процесса и наличие примесей в исход-

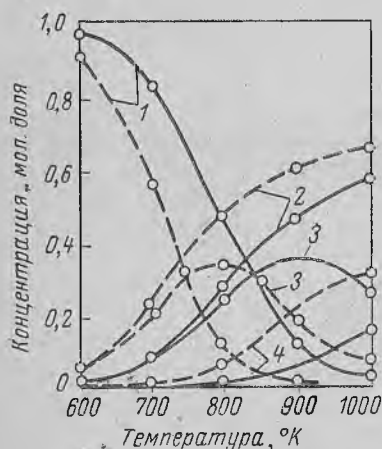


Рис. 191. Равновесные концентрации продуктов при дегидрировании *n*-бутана:

1 — *n*-бутан; 2 — водород; 3 — бутилен; 4 — дивинил; — — — — — давление 1 атм; ····· — — — — — давление 0,1 атм.

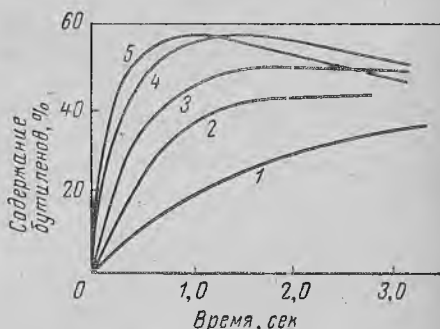


Рис. 192. Зависимость времени контакта от температуры при дегидрировании *n*-бутана в *n*-бутилены:

1 — 525° С; 2 — 550° С; 3 — 570° С; 4 — 600° С; 5 — 625° С

ных веществах. Выход дивинила ограничивается не только условиями термодинамического равновесия, но и протекающими одновременно реакциями крекинга углеводородов.

На рис. 191 показана зависимость равновесия реакции дегидрирования *n*-бутана от температуры и давления. В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличению выхода дивинила способствует пониженное давление и применение более высоких температур.

Зависимость константы равновесия реакции дегидрирования *n*-бутана в бутилен от температуры выражается уравнением

$$\ln K_p = \frac{5697}{T} - 2,013T - 0,046. \quad (\text{XVII},7)$$

С повышением температуры оптимальное время контакта, необходимое для превращения *n*-бутана в *n*-бутилены, уменьшается и при 550—575° С на промышленных алюмохромовых катализаторах равно примерно 2 сек (рис. 192). Степень конверсии *n*-бутана за один проход составляет 40—60%, а выход *n*-бутиленов равен 35—40% от исходного сырья.

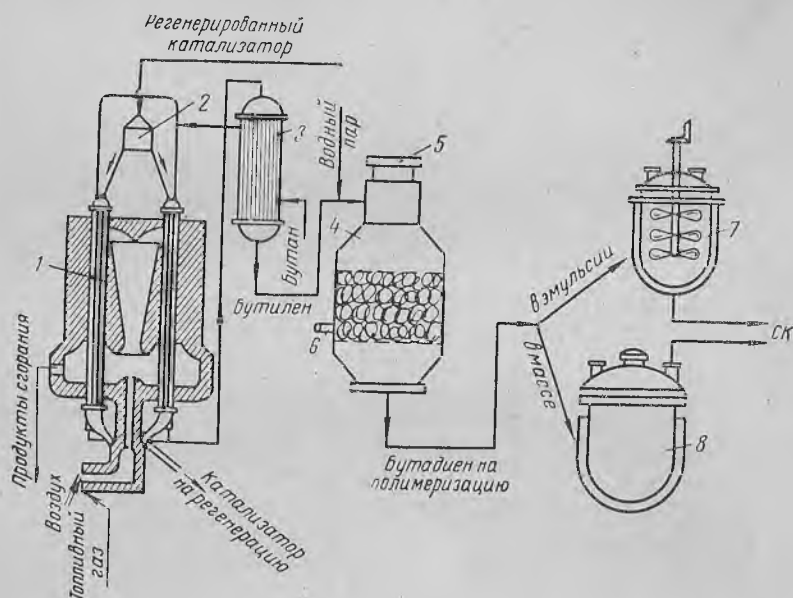


Рис. 193. Принципиальная схема получения дивинила и на его основе каучуков из бутанов:

1 — трубчатый реактор с внешним обогревом для дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутилен; 2 — бункер регенерированного катализатора; 3 — теплообменник; 4 — реактор адиабатического типа; 5 — люк для загрузки катализатора; 6 — люк для выгрузки катализатора; 7 — аппарат для полимеризации в эмульсии; 8 — аппарат для полимеризации в массе (блоке)

Процесс дегидрирования *n*-бутана осуществляется в одну или две стадии. Принципиальная схема двухстадийного способа производства дивинила из бутана представлена на рис. 193.

Дегидрирование бутана в движущемся или кипящем слое катализатора обеспечивает непрерывность и повышает производительность реакторов.

Дегидрирование *n*-бутиленов обычно осуществляется в адиабатических контактных реакторах (катализаторы — смесь окислов металлов) при 600—650° С в присутствии перегретого водяного пара, понижающего парциальное давление реагирующих газов. Выход дивинила 80—85% на прореагировавший газ.

6. ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПЕРЕРАБОТКА

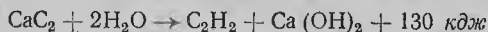
Среди многочисленных газообразных углеводородов ацетилену принадлежит особое место. Практическое применение и использование ацетилена исключительно велико и многообразно (см. рис. 179).

При горении ацетилена в смеси с кислородом развивается температура до 3200° С, что используется в технике для резки и сварки металлов и для газопламенной плавки металла.

Так как ацетилен — соединение ненасыщенное, то его молекулы легко вступают в самые различные химические реакции и получаемые при этом многочисленные производные дают начало большому количеству важных для народного хозяйства веществ.

В настоящее время ацетилен получают из карбида кальция и из углеводородного сырья.

Производство ацетилена разложением карбида кальция осуществляется в ацетиленовых генераторах мокрым и сухим способами по реакции



При мокром способе в генераторах, работающих по принципу «карбид в воду», дробленый карбид кальция равномерно подается в генератор, содержащий большое количество воды, за счет нагревания которой и отводится выделяющееся в ходе процесса тепло. Воды берется десятикратное количество по отношению к весу карбида. Применяемая по этой схеме аппаратура и особенно коммуникации для удаления образующегося шлама и циркуляция воды очень громоздки. Кроме того, большие затруднения вызывают транспортировка, хранение и использование жидкого известкового молока, содержащего до 70% воды.

При сухом способе в генераторах, работающих по принципу «вода на карбид», воду добавляют только в таком количестве, чтобы обеспечить протекание реакции и отвод тепла за счет испарения избытка воды.

В этом способе карбид кальция из бункера со шлюзовым затвором шнеком подается на верхнюю полку генератора (диаметр 3—5 м, высота 7,5 м; 11 полок), устройство которого подобно механическим полочным печам (см. рис. 194). Необходимое количество воды подается разбрызгивающим устройством на верхнюю полку и обильно смоченный карбид кальция перемещается гребками по спирали сверху вниз через отверстия, устроенные в полках попеременно: в центре и на периферии.

Передвигаясь с полки на полку, карбид одновременно перемешивается и практически полностью (на 98%) превращается в ацетилен и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроокись кальция в виде сухого порошка (пушонка) через конусную часть генератора с мешалкой удаляется шнеком. Выделившийся в результате реакции ацетилен вместе

с водяными парами и увлеченной известковой пылью при температуре около 100°C направляется в скруббер, орошаемый водой. Здесь газ охлаждается до $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ и освобожденный от пыли поступает на очистку от фосфористого водорода ($300\text{--}600\text{ мг/м}^3$), сероводорода ($200\text{--}400\text{ мг/м}^3$) и аммиака.

Образовавшееся известковое молоко из нижней части скруббера непрерывно выводится в отстойник. Шлам из нижней части от-

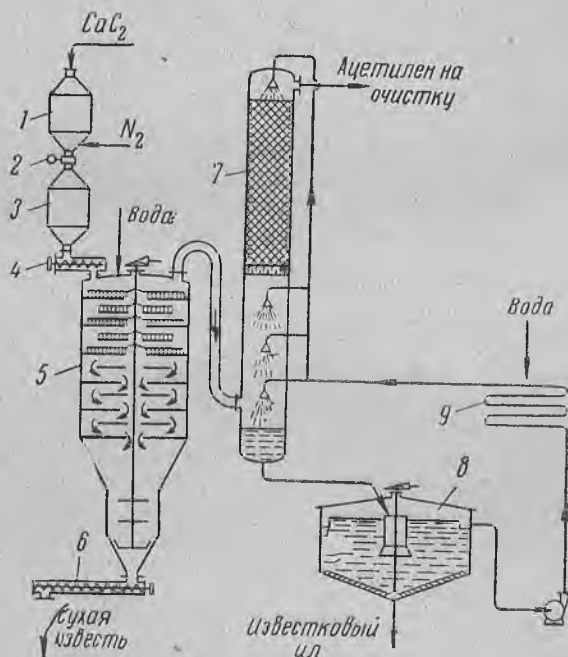


Рис. 194. Схема производства ацетилена из карбида кальция:

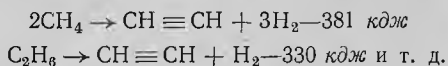
1 — приемный бункер; 2 — автоматический затвор; 3 — буферный бункер; 4 — шнек; 5 — ацетиленовый генератор; 6 — шнек для удаления извести; 7 — скруббер; 8 — отстойник; 9 — холодильник

стойника откачивается в канализацию, а осветленная вода насосом через холодильник снова направляется в скруббер. Очистка газа от примесей обеспечивается промывкой водным раствором гипохлорита с добавкой активного хлора или раствором бихромата натрия в разбавленной серной кислоте. Затем газ сушится и направляется на химическую переработку.

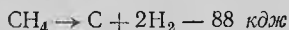
Карбидный метод несмотря на сравнительную простоту имеет ряд крупных недостатков, из которых в первую очередь необходимо отметить громоздкость оборудования, высокий расход электроэнергии на производство карбида ($10\text{--}11\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на 1 кг ацетилена)

и затруднения с использованием отходов, получающихся в большом количестве.

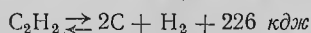
В последние годы разработаны эффективные промышленные способы получения ацетилена на основе углеводородного сырья. Процесс образования ацетилена из метана и его гомологов (например, этана) при нагревании без доступа воздуха может быть представлен следующими реакциями крекинга:



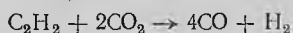
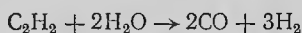
Побочная реакция



Повышение температуры и уменьшение давления позволяют сместить процесс в сторону конечных продуктов. Но при температурах 1400—1500° С ацетилен и углеводороды термодинамически неустойчивы и разлагаются на сажу и водород:



или ацетилен взаимодействует с другими газами или парами воды по реакциям:



Реакция превращения метана в ацетилен при 1400—1500° С идет быстрее реакции распада ацетилена на элементы. Это вместе с закалкой и обеспечивает возможность получения ацетилена.

Равновесные выходы ацетилена из метана по реакции



при атмосферном давлении возрастают с повышением температуры:

Температура, °K	C ₂ H ₂ , %
500	0,00
1000	1,53
1200	11,8
1400	46,2
1800	96,54
2200	99,68

В то же время при более низких температурах скорость основных реакций очень мала. Поэтому для достижения максимальных выходов ацетилена и уменьшения различных побочных реакций необходимо применять высокие объемные скорости газа, при которых сырье должно находиться в реакционной зоне только тысячные доли секунды при температурах выше 1400° С. Затем быстро охлаждают образующиеся продукты («закалка»), что позволяет предупредить разложение ацетилена.

Способы производства ацетилена из природного и других углеводородных газов:

1) электрокрекинг газообразных углеводородов или жидких продуктов (смола и тяжелых нефтяных остатков); 2) термический крекинг и 3) термоокислительный пиролиз.

Электрокрекинг проводится в реакторе (рис. 195), дуга в котором создается постоянным током между электродами. Исходная газовая смесь с большой скоростью (более 100 м/сек) под избыточным давлением 0,5 атм входит по касательной в верхнюю расширенную часть реактора, выполненную в виде стального пустотелого цилиндра, проходит зону действия электрической дуги (1600° С) и выходит из нее по охлаждаемой водой узкой трубе, являющейся анодом. Газы, пропускаемые здесь с большой скоростью (600—1000 м/сек), в конце трубы имеют температуру 600° С; непосредственным впрыскиванием воды обеспечивается их быстрое охлаждение до 150° С («закалка»). Образовавшийся при этом в результате испарения воды перегретый водяной пар уходит вместе с реакционными газами. Для выделения ацетилена используют растворители: воду, ацетон, диметилформамид и др. Для «зажигания» дуги при пуске реактора используется пусковой электрод. Расход электроэнергии на 1 кг концентрированного ацетилена составляет примерно 10 квт·ч. Конверсия метана за один пропуск через реактор составляет 40—50%.

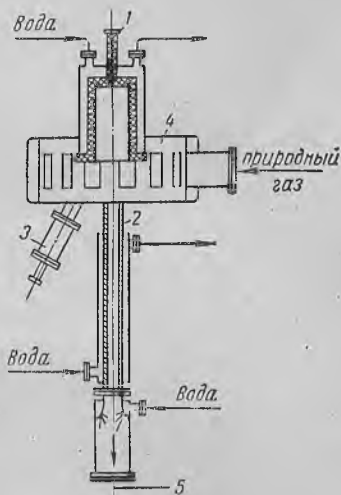


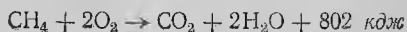
Рис. 195. Реактор для электрокрекинга:

1 — катод; 2 — заземленный анод; 3 — пусковой электрод; 4 — реакционная камера; 5 — вывод газов крекинга

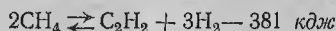
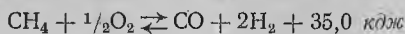
Данным методом можно перерабатывать как метан природного газа, так и пары гомологов метана, что является одним из достоинств этого метода.

Термический крекинг осуществляется в регенеративных печах при 1450—1600° С. Газ соприкасается с поверхностью заранее нагретой насадки. При наличии двух печей, соединенных одной топкой, можно обеспечить непрерывный процесс по циклу: 1 мин — нагрев насадки и 1 мин — крекинг. В Советском Союзе осуществлен крекинг пропана в трубчатых печах при температуре 1100—1200° С, времени реакции 0,1—0,15 сек и остаточном давлении 380 мм рт. ст.

Более широкое распространение получил термоокислительный крекинг (пиролиз), в котором необходимое тепло получается за счет сжигания части метана:



Основные реакции термоокислительного крекинга:



В печи, принципиальная схема которой показана на рис. 196, поддерживается температура около 1400°C . Для окисления применяется кислород, взятый в количестве 60—65 об. % от метана. Оба газа предварительно раздельно подогреваются до $400\text{—}600^\circ\text{C}$ и затем с большой скоростью подаются в реакционный канал, где находятся примерно 0,003—0,006 сек. Созданная в Советском Союзе

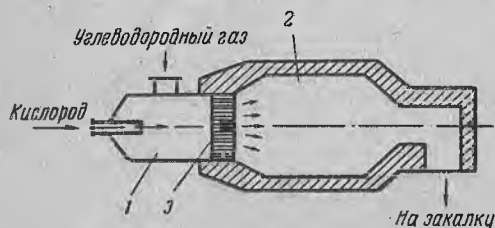


Рис. 196. Печь для термоокислительного крекинга:

1 — камера смешения; 2 — реакционная камера;
3 — блокная горелка

конструкция печи отличается от зарубежных своей компактностью, большей производительностью при меньшем расходе кислорода. Применяются одноканальные и многоканальные реакторы. Конверсия метана в ацетилен составляет 30%.

Установлено, что при подаче бензина в зону заалки при окислительном пиролизе метана можно значительно увеличить выход ацетилена, этилена и синтез-газа. В связи с тем, что метод пиролиза и состав исходного сырья в значительной степени влияют на состав конечного газа, схемы выделения ацетилена могут сильно отличаться друг от друга.

Таблица 24

Примерный состав газов, образующихся при переработке природного газа

Процесс	Состав газа, об. %						
	C_2H_2	C_2H_4	CH_4	H_2	CO	CO_2	Прочие продукты
Электрокрекинг	13,3	0,9	27,5	48,4	—	—	9,9
Термический крекинг	10,0	3,8	15,0	55,7	6,9	1,6	7,0
Термоокислительный крекинг (пиролиз)	8,5	0,6	6,0	54,0	26,0	3,7	1,2

При производстве ацетилена из метана одновременно с основным продуктом получают большие количества водорода и других газов (табл. 24). Так, на каждую 1 т ацетилена образуется водорода в количестве, достаточном для производства 3—4 т аммиака. При электрокрекинге выделяется еще 50—100 кг сажи. Газы термо-

окислительного крекинга содержат окись углерода и водород в соотношении, требуемом для синтеза углеводородов или метанола (1 т метана по этому методу дает примерно 1160 кг синтез-газа).

В ближайшие годы наибольшее развитие получают карбидный и термоокислительный методы получения ацетилена, которые имеют примерно одинаковые технико-экономические показатели (удельные капиталовложения, себестоимость, энергозатраты).

Из ацетилена вырабатывают большое количество соединений (см. рис. 179). Одним из важнейших промышленных синтезов

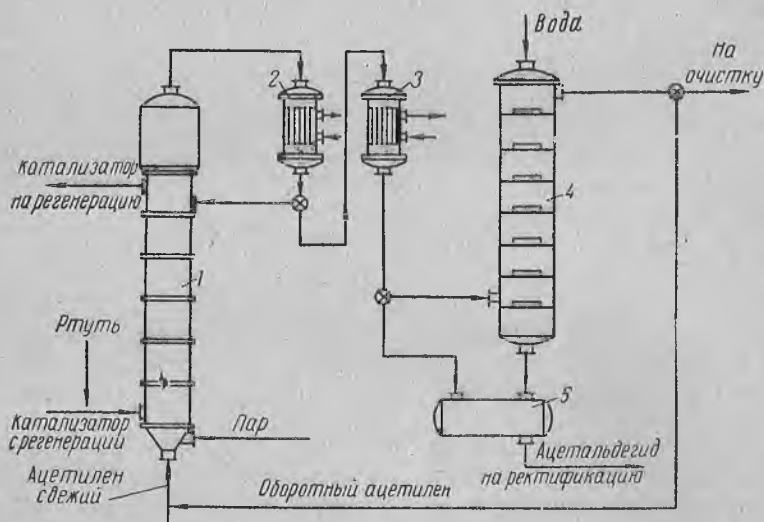


Рис. 197. Схема получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в жидкой фазе:

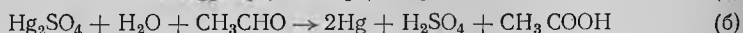
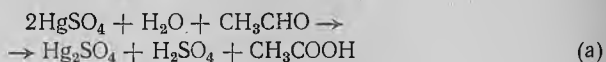
1 — барботажный гидрататор; 2 и 3 — трубчатые холодильники; 4 — барботажная колонна; 5 — сборник ацетальдегида

является производство ацетальдегида. Из ацетилена он может быть получен тремя методами: 1) гидратацией ацетилена в жидкой фазе с ртутно-железным катализатором (способ М. Г. Кучерова, открытый в 1881 г.); 2) гидратацией ацетилена в паровой фазе на твердом катализаторе; 3) гидролизом простых виниловых эфиров. Кроме того, ацетальдегид производят неполным каталитическим окислением этилового спирта и каталитическим окислением этилена.

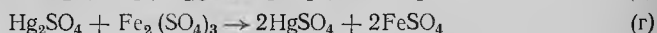
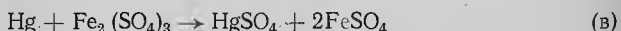
Производство ацетальдегида на основе реакции Кучерова осуществляется в промышленности по схеме, приведенной на рис. 197.

Тщательно очищенный ацетилен, смешанный с циркулирующим газом под давлением 1,5—2,5 атм, непрерывно барботирует в гидрататоре (высота 15 м, диаметр узкой части 1,34 м) через контактную жидкость, содержащую раствор сернистой ртути в серной кис-

лоте. В связи с тем, что ацетальдегид является сильным восстановителем, в ходе процесса идет восстановление двухвалентной ртути до одновалентной, а затем — до металлической ртути:



Для сохранения необходимого состава катализаторной жидкости вводят металлическую ртуть и окислители, которые в присутствии серной кислоты переводят Hg в сернокислую ртуть, требуемую для процесса гидратации:



Металлическую ртуть вводят периодически, распыляя ее через воронку в верхней части реактора (на каждую тонну ацетальдегида безвозвратно теряется около 0,1 кг ртути).

При этом 50—60% ацетилена гидратируется по реакции



Аппарат в виде колонны с расширением в верхней части, которое служит для улавливания брызг и вместилищем для образующейся пены, изготавливается из ферросилиция или из нержавеющей стали.

Температура в гидрататоре при помощи острого пара поддерживается в пределах 90—100° С. Газы, выходящие из верхней части гидрататора и содержащие ацетальдегид, непрореагировавший ацетилен, водяные пары и другие примеси, поступают в холодильники. В первом конденсируются пары воды, возвращаемые в гидрататор, а во втором — ацетальдегид и вода, направляемые в сборник. Несконденсировавшиеся газы подаются в абсорбер, где альдегид извлекается водой, охлажденной до 10° С, а непрореагировавший ацетилен возвращается снова в процесс. При этом около 10% газа непрерывно отбирается на очистку от азота и двуокиси углерода, чем и предотвращается их чрезмерное накопление в циркулирующем газе. Ацетальдегид далее подвергается ректификации.

Выходящая из гидрататора катализаторная жидкость направляется в отстойник (для улавливания ртути) и затем на регенерацию. Катализаторная жидкость содержит примерно 200 г/л серной кислоты, 0,5—0,6 г/л окиси ртути и 40 г/л окислов железа.

Выход ацетальдегида на прореагировавший ацетилен составляет 90—95%. Для получения 1 т ацетальдегида расходуется 680 кг ацетилена, 0,1 кг ртути, около 3 т водяного пара, а также некоторое количество серной и азотной кислот и железного купороса.

В ходе процесса в виде побочных продуктов выделяются уксусная кислота, кротоновый альдегид и паральдегид.

Так как ртуть очень ядовита и ее применение нежелательно, были предложены нертутные катализаторы в виде окислов Zn, Mg, Ni, Fe, Co, Cr и других металлов, а также некоторые соли и кислоты. Такого рода гетерогенный каталитический процесс может быть проведен и во взвешенном слое.

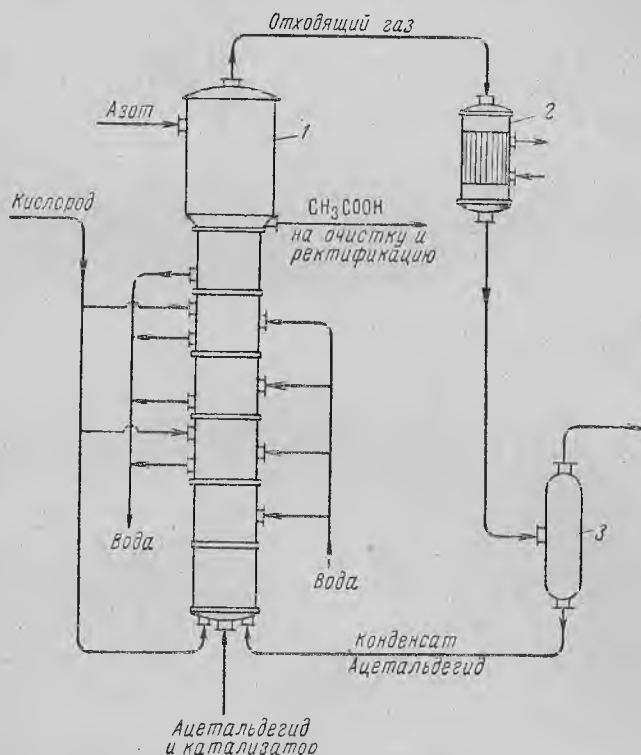
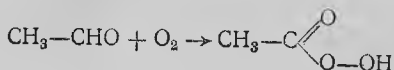


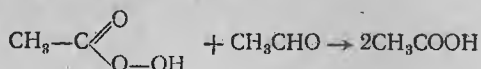
Рис. 198. Схема получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида;

1 — окислительная колонна; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор

Производство уксусной кислоты с давних пор осуществляется сухой перегонкой дерева, брожением этилового спирта и с начала XX в. синтетически: окислением ацетальдегида или гидратацией кетена. При окислении ацетальдегида (в настоящее время основной способ) кислородом воздуха в присутствии солей марганца сначала образуется надуксусная кислота:



которая при взаимодействии со второй молекулой ацетальдегида дает две молекулы уксусной кислоты:



Накопление надуксусной кислоты в реакционном аппарате может вызвать взрыв. Для предотвращения этого разбавляют парогазовую смесь азотом и поддерживают температуру в пределах 60—75° С. Применяемые в качестве катализатора соли марганца способствуют восстановлению надуксусной кислоты в уксусную.

Процесс осуществляется в барботажной окислительной колонне, подобной той, которая используется для получения ацетальдегида.

Производство состоит из трех стадий: 1) окисление ацетальдегида; 2) абсорбции ацетальдегида из отходящих газов и 3) выделение ацетальдегида из уксусной кислоты.

В нижнюю часть колонны (рис. 198) вводится раствор ацетальдегида и катализатор — раствор ацетата марганца. Реакционная смесь занимает всю колонну, за исключением верхней части, в которую во избежание взрыва паров подается азот. В разных местах колонны по ее высоте вводится кислород. Окисление ведется при 60—70° С и давлении 2 атм. Выделяющееся тепло отводится циркуляцией жидкости и охлаждением колонны водяной рубашкой или водяными змеевиками.

Образующаяся уксусная кислота вместе с побочными продуктами реакции (уксусный ангидрид, муравьиная кислота, вода и др.) отводится на очистку и ректификацию. Смесь паров ацетальдегида, уксусной кислоты и других веществ из верхней части колонны направляется в холодильник — конденсатор, а затем в сепаратор, откуда непрореагировавший ацетальдегид направляется снова в реакционную колонну. А отходящий газ после промывки выпускается в атмосферу.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. ЗНАЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Громадное значение в народном хозяйстве имеют природные и синтетические высокомолекулярные органические соединения: целлюлоза, химические волокна, пластмассы, каучуки, резина, лаки, клей, искусственная кожа и мех, пленки и др. Как природные, так и синтетические высокомолекулярные соединения обладают совокупностью замечательных свойств. Они могут быть эластичными или жесткими, твердыми или мягкими, прозрачными или непроницаемыми для света и даже сочетать самые неожиданные свойства: прочность стали при малой плотности, эластичность с тепло- и звукоизоляцией, химическую стойкость с твердостью и т. п. Подобная универсальность свойств наряду с легкой обрабатываемостью позволяет изготавливать детали и разнообразные конструкции любой формы, величины и окраски. Без синтетических материалов сейчас немислим дальнейший технический прогресс в самолето-, машино- и судостроении, радио- и электротехнике, реактивной и атомной промышленности и других областях науки и техники.

Из пластмасс можно изготавливать корпуса судов, автомобилей, тракторов, части станков, изоляцию. Применение пластмасс в станкостроении позволяет по-новому решать ряд конструктивных задач, ведет к экономии труда, снижает себестоимость станков и улучшает их эксплуатационные качества. Литые металлы в оболочковые формы, изготавливаемые из песка и синтетических смол, не только уменьшают затраты труда, но и сокращают расход металла на 30—40%.

Высокомолекулярные соединения надежно защищают металл, дерево и бетон от коррозии. Для этого отдельные части, а также целые агрегаты обкладывают листами пластмасс, каучука, покрывают пленками, лаками и эмалями.

Использование новых синтетических материалов в дополнение к сельскохозяйственному сырью позволяет значительно увеличить производство тканей, одежды, обуви, меха и различных предметов домашнего и хозяйственного обихода в нашей стране.

В настоящее время уже нет такой отрасли народного хозяйства, где не использовались бы в той или иной мере синтетические материалы.

Директивами XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. предусмотрено значительное увеличение объема производства высокомолекулярных соединений и продуктов их переработки. В соответствии с Директивами значительно возрастает производство каучука, клеев с одновременным расширением ассортимента и улучшением их качества.

2. СВОЙСТВА, КЛАССИФИКАЦИИ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения делятся на искусственные, полученные в результате выделения, очистки и переработки природных полимеров (целлюлоза, белки, лигнин, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук, шерсть, шелк и др.), и синтетические, которые производятся из различных низкомолекулярных органических соединений.

Основная особенность высокомолекулярных соединений заложена в самом названии. Эти вещества состоят из молекул-гигантов (макромолекул), образовавшихся в результате химического взаимодействия большого количества исходных молекул-мономеров. Если молекулярный вес низкомолекулярных веществ (вода, спирты, кислоты, соли и пр.) выражается в десятках, сотнях единиц, то молекулы высокомолекулярных соединений (полимеров) могут содержать многие сотни и тысячи атомов, связанных друг с другом главными валентностями и имеют молекулярный вес, часто составляющий тысячи и даже миллионы единиц.

Высокомолекулярные соединения как по своим свойствам, так и по внешнему виду отличаются от мономеров. Макромолекулы состоят из большого количества повторяющихся элементарных звеньев (см. табл. 25). Число таких звеньев, определяющих длину цепи высокомолекулярного соединения, называется степенью полимеризации n .

Степень полимеризации n увеличивается в течение реакции и может достичь значительной величины. В то же время n является средней величиной, т. е. в любой момент процесса полимеризации или поликонденсации в полученном соединении имеется смесь частиц с различным молекулярным весом. Эта полидисперсность наглядно представлена на рис. 199. Известно, что у нитроцеллюлозы (кривая 1) и у полистирола (кривая 2) средняя степень полимеризации примерно равна 800, но количество молекул с такой степенью полимеризации у нитроцеллюлозы в 3 раза больше, чем у полистирола (заштрихованный участок). Эти же кривые распределения показывают, что максимальная степень полимеризации у нитро-

Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

Наименование полимера	Исходный мономер	Повторяющееся звено
Полиэтилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полибутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ или $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
Натуральный каучук	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поликарпролактam (ка- прон)	$\begin{array}{c} \text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{NH} \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

целлюлозы 1700, а у полистирола имеется еще много молекул со степенью полимеризации более 2400.

Таким образом, высокомолекулярные соединения представляют собой сложную смесь молекул различной степени полимеризации. Поэтому любой полимер можно характеризовать только величиной среднего молекулярного веса. Следовательно, молекулярный вес полимера (M) равен произведению молекулярного веса элементарного звена (m) на степень полимеризации (n):

$$M = mn. \quad (\text{XVIII}, 1)$$

Для высокомолекулярных соединений характерны некоторые общие свойства. Они, как правило, трудно растворимы, причем

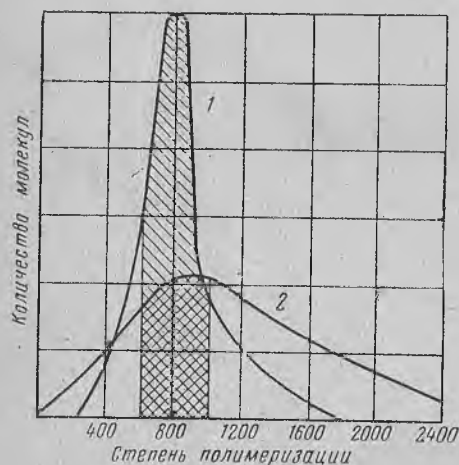


Рис. 199. Распределение молекул различной длины:

1 — нитроцеллюлоза; 2 — полистирол

растворимость падает по мере увеличения молекулярного веса. Обычно растворение идет очень медленно и ему часто предшествует набухание, в ходе которого молекулы растворителя проникают в массу растворяемого полимера. Полученные растворы, даже при невысоких концентрациях, обладают большой вязкостью, во много раз превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. Есть высокомолекулярные соединения, которые вообще не растворяются.

Полимеры нелетучи и не обладают ясно выраженной температурой плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и плавятся, а многие разлагаются без плавления. Чем больше величина молекул полимера, тем выше температура его размягчения и плавления.

Огромный молекулярный вес и соответствующие ему силы молекулярного взаимодействия придают полимерам высокую прочность (рис. 200), а эластомерам в то же время — способность к большим обратимым деформациям. Изменяя строение и длину цепи, чередование звеньев, составляющих молекулу полимера, состав исходных мономеров, условия проведения синтеза и последующую обработку, можно создавать высокомолекулярные соединения с самыми разнообразными свойствами.

Как известно, в полимерах наряду с кристаллическими областями имеются области с неупорядоченным расположением макромолекул, т. е. аморфные области. С ростом кристаллических областей в высокомолекулярных соединениях повышаются их прочность

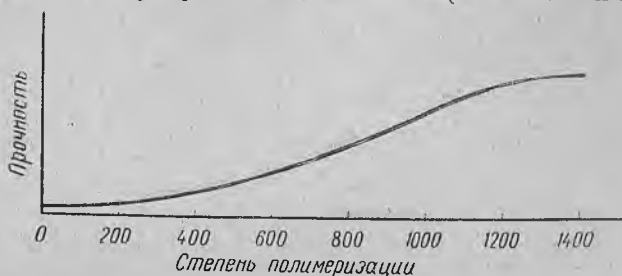


Рис. 200. Зависимость прочности хлопкового волокна от молекулярного веса

и жесткость. Высоkokристаллические химические волокна отличаются своей прочностью, а каучуки обладают аморфной структурой. При нагревании каучуков наблюдается переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке для полиизобутилена представлена на рис. 201. Как видно из рис. 201, можно выделить три области состояния высокомолекулярного соединения: стеклообразное, высокоэластическое и жидкотекучее. Границы перехода из одной области в другую обусловлены размерами макромолекул и структурой полимера.

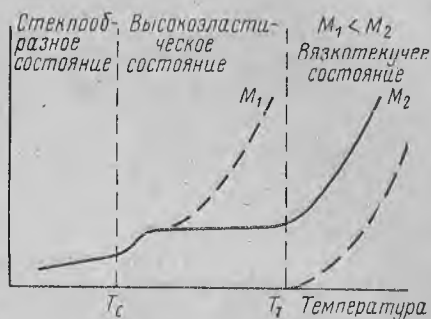


Рис. 201. Зависимость деформации полимера от температуры при постоянной нагрузке

Степень полимеризации или величина молекулярного веса во многом определяет не только свойства полученных полимеров, но и области их применения (табл. 26).

Классификация высокомолекулярных соединений производится по их признакам. Их различают по происхождению, например, природные и синтетические; по химическому составу главной цепи, по структуре макромолекул, по физическим свойствам, по методу получения, по способу переработки в изделия и т. п. Высокомолекулярные соединения, состоящие из звеньев одного мономера, называются гомополимерами, а из звеньев различных мономеров — гетерополимерами или сополимерами.

Свойства и области применения полимеров

Степень полимеризации	Свойства			Основные области применения
	эластичность	вязкость раствора	набухание и растворимость	
< 100	Малая	Низкая.	Растворяется без набухания	Лаки
100 ÷ 1000	Средняя	Средняя	Сильно набухает	Пластмассы
> 1000	Высокая	Очень высокая	Слабо набухает	Пленки, волокна

По химическому составу главной цепи можно все полимеры разбить на три группы.

К а р б о ц е п н ы е полимеры имеют главную цепь, состоящую только из атомов углерода, как, например, у полиэтилена, полиизобутилена, поливинилхлорида, полибутадиена и др. (см. табл. 25).

Г е т е р о ц е п н ы е полимеры содержат в основной цепи, кроме атомов углерода, еще и атомы кислорода или азота, кремния, фосфора и других элементов. К ним относятся целлюлоза, белки, полиамиды (в частности капрон), полиэфиры, полиуретан, кремний-органические полимеры и др.

Э л е м е н т о р г а н и ч е с к и е полимеры содержат в основных цепях атомы кремния, алюминия, титана, фосфора и других элементов, не входящих в состав природных органических соединений, а их боковые цепи состоят из углеродных группировок. Такие полимеры, как правило, отличаются своей прочностью, твердостью и стойкостью к высоким температурам.

По характеру расположения элементарных звеньев различают линейные, разветвленные и трехмерные структуры макромолекул.

Каждая из этих групп имеет еще свои подразделения. Так, линейные макромолекулы бывают линейные прямые (у карбина), зигзагообразные (у полиэтилена) и циклоцепные (у полифенилена).

Л и н е й н а я структура, при которой каждое элементарное звено связано только с двумя соседними, образуя нитевидные молекулы. При этом достигается как бы равномерное «распределение нагрузки» по всей цепи:

—3—3—3—3—3—3—3— ... , где 3 — элементарное звено.

Подобные нитевидные молекулы могут располагаться параллельно, например, в волокнах, переплетаться друг с другом и быть свернутыми в клубок, что и наблюдается в каучуке. Такая структура характерна для полиэтилена, полипропилена, целлюлозы, полиэфиров, полиамидов и многих других высокомолекулярных соединений, используемых для получения волокон, пленок, пласт-

масс, резины и пр. Полимеры с такой формой молекул прочны, эластичны, способны растворяться и, как правило, могут плавиться.

В ходе синтеза может происходить разветвление длинной цепи и образовываться измененная структура с боковыми ответвлениями, меньшими, чем основная цепь (рис. 202):

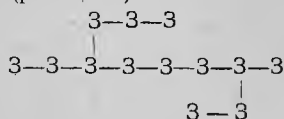


Рис. 202. Разветвленная структура высокополимеров

Такой формой молекул обладает крахмал, некоторые смолы в промежуточный период смолообразования и так называемые «привитые» полимеры. Разветвленные полимеры труднее, чем линейные, растворяются и плавятся.

Линейные или разветвленные молекулы в определенных условиях могут быть химически связаны между собой поперечными

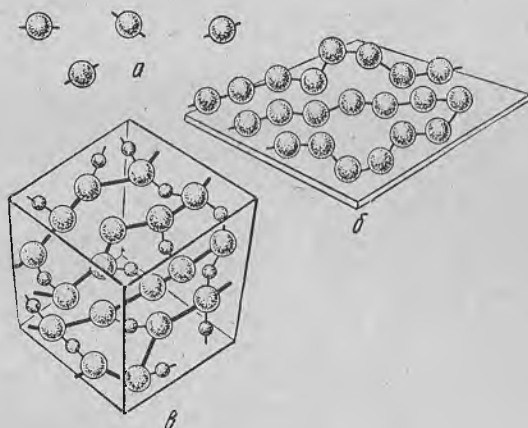
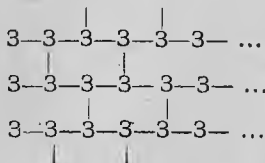


Рис. 203. Связи между звеньями в молекуле полимера:

а — мономеры; *б* — полимер с линейными связями;
в — полимер с пространственными связями

мостиками из атомов или групп атомов, образуя «сшитые» молекулы. Увеличение количества поперечных мостиков приводит к неограниченной по величине пространственной, трехмерной структуре (рис. 203):



Соединения с подобной структурой в зависимости от количества мостиков тверды или каучукоподобны, не плавятся, нерастворимы, но некоторые ограниченно набухают. В качестве примеров можно привести резину, феноло-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы в конечной стадии смолообразования и др. С ростом числа поперечных связей уменьшается текучесть полимера и в конце концов он теряет способность переходить в высокоэластическое и пластическое состояние.

По физическим свойствам все полимеры можно с некоторым приближением разделить на две большие группы: **пластомеры**, для которых характерна повышенная прочность, высокий модуль упругости и слабая растяжимость и **эластомеры**: натуральный и синтетические каучуки, гуттаперча, полиизобутилен и другие с малым модулем упругости и высокой эластичностью. Такие каучукоподобные полимеры могут растягиваться в десятки раз по сравнению со своими первоначальными размерами.

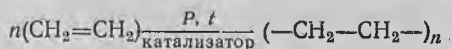
Высокомолекулярные соединения разделяют по их отношению к воздействию тепла на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные — (полимеры или сополимеры линейной структуры) при повышении температуры размягчаются, а при охлаждении вновь возвращаются в твердое состояние, сохраняя все свои прежние свойства: растворимость, плавкость и пр.

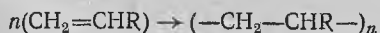
Термореактивные полимеры при повышении температуры сначала становятся пластичными, но затем под влиянием катализаторов или отвердителей протекают реакции, в результате которых образуется трехмерная структура. Полимеры такого типа затвердевают, становятся неплавкими и нерастворимыми.

По методу получения различают полимеризационные и поликонденсационные высокомолекулярные соединения. И в том и в другом случае молекулы исходного вещества должны иметь в своем составе кратные углерод—углеродные связи или неустойчивые циклические группировки, или группы атомов (функциональные группы): $=C=C=$, $-C\equiv C-$, $=C=N-$, $=C=O$, $CH_2=CHX$, где X — галоген, окси-, амино-, циангруппа и т. п., способные реагировать друг с другом или другими молекулами с образованием полимеров.

Реакцией полимеризации называют процесс соединения многих молекул мономера в большую молекулу полимера, имеющего тот же элементарный состав, что и исходный мономер:



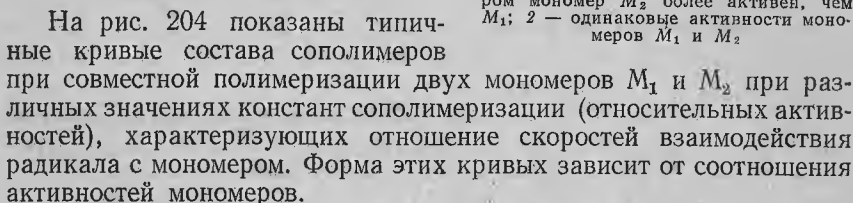
и в общем виде:



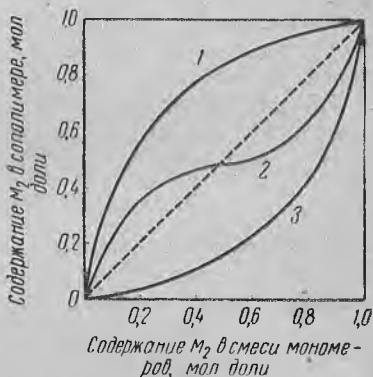
где R — заместитель.

При этом не выделяются какие-либо побочные продукты. Увеличение времени реакции повышает выход полимера и его средний

Широко применяется и реакция совместной полимеризации (сополимеризации) двух или большего числа мономеров, которая позволяет получать материалы с новыми разнообразными свойствами и в том числе даже нерастворимые, неплавкие продукты. При совместной полимеризации бутадиена и стирола образуется бутадиен-стирольный каучук, отличающийся по своим свойствам от обычного бутадиенового синтетического каучука. Этот сополимер имеет элементарное звено



В случае привитой полимеризации к основной цепи полимера прививают другое соединение в виде мономера, и затем проводят его полимеризацию. Боковые ответвления состоят из звеньев полимера Б:



1 — процесс, в котором мономер M_1 более активен в реакции сополимеризации, чем M_2 ; 3 — процесс, в котором мономер M_2 более активен, чем M_1 ; 2 — одинаковые активности мономеров M_1 и M_2 .

Таким образом, были получены соединения с новыми свойствами. Так, к пленке полиэтилена были привиты боковые ветви полистирола.

Для проведения блокполимеризации молекулы двух различных полимеров разрываются на короткие цепи (например, при вальцевании, экструзии) и затем полученные блоки «связываются», образуя полимер, в котором чередуются куски или блоки первого А и второго В соединений. Так, например, при взаимодействии каучука с эпоксидными смолами получается полимер, обладающий исключительной стойкостью к истиранию. Таким же способом из каучука и полистирола образуется ударопрочный полистирол, в который можно вбивать гвозди, не боясь растрескивания.

Блокполимеризация может быть также осуществлена взаимодействием концевых функциональных групп полимеров или присоединением друг к другу макромолекул разных полимеров:



Реакции полимеризации, применяемые в промышленности, бывают двух типов: ступенчатая и цепная; 1) ступенчатая полимеризация, когда соединение молекул сопровождается перемещением атомов водорода и образующиеся промежуточные продукты характеризуются значительной продолжительностью жизни; 2) цепная полимеризация, когда сначала происходит активирование какой-либо одной молекулы, вызывающей затем полимеризацию большого числа других молекул, с которыми она сталкивается. В этом случае промежуточные продукты нестабильны.

При ступенчатой полимеризации главными продуктами являются полимеры с низким молекулярным весом. В отличие от ступенчатой полимеризации цепная полимеризация не задерживается на какой-либо промежуточной стадии и конечный продукт является высокомолекулярным соединением.

Цепная полимеризация, являющаяся одним из важнейших методов производства синтетических смол, состоит из стадий: возбуждение процесса, рост цепи и обрыв цепи (см. главу V).

Общую реакцию можно представить следующим образом:

		Константа скорости	Скорость
Инициирование цепи	$M \rightarrow M_i^*$	k_i	u_i
Рост цепи	$M_i^* + M \rightarrow MM_i^*$	k_p	u_p
	$\dots \dots \dots$		
	$\dots \dots \dots$		
	$M_{n-1}^* + M \rightarrow M_n^*$	k_p	u_p
Обрыв цепи	$M_n^* + M_m^* \rightarrow M_{n+m}$	k_o	u_o

Цепная полимеризация может быть вызвана (инициирована) 1) фотохимически: облучением светом, лучами солнца и пр.; 2) облучением, например γ -лучами, или действием тока высокой частоты;

3) термически (под влиянием нагревания); 4) каталитически; 5) действием инициаторов, т. е. веществ, ускоряющих процесс полимеризации, но в отличие от катализаторов, необратимо расходуемых в процессе.

Предполагая, что константа скорости роста цепи k_p одна и та же для всех ступеней и, следовательно, не зависит от величины радикала, общая скорость расходования мономера будет

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = u_n + u_p = u_n + k_p [M] [M^*], \quad (\text{XVIII}, 2)$$

где $[M^*]$ — концентрация всех полимерных радикалов; $[M]$ — концентрация молекул мономера; u_n — скорость иницирования; u_p — скорость роста цепи.

При получении полимера с большой степенью полимеризации реакция роста цепи протекает несравненно быстрее, чем реакция иницирования и u_p приближается к скорости полимеризации u_n .

В самом начале реакции $[M^*]$ увеличивается, но так как скорость исчезновения радикалов на стадии обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации радикалов, скорость исчезновения радикалов вскоре становится равной скорости их образования, т. е. концентрация радикалов становится стационарной. В этом случае

$$u_n = u_o = k_o [M^*]^2. \quad (\text{XVIII}, 3)$$

Отсюда концентрация полимерных радикалов

$$[M^*] = \left[\frac{u_n}{k_o} \right]^{1/2}. \quad (\text{XVIII}, 4)$$

Подставляя выражение (XVIII,4) в уравнение (XVIII,2), имеем

$$u_n = -\frac{d[M]}{d\tau} = u_n + k_p [M] \left[\frac{u_n}{k_o} \right]^{1/2}. \quad (\text{XVIII}, 5)$$

Уравнение (XVIII,2) можно переписать, вставив значение длины кинетической цепи λ , определяемой как среднее число молекул мономера, расходуемых в каждом процессе иницирования, т. е.

$\lambda = \frac{u_p}{u_n}$. Тогда

$$u_n = -\frac{d[M]}{d\tau} = u_p \left(1 + \frac{u_n}{u_p} \right) = u_p \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right). \quad (\text{XVIII}, 6)$$

Из уравнений (XVIII,2) и (XVIII,4) следует, что

$$u_n = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] [M^*] \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) = k_p [M] \left[\frac{u_n}{k_o} \right]^{1/2} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right). \quad (\text{XVIII}, 7)$$

При условии, что степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика, величина $\frac{1}{\lambda}$ становится ничтожно малой и тогда выражение в круглых скобках приближается к единице. В этом случае скорость полимеризации, равная скорости исчезно-

вения мономера при взаимодействии его с растущим радикалом, в системе будет равна

$$u_{\pi} = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \left[\frac{u_{\pi}}{k_0} \right]^{1/2}. \quad (\text{XVIII},8)$$

В связи с тем, что радикалы возникают при иницировании и погибают при обрыве, то скорость иницирования пропорциональна концентрации инициатора C_{π} и при малой величине C_{π}

$$u_{\pi} = k_{\pi} [C_{\pi}]. \quad (\text{XVIII},9)$$

Чем больше инициатора, тем больше в единицу времени возникает свободных радикалов, иницирующих процесс полимеризации.

Тогда

$$u_{\pi} = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \left[\frac{k_{\pi}}{k_{\tau}} \right]^{1/2} [C_{\pi}]^{1/2}. \quad (\text{XVIII},10)$$

Обозначив

$$k_p \left[\frac{k_{\pi}}{k_{\tau}} \right]^{1/2} = k', \quad (\text{XVIII},11)$$

имеем

$$u_{\pi} = k' [M] [C_{\pi}]^{1/2}. \quad (\text{XVIII},12)$$

Из уравнения (XVIII,8) видно, что общая скорость полимеризации прямо пропорциональна квадратному корню скорости иницирования.

При логарифмировании уравнения (XVIII,12) оно принимает вид

$$\lg u_{\pi} = \lg k' [M] + 1/2 \lg [C_{\pi}]. \quad (\text{XVIII},13)$$

Во многих случаях, в частности при большой концентрации инициатора, зависимость носит более сложный характер.

Константы скорости и энергии активации $[E_p]$ роста цепи зависят от химической природы мономера (табл. 27).

Т а б л и ц а 27

Константы скорости и энергии активации для
некоторых мономеров

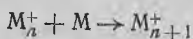
Мономер	k_p (при 60° С)	E_p , ккал/моль
Акрилонитрил	1 960	—
Бутадиен	105	9,3
Винилацетат	2 040	4,2
Изопрен	50	9,8
Метилметакрилат	575	4,7
Стирол	178	7,25
Хлористый винил	12 900	3,7

В промышленности для проведения цепной полимеризации используют совместное воздействие тепла и химических агентов: инициаторов или катализаторов. Инициаторы (в основном соединения перекисного характера: органические перекиси, гидроперекиси и азосоединения) в процессе реакции распадаются на реакционно-способные радикалы, которые входят в состав молекул полимера в виде конечных групп.

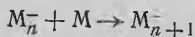
Радикалы инициаторов возбуждают молекулы мономера; в результате возникают радикалы мономеров, присоединяющиеся к радикальной цепи. Следовательно, радикальная полимеризация обязательно включает стадию образования свободных радикалов и последующий рост цепи полимера.

При повышении концентрации инициатора возрастает и число свободных радикалов, образующихся при его распаде, что увеличивает число активных центров и в результате приводит к возрастанию суммарной скорости полимеризации и уменьшению среднего молекулярного веса (рис. 205).

При ионной полимеризации (катионная или анионная), протекающей в присутствии катализаторов, активными промежуточными продуктами полимеризации служат ионы, ионные пары или поляризованные комплексы. Ионная полимеризация осуществляется как по цепному, так и по ступенчатому механизму. При катионной полимеризации конец растущей цепи заряжен положительно:



а при ионной полимеризации — отрицательно:



Заключительная стадия процесса полимеризации — обрыв цепи, который происходит при взаимном насыщении полимерных радикалов, при насыщении свободного радикала, при изомеризации образующейся макромолекулы в устойчивое соединение.

У полимеров, полученных в результате обычных процессов полимеризации, пространственное расположение боковых групп вдоль оси макромолекулы не упорядочено, что является причиной аморфной структуры таких соединений.

Новые комплексные катализаторы, состоящие из металлорганических соединений (например, $Al(C_2H_5)_3$) и хлоридов металлов переменной валентности (например, $TiCl_3$; $TiCl_4$), позволили полу-



Рис. 205. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации инициатора

чить стереорегулярные полимеры со строго линейной структурой и симметричной пространственной ориентацией. Подобные полимеры отличаются повышенной прочностью и плотностью и обладают более высокой температурой плавления. Такие макромолекулы легко ориентируются при вытягивании и при этом прочность полимеров в направлении вытяжки значительно увеличивается.

Стереорегулярные полимеры получают обычно по анионному механизму и процесс осуществляется в условиях как гомогенного, так и гетерогенного катализа. В отличие от цепных реакций для

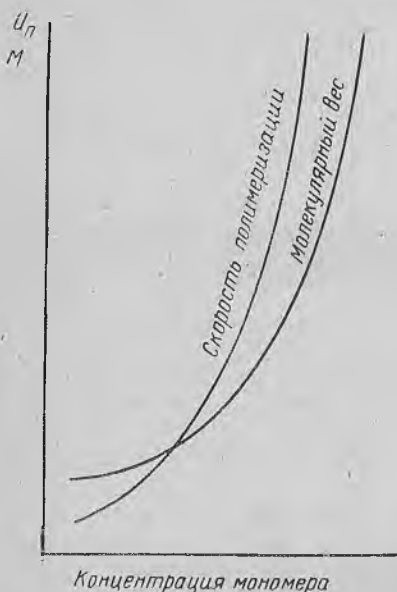


Рис. 206. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера

низкомолекулярных соединений при цепной полимеризации все молекулы, участвующие в последовательных элементарных актах роста цепи, соединяются при помощи химических связей в одну макромолекулу. И длина реакционной цепи и молекулярный вес полимера зависят от соотношения скоростей элементарных реакций процесса цепной полимеризации, т. е. длина цепи и масса будут тем больше, чем выше скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее обрыва.

Повышение температуры увеличивает количество элементарных реакций процесса полимеризации, при этом значительно возрастает скорость образования активных центров. Рост их концентрации приводит к увеличению скорости реакции, роста цепи и особенно быстрому возрастанию скорости обрыва цепи.

В результате уменьшается средний молекулярный вес полимера и средняя степень полимеризации. Кроме того, при повышенных температурах протекают побочные реакции между функциональными группами мономера и полимера и образуются сравнительно низкомолекулярные продукты полимеризации.

Высокое давление значительно ускоряет процесс полимеризации и при этом молекулярный вес полимера не уменьшается. Суммарная скорость полимеризации, проводимой в растворителе, и молекулярный вес полимера увеличиваются при повышении концентрации мономера (рис. 206). Если полимеризация осуществляется в инертном растворителе, не участвующем в реакции, то зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера выражается

уравнением

$$u_n = kM^n, \quad (\text{XVIII}, 14)$$

где $n > 1$.

Таким образом, скорость процесса полимеризации и средний молекулярный вес получаемого полимера зависят от температуры, давления, активности катализатора или инициатора, концентрации инициатора, присутствия различных примесей, характера среды и пр.

Примеси, содержащиеся в исходных продуктах, в зависимости от их характера могут ускорять, замедлять или прекращать полимеризацию. Иногда используют влияние примесей на скорость полимеризации и свойства получаемых полимеров, добавляя к мономерам вещества, замедляющие реакцию, ингибиторы: фенолы, амины, хиноны и другие соединения. Известно применение хлороформа, меркаптанов и других соединений как регуляторов полимеризации, обеспечивающих снижение молекулярного веса полимера.

Многочисленные методы полимеризации можно свести к 4 группам: 1) полимеризация в массе (блочный метод); 2) полимеризация в растворах (лаковый метод); 3) полимеризация в эмульсиях; 4) капельная (бисерная) полимеризация.

По блочному методу мономер в жидкой или газовой фазе вместе с катализатором или инициатором (в отсутствие растворителей) подается в форму (сосуд) и затем при строго регулируемой температуре основная масса мономера превращается в полимер в виде блока, трубок, листов, стержней и гранул. Масса полимера затем подвергается механической обработке. Блочную полимеризацию можно проводить периодически и непрерывным методом. Если в первой стадии процесса при образовании активных центров необходимо мономер подогреть, то затем, когда идет рост цепи, протекающий с выделением тепла, реакционную массу в случае надобности охлаждают.

Так как полимер обладает малой теплопроводностью, в ходе процесса наблюдается неодинаковый отвод тепла из различных точек аппарата, особенно из центра, что приводит к неравномерной полимеризации, т. е. к получению продуктов различной степени полимеризации. По этому методу получают полистирол, полимеры метакриловой кислоты, бутадиеновый каучук и другие полимеры из мономеров, почти не содержащих примесей.

При непрерывной полимеризации никаких блоков не получается и название «блочный» условно применяется к способу, при котором полимеризуется чистый мономер, тогда как в других способах полимеризация происходит в растворе мономера или смеси его со средой.

При полимеризации в растворах подбирают такой растворитель, в котором растворим мономер и образующийся полимер или растворим только мономер и тогда полимер при его получении выпадает в осадок. В первом случае раствором служит готовый лак и этот метод часто применяется в лакокрасочной про-

мышленности. Во втором случае осадок полимера в виде мелкодисперсных частиц отделяется фильтрацией, промывается и высушивается.

При полимеризации в растворителях как мономер, так и катализатор, инициатор и другие добавки растворяют в подобранной жидкости и нагревают раствор в реакторе с мешалкой при энергичном перемешивании. Отвод тепла реакции и регулирование температуры осуществляется при помощи змеевика или водяной рубашки, что намного улучшает тепловой режим процесса по сравнению с блочным методом. В этом случае получают более однородные полимеры, но обычно меньшего молекулярного веса, чем в других методах, так как цепи под действием молекул растворителя быстро обрываются. Метод используется, например, для производства полимеров винилацетилена в метиловом спирте.

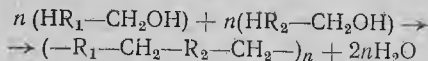
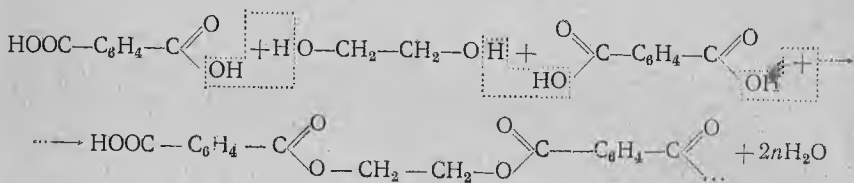
Полимеризация в эмульсиях в настоящее время применяется наиболее широко. В этом случае мономер, водорастворимый инициатор, стабилизатор и другие добавки распределяются при интенсивном перемешивании в воде или водных растворах солей в присутствии эмульгатора, образуя эмульсию. Вода, являющаяся дисперсной средой, должна быть тщательно очищена от примесей, которые могут повлиять на устойчивость эмульсий или на протекание процесса полимеризации. Скорость процесса больше, чем при полимеризации в массе, а образовавшийся полимер имеет более высокий молекулярный вес.

Реакционные смеси, как правило, состоят из большого числа компонентов: жидкого мономера (15—30% от массы всей смеси), воды (60—80%), эмульгатора, инициатора, растворимого в воде, и регуляторов: рН среды, поверхностного натяжения, степени полимеризации и разветвленности полимера. Величина рН среды влияет на скорость полимеризации, а также на качество и выход образующегося полимера. Кроме того, на кинетику процесса и степень полимеризации будущего полимера влияют температура и время процесса, количество инициатора, количество и характер эмульгатора, а также скорость механического перемешивания и другие факторы. Получив полимер с нужными свойствами, добавляют кислоты или другие электролиты для разрушения эмульсии.

К недостаткам процесса относится загрязнение полимера эмульгаторами, которые ухудшают эксплуатационные свойства изделий. Данным способом получают поливинилхлорид, некоторые марки полистирола и многочисленные сополимеры бутадиена, винилацетата, акрилонитрила и т. п.

При капельной полимеризации, называемой еще суспензионной, используются инициаторы, не растворимые в воде, но растворимые в мономере. Получают крупные капли мономера от 0,05 до 0,3 см, тогда как размер частиц эмульсий от 10^{-3} до 10^{-4} см, что намного облегчает отделение и очистку образующегося полимера при сохранении большой скорости процесса.

Полимеризация протекает самостоятельно в каждой капле, являющейся своеобразным «резервуаром» мономера. Образующийся полимер с высоким молекулярным весом осаждается в виде частиц не растворимого в воде твердого вещества.



$$u = \vec{u} - \overleftarrow{u} = k_1(1 - \varphi_7)^2 - k_2\varphi_7, G \quad (\text{XVIII}, 15)$$

где u и $\bar{u}$ — скорости реакции поликонденсации и обратной реакции деструкции; k_1 и k_2 — константы скорости реакции поликонденсации и обратной; φ_τ — количество функциональных групп исходного соединения, вступивших в реакцию поликонденсации за время τ ; но так как общее содержание функциональных групп в исходной смеси принято за единицу, то φ_τ выражается в долях единицы; G — количество низкомолекулярного продукта, образовавшегося за время τ .

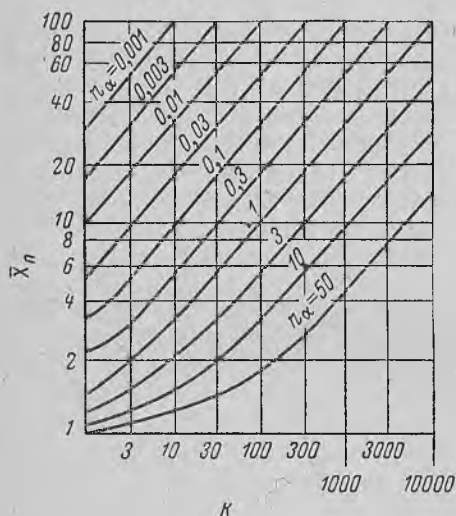


Рис. 207. Зависимость степени поликонденсации от константы равновесия при различном содержании отщепляющегося низкомолекулярного соединения (в логарифмических координатах)

лярного соединения в большой мере определяются количеством низкомолекулярного побочного продукта G в реакционной среде. Зависимость предельной степени поликонденсации x_n от константы равновесия K и концентрации низкомолекулярного соединения в реакционной смеси $C = n_\alpha$ выражается уравнением поликонденсационного равновесия

$$x_n = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (\text{XVIII}, 17)$$

и приведена на рис. 207.

Следовательно, в соответствии с уравнением (XVIII,17) для получения полимера с большим молекулярным весом необходимо возможно более полное удаление низкомолекулярного вещества из зоны реакции. Поэтому если бы в ходе процесса все образующееся побочное вещество сразу бы удалялось из реакционной зоны, степень поликонденсации возрастала бы непрерывно и равномерно.

Как известно из общих закономерностей химико-технологических процессов, константа равновесия обратимых процессов $K = \frac{k_1}{k_2}$. Следовательно, фактическая скорость образования высокомолекулярного соединения в результате процесса поликонденсации может быть выражена уравнением

$$u = k_1 \left[(1 - \varphi_\tau)^2 - \frac{\varphi_\tau G}{K} \right]. \quad (\text{XVIII}, 16)$$

Из уравнения (XVIII,16) видно, что скорость процесса поликонденсации, условия равновесия и выход конечного высокомолеку-

Как известно, для сдвига равновесия в сторону нужных продуктов и подавления обратных реакций часто применяют повышение концентрации одного из реагирующих веществ в исходной смеси. Но при проведении реакции поликонденсации этот метод применить нельзя, так как при избытке одного из компонентов будет нарушено строго определенное соотношение между разноименными функциональными группами.

С возрастанием молекулярного веса основного целевого продукта увеличивается вязкость реакционной среды, уменьшается подвижность образовавшихся макромолекул (и следовательно, уменьшается и число их столкновений) и одновременно затрудняется отвод побочных продуктов. Эти, а также некоторые другие причины (установление равновесия, изменение структуры функциональных групп и т. п.) могут привести к прекращению процесса поликонденсации. Чтобы предотвратить затухание процесса, необходимо повышать температуру реакционной смеси, что снижает вязкость среды и несколько увеличивает скорость диффузии побочных низкомолекулярных соединений к поверхности раздела фаз.

Но при этом следует учитывать, что по достижении определенного предела повышение температуры может вызвать деструкцию исходных веществ или промежуточных соединений, образовавшихся в ходе поликонденсации (даже при соответствующем снижении давления в реакторе), или даже частичное удаление из зоны реакции более летучего непрореагировавшего компонента, а это, в свою очередь, вызовет по принципу Ле-Шателье сдвиг процесса в обратную сторону и уменьшение молекулярного веса получаемых продуктов. Но при достижении равновесия молекулярный вес будет выше при более низкой температуре. Поэтому стараются вначале для достижения высокой скорости процесса проводить поликонденсацию при повышенной температуре, понижая ее затем при приближении к равновесному состоянию для получения продукта с большим молекулярным весом.

В случае применения катализаторов скорость процесса поликонденсации повышается, что способствует ускорению приближения всей системы к состоянию равновесия. Для таких процессов, как получение полиэфиров, константа равновесия примерно равна 4, а при получении феноло-формальдегидных смол $K = 10\,000$. Следовательно, во втором случае равновесное состояние сдвинуто в сторону конечных продуктов и выделяющаяся в качестве побочного продукта вода почти не влияет на кинетику процесса поликонденсации.

Зависимость степени полимеризации n от полноты протекания реакции x и количества функциональных групп N выражается формулой

$$n = \frac{2}{2 - xN}. \quad (\text{XVIII}, 18)$$

На основании того, что на каждом этапе поликонденсации участвуют две функциональные группы, можно сделать вывод: процесс подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, которое, в случае если концентрация каждого типа функциональной группы одна и та же, примет следующий вид:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2 \text{ или } \frac{dC}{C^2} = kd\tau \quad (\text{XVIII}, 19)$$

и после интегрирования

$$\frac{1}{C} = k\tau + \text{const.} \quad (\text{XVIII}, 20)$$

Так как концентрация реагирующих веществ пропорциональна общему числу их молекул N за время τ , уравнение (XVIII,20) примет вид

$$\frac{1}{N} = k'\tau + \text{const.} \quad (\text{XVIII}, 21)$$

Поскольку число молекул N через время τ связано с начальным числом молекул N_0 в реакционной смеси уравнением

$$N_0 = Nn, \quad (\text{XVIII}, 22)$$

то

$$N = \frac{N_0}{n};$$

тогда уравнение (XVIII,21) примет вид

$$\frac{n}{N_0} = k'\tau + \text{const.} \quad (\text{XVIII}, 23)$$

Следовательно, средняя степень полимеризации n пропорциональна времени, что подтверждается и практическими данными (рис. 208). Зависимость константы скорости от температуры процесса поликонденсации подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 209).

Процессы поликонденсации носят ступенчатый характер. Рост цепи происходит постепенно в результате взаимодействия молекул мономеров с образовавшимся полимером. На определенных стадиях производства молекулы имеют линейную или разветвленную структуру и лишь в конечной стадии получения готовых изделий могут протекать реакции, в результате которых образуется трехмерная структура. Основные факторы, влияющие на скорость и направление реакции поликонденсации: строение мономеров, в частности, количество функциональных групп, их свойства и соотношение в реакционной смеси, тип катализатора и его активность, наличие примесей в мономере, а также строгое соблюдение технологического режима реакции (температура, давление, степень перемешивания, продолжительность и т. п.). Примеси в процессе поликонденсации

снижают молекулярный вес, образуют неактивные концевые группы и вызывают разветвление макромолекул.

Процессы поликонденсации проводятся в расплаве, в растворе и на поверхности раздела фаз. В последнем методе гетерогенной поликонденсации наблюдаются высокие константы скоростей реакции.

Различными методами поликонденсации получают полиамиды, полиэферы, полиуретаны, поликарбонаты и некоторые другие классы полимеров.

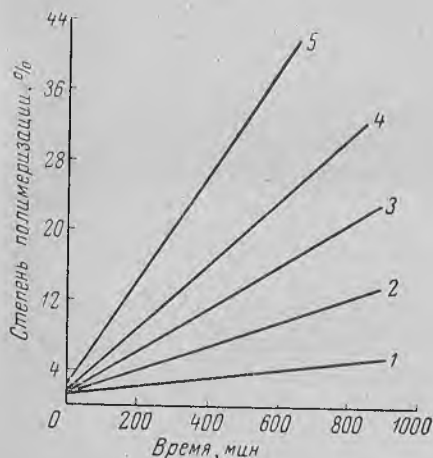


Рис. 208. Зависимость степени полимеризации от времени реакции (кинетика поликонденсации гексаметилендиамин с себаценовой кислотой) при различной температуре:

1 — 145° С; 2 — 160° С; 3 — 167° С; 4 — 175° С; 5 — 185° С

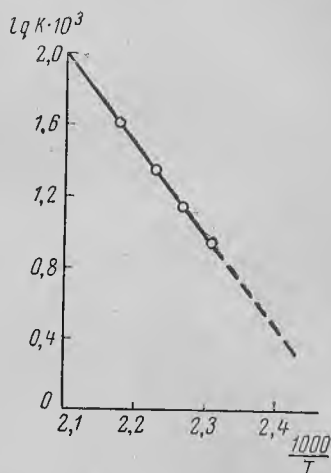


Рис. 209. Зависимость логарифма константы скорости поликонденсации гексаметилендиамин с себаценовой кислотой от обратной величины температуры ($E = 24$ ккал/моль)

Модификацией имеющихся полимеров можно быстрее и экономичнее получить новые полимерные материалы. В промышленности используют следующие методы модификации: 1) изменение химического строения макромолекул полимера (химическая модификация); 2) изменение физической структуры полимера без изменения его молекулярного веса и химического строения (структурная модификация); 3) применение смесей полимера с другими соединениями.

Наиболее часто используется химическая модификация, которая осуществляется введением новых функциональных групп в молекулу полимера, введением новых звеньев в макромолекулу (синтез сополимеров) и получением привитых и блочных сополимеров, а также разветвленных и пространственных полимеров.

Физические и химические свойства полимеров в большой степени определяются характером функциональных групп и их свой-

количество и других органических веществ: гемицеллюлозы, лигнина, смол, жиров, белковых веществ, красителей. На долю минеральных веществ приходится всего 0,3—1,1%.

Анализ элементарного состава древесины показывают, что в среднем органическая часть абсолютно сухой древесины содержит около 50,0% углерода, 6,3% водорода, 43,6% кислорода и 0,1—0,2% азота. В сухой древесине находится от 40 до 60% так называемой α -целлюлозы, т. е. целлюлозы, не растворимой в 17,5—18%-ном водном растворе едкого натра при комнатной температуре.

Целлюлоза представляет собой высокомолекулярный полисахарид с большой и сложной цепной молекулой, насчитывающей тысячи звеньев. Ее молекулы имеют регулярное и строго линейное строение. Молекулярный вес технической целлюлозы колеблется от 50 000 до 150 000 и выше. Целлюлоза придает растительной ткани механическую прочность и эластичность, образуя как бы скелет растения.

Гемицеллюлозы — полисахариды (гексозаны, пентозаны, полиуроновые кислоты), сопровождающие целлюлозу, но отличающиеся от нее меньшей длиной цепи и меньшей химической стойкостью. Гемицеллюлоза легче гидролизуется разбавленными минеральными кислотами и щелочами и переходит в раствор. Гексозаны при этом дают гексозы — сахара, способные бродить и образовывать спирт. Содержание гемицеллюлоз в зависимости от породы сильно различается; так, в хвойных породах ее содержится 17—20%, а в лиственной древесине — 30—35%. Это учитывается при организации технологического процесса.

Лигнин — сложная смесь органических веществ ароматического характера, содержащая большее количество углерода, чем целлюлоза (61—65%), и придающая стенкам клеток твердость и упругость. По сравнению с другими составными частями древесины лигнин наиболее реакционноспособен и легко поддается воздействию горячих щелочей, окислителей и пр. Содержание лигнина колеблется от 17 до 30%.

В полостях растительных клеток древесины содержатся также смолы, камеди, эфирные масла, алкалоиды, дубильные и красящие вещества.

Производство целлюлозы из древесины основано на ее высокой стойкости к некоторым химическим соединениям, которые в то же время в определенных условиях переводят в раствор менее стойкие вещества, сопровождающие целлюлозу: лигнин, гемицеллюлозу и пр.

В зависимости от применяемых соединений методы получения целлюлозы можно разделить на 3 основные группы: кислотные, щелочные и комбинированные. В настоящее время промышленность применяет следующие методы: сульфитный, сульфатный, сульфатный с предварительным кислотным или водным гидролизом

древесины, сульфитно-щелочной, азотно-щелочной и др. Наибольшее распространение получили первые два метода.

Основные стадии производства древесной целлюлозы: 1) подготовка древесины; 2) приготовление варочных растворов; 3) варка древесины и 4) обработка полученной целлюлозы: очистка, сортировка, обезвоживание, прессование, резка на листы и иногда отделка, облагораживание и отбеливание целлюлозы. На качество готовой целлюлозы влияет не только метод производства, но и порода дерева, его возраст, плотность и влажность древесины, наличие в ней гнили, сучков и других пороков и пр.

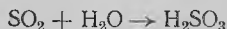
Хотя целлюлозу можно получать из любой породы дерева, но до сих пор преимущественно употребляется древесина малосмолистых пород: ели, пихты, бука, которые можно перерабатывать любым из применяющихся способов варки. Смолистые породы (сосна) перерабатываются больше щелочными методами. Волокна сосновой целлюлозы короче, чем еловой. Древесина лиственных пород содержит большое количество пентозанов и волокна ее очень короткие.

Для получения качественной целлюлозы употребляется отсортированная, однородная и выдержанная в течение определенного времени балансовая древесина (баланс) — отрезки древесных стволов установленных размеров (от 0,75 до 3,2 м) и качества.

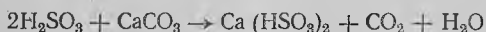
Подготовка древесины заключается в том, что баланс очищается от коры, сучков и гнили и измельчается на рубильных машинах в щепу длиной 15—30 и толщиной до 3 мм.

Для приготовления варочной кислоты в сульфитном методе производства печные газы, полученные в результате обжига колчедана или сжигания серы, очищают от соединений селена, мышьяка, SO_3 , пыли, несгоревшей серы и т. п., присутствие которых нарушает нормальный ход варки целлюлозы и ухудшает ее качество. Особо вредной примесью является селен, который оказывает при варке каталитическое действие на окисление бисульфитных растворов с переходом SO_3^{2-} в SO_4^{2-} . Поэтому количество селена в колчедане должно быть не более 0,012% и в сере — 0,03%.

Очищенный и охлажденный до 30—35° С газ пропускается через высокие башни, заполненные известняком и орошаемые водой. Происходит абсорбция SO_2 и образуется раствор сернистой кислоты:



которая, взаимодействуя с известняком, образует раствор бисульфита кальция:



Башни другого типа орошаются известковым молоком:



Полученную варочную кислоту дополнительно насыщают сернистым ангидридом, находящимся в газах сдувки, которые уда-

ляются в процессе варки. Таким образом, подготовленная варочная кислота содержит избыток сернистой кислоты (от 3 до 6% свободной SO_2 и около 2% SO_2 , связанной в виде бисульфита кальция, магния, натрия или аммония).

Варка целлюлозы производится в больших стальных котлах (рис. 210) емкостью 340 м^3 и больше (высота 12—16 и диаметр цилиндрической части 5—6,5 м). Котлы футеруются слоем кислотоупорного бетона, к которому на специальной замазке прикрепляются кислотоупорные керамические плитки. Общая толщина такой футеровки составляет 170—180 мм. В последние годы стали выпускать биметаллические котлы. Для этого к листам углеродистой стали горячей прокаткой присоединяют тонкий слой кислотоупорной стали, предохраняющий от коррозионного воздействия варочной кислоты.

Котел работает периодически. Весь период варки длится от 6 до 12 ч и состоит из основных операций: 1) наполнение котла щепой и кислотой, 2) варка, 3) спуск из котла газа и щелока, 4) выгрузка котла. После загрузки котла щепой через верхнюю горловину через штуцера в нижней горловине подают варочную кислоту из расчета 0,6—0,7 м^3 на 1 м^3 объема котла. Варочная кислота пропитывает щепу. Одновременно кислота вытесняет воздух, находящийся и в котле и в самой щепе. Затем приступают собственно к варке, нагревая содержимое котла острым паром, поступающим через штуцера в нижней горловине.

Цель варки заключается в возможно полном извлечении всех примесей (лигнин, гемицеллюлоза и пр.) в раствор и сохранении целлюлозы в неповрежденном виде. При температуре 105—110° С происходит уплотнение щепы, ее пропаривание и пропитка варочной кислотой, которая диффундирует в глубь щепы. Сернистый ангидрид и бисульфит, находящиеся в варочной кислоте, взаимодействуют с лигнином, образуя уже при 70° С активную лигносульфоновую кислоту и ее кальциевую, магниевую, натриевую или аммонийную соль. Далее постепенно температура повышается до 135—147° С (давление 5—7 атм). Кальциевая или другие соли лигносульфоновой кислоты переходят в раствор. Одновременно гидролизуются и растворяется значительная часть гемицеллюлоз, в результате чего в щелоке повышается содержание сахаров. Взаимодействие лигнина с сернистой кислотой и бисульфитом — это гетерогенная окислительно-восстановительная реакция, идущая постепенно, в ходе которой SO_3^{2-} окисляется в SO_4^{2-} и восста-

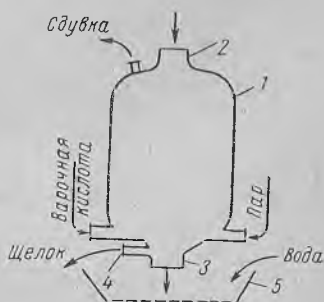


Рис. 210. Схема котла для варки целлюлозы:

1 — корпус котла; 2 — горловина для загрузки щепы; 3 — выдувной трубопровод; 4 — штуцер для выпуска щелока; 5 — щежа

навливается лигнин за счет его внутримолекулярных перегруппировок.

Установлено, что скорость делигнификации пропорциональна избытку SO_2 в варочном растворе и увеличивается примерно в 2 раза с повышением температуры на каждые 10°C . Изменение содержания составных частей древесины и в том числе целлюлозы, ее выход и степень полимеризации в ходе варки показаны на рис. 211.

По количеству лигнина, оставшегося после варки, судят о качестве полученной целлюлозы. Если осталось более 3%, целлюлоза называется жесткой, менее 2% — мягкой.

Продолжительность варки, выход и качество получаемой целлюлозы, удельный расход пара и серы зависят от качества исходного сырья, скорости подъема температуры в котле, давления и состава варочной кислоты. Быстрое нагревание, высокая конечная температура ускоряют процесс варки, но при этом ухудшается качество целлюлозы. Поэтому лучшим способом интенсификации является использование кислоты с повышенными концентрациями SO_2 и бисульфита кальция. Для равномерного нагрева и лучшей пропитки щепы применяют принудительную циркуляцию кислоты в котле во время варки. Варочная кислота засасывается из котла кислотоупорным насосом, проходит через подогреватель и нагнетается снова в котел.

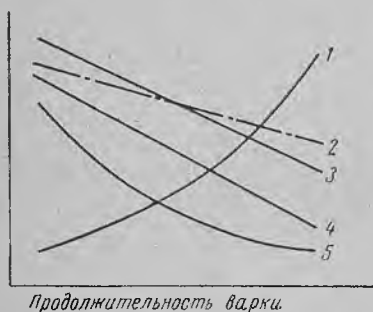


Рис. 211. Изменение состава древесины и степени полимеризации целлюлозы в процессе варки:

1 — целлюлоза; 2 — пентозаны; 3 — лигнин; 4 — степень полимеризации целлюлозы; 5 — выход целлюлозы

В ходе процесса варки производят несколько сдувок образовавшихся газов и паров с последующим улавливанием (абсорбция) неизрасходованного сернистого ангидрида для укрепления варочной кислоты. По окончании варки сдувкой парогазовой смеси снижают давление в котле до 2—4 атм, после чего все содержимое котла за 8—12 мин сливается по выдувному трубопроводу большого диаметра в ссезу. На некоторых заводах масса из котла в ссезу вымывается водой.

Промытую целлюлозу разбавляют водой до концентрации 1—1,2% и перекачивают в очистной цех, где волокно, проходя через решетку фильтра-сучкоуловителя, затем через отстойник-песочницу и, наконец, через сита сортировки, освобождается от сучков, непроварившейся щепы и минеральных загрязнений. Варка целлюлозы идет в котлах периодического действия, но в очистном цехе вся аппаратура непрерывного действия.

Целлюлоза, предназначенная для химической переработки и производства белых бумаг, подвергается отбелке и облагоражи-

ванию. Для отбелки применяют следующие соединения: газообразный хлор, хлорную воду, растворы гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ или натрия NaClO , растворы хлоритов (NaClO_2 и $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), двуокись хлора, перекись водорода и др.

Облагораживание производится обработкой целлюлозы при температуре около 20°C 12%-ным раствором едкого натра или при кипении раствором, содержащим около 1% NaOH . В процессах отбелки и облагораживания в раствор переходит большая часть оставшегося после варки лигнина, золы, гемицеллюлоз, смолистых веществ и продуктов распада целлюлозы и тем самым повышается содержание основного полезного вещества α -целлюлозы до 92—97% и ее однородность. Одновременно целлюлоза приобретает такие важные для химической переработки качества, как набухаемость, повышенную реакционную способность и более равномерную вязкость.

Далее целлюлозу тщательно промывают водой для удаления хлора и кислых продуктов, обезвоживают до содержания влаги 6—12% и формируют в полотно, которое затем разрезают на листы (600×800 мм), идущие на упаковку.

Применение новой технологии получения целлюлозы, т. е. варки на растворимых (аммонийном и натриевом) и полурастворимых (магниево) основаниях, позволяет на 10—15% повысить производительность, увеличить выход целлюлозы и ее прочность. Применение растворимых оснований дает возможность вести варку как в кислой, нейтральной, так и в щелочной средах, в несколько ступеней и из различного сырья получать разнообразные марки целлюлоз.

Сульфатный метод производства, при котором щепаварится в щелочном растворе ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), способствовал расширению сырьевой базы промышленности, так как данным методом можно перерабатывать любую древесину и в том числе отходы лесопиления и деревообработки. Хорошо разработанная система регенерации щелока с последующим возвращением его в производство позволила свести до минимума сброс загрязненных вод, который сравнительно велик в производстве сульфитной целлюлозы.

В настоящее время все шире применяется непрерывная варка. Применяемые для этой цели аппараты в виде котла или труб с непрерывной загрузкой исходного сырья и выгрузкой готовой целлюлозы рассчитаны на выпуск 300—400 т целлюлозы в сутки. Варочные аппараты в зависимости от продолжительности пребывания сырья могут быть подразделены на две группы: аппараты, в которых сырье находится до 4 ч, и аппараты для скоростной варки (до 1 ч). На рис. 212 представлен многотрубный аппарат «Пандия», имеющий от двух до восьми труб длиной 6—10 м каждая и диаметром от 300 до 1200 мм. Внутри каждой трубы вращается шнек, служащий для перемещения сырья к выходу из трубы.

Щелок и пар, обеспечивающие варку, подаются через сопла, расположенные на верхней части первой и второй варочных труб. Условия варки: давление до 12 атм и температура 170—190° С.

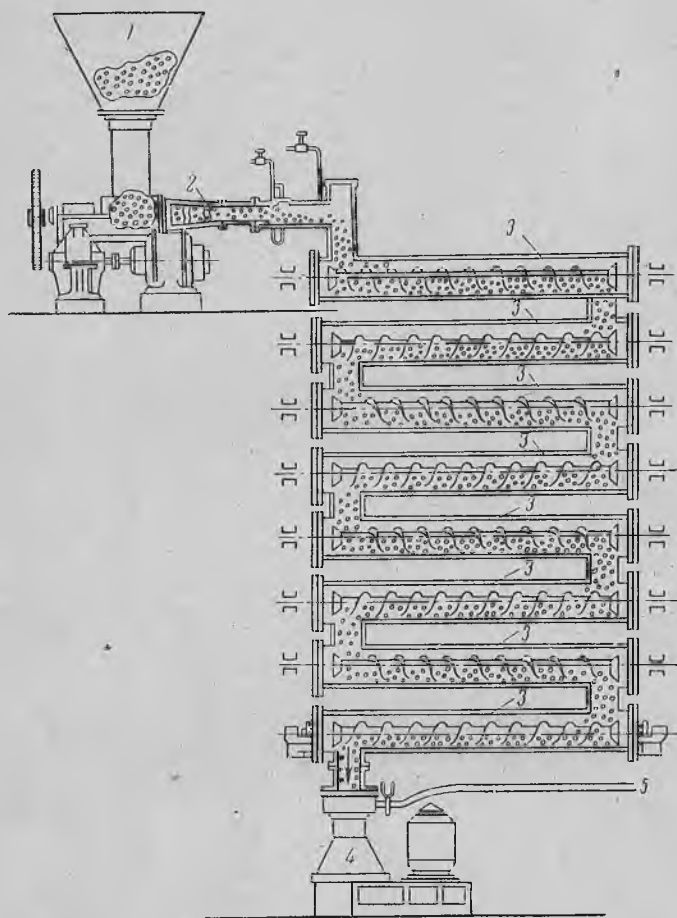


Рис. 212. Трубчатый варочный аппарат типа «Пандия»:

1 — бункер; 2 — шнековый питатель; 3 — варочные трубы со шнеками; 4 — разгрузочный механизм; 5 — выдувная труба

Сравнительная характеристика различных видов технической целлюлозы приведена в табл. 28.

Все шире развивается производство древесной массы, успешно используемой в производстве бумаги и картона различных марок. В СССР выпускается около 350 видов и марок бумаги и примерно 200 видов картона. Обычная древесная масса получается механи-

ческим истиранием древесины на цилиндрических камнях с шероховатой поверхностью, — дефибрерах, в присутствии воды.

Таблица 28

Характеристика различных видов технической целлюлозы

Целлюлоза	Содержание, %					Степень полимеризации, %
	угле- воды	α -целлю- лоза	лигнин	смолистые вещества	зола	
Для производства:						
бумаги	97,4	89,0	2,0	0,4	0,2	950—1450
целлофана	99,5	91,0	0,1	0,3	0,1	600—800
искусственного шелка	99,8	95,0	0,02	0,1	0,08	600—700
кордной ткани . . .	99,9	96,0	0,01	0,06	0,03	800—1400

Химическую древесную массу получают или из балансов, пропитанных химикатами с истиранием их на дефибрерах, или из пропитанной щепы с измельчением ее на рафинерах различного устройства. Выход массы составляет около 85%. Прочность ее в 2—3 раза выше прочности обычной древесной массы.

Расходные коэффициенты на 1 т волокнистого материала приведены в табл. 29.

Таблица 29

Расходные коэффициенты на 1 т волокнистого материала

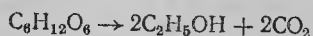
Волокнистый материал	Расходные коэффициенты на 1 т материала			
	баланс чисто окоренный в плотных м ²	электроэнер- гия, кат-ч	пар (7 атм), м	вода свежая, м ³
Древесная масса	2,45—2,5	1225—1385	—	10
Химическая масса	2,5—3	650	0,6	20
Сульфитная целлюлоза . .	4,5—6,1	450	0,95—1,1	150—180
Сульфатная целлюлоза . .	3,7—5,5	255—285	1,9—2,3	120—160

Производство целлюлозы целесообразно комбинировать с электрохимическим получением хлора и едкого натра.

Большое значение имеет использование газов и щелоков сульфитного способа производства. Из газообразных веществ отбирают смесь цимола и терпеновых углеводов и получают сульфитное масло. Затем варочной кислотой из газов абсорбируется SO₂. Отделяющийся от целлюлозы после варки сульфитный щелок в количестве 10—12 т на 1 т целлюлозы содержит свыше половины органического вещества исходной древесины: лигносульфоновые кислоты различной степени сульфирования и полимеризации, сахара —

продукты гидролиза гемицеллюлоз, муравьиную и уксусную кислоты, цимол, фурфурол и пр.

Около 65% сахаров (гексозы), находящихся в щелоке после нейтрализации его, используется для получения этилового спирта сбраживанием в присутствии дрожжей:



Полученный при этом слабый раствор называют бражкой, из которой можно выделить 80—90 л спирта на каждую тонну целлюлозы. В оставшейся после отгонки спирта барде содержатся несбраживающиеся пентозные сахара, из которых могут быть получены кормовые дрожжи. Барда после упаривания до 50% концентрации используется для выработки литейных крепителей. Бардяные концентраты применяются также в нефтяной промышленности, в производстве пластифицированного цемента, безобжигового кирпича, для агломерации и флотации руд, при изготовлении наждачных кругов, противопожарных красок, моющих средств, брикетов, электродов, изоляционного картона и т. п.

Лигносульфоновая часть щелока служит для получения дубильных экстрактов, ванилина. Сухой остаток сульфитного щелока используется как топливо. Существующие методы не обеспечивают полной утилизации щелоков, получаемых при варке целлюлозы. Большие количества таких щелоков приходится спускать в водоемы. При этом необходимо обезвреживать их, так как они вредно действуют на растительные и животные организмы.

Основными потребителями целлюлозы являются бумажные и картонные производства, промышленность искусственного волокна, пластмасс, лаков кожаменителей, киноплёнок, заводы бездымного пороха и т. п.

Для получения бумаги размешанное в воде волокно и другие составные части в соответствии с заданной рецептурой выливают на движущуюся бесконечную сетку бумажной машины. При этом вода уходит сквозь сетку, волокна переплетаются во всех направлениях и образуется бумажная лента, которая отжимается от воды и высушивается.

Чтобы получить равномерное сплетение волокон, их предварительно размалывают. Вышие сорта бумаги изготавливаются из чистой беленой целлюлозы, тогда как в состав газетной бумаги входит 25% небеленой целлюлозы и 75% древесной массы.

Целлюлоза, не обладая пластичностью, не может быть связующим и для производства пластических масс получают эфиры целлюлозы, которые в определенных условиях уже имеют пластичность.

При взаимодействии целлюлозы с кислотами образуются сложные эфиры: азотнокислый, уксуснокислый и другие, но целлюлоза, как и любой другой спирт, может дать и простые эфиры: этилцеллюлозу, бензилцеллюлозу и др.

4. ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Волокнами называются тела, длина которых во много раз превышает их очень малые размеры поперечного сечения, обычно измеряемого микронами. Волокнистые материалы, т. е. вещества, состоящие из волокон, имеют широкое распространение. Это разнообразные текстильные изделия, мех, кожа, бумага и пр.

Почти до начала 20 в. для изготовления волокна и тканей на его основе использовались только природные волокнистые материалы: хлопок, шерсть, лен, натуральный шелк, конопля, джут и пр., однако они недостаточно удовлетворяли предъявляемым требованиям как в отношении количества, так и качества материалов. Поэтому и были созданы методы изготовления искусственного и синтетического волокна.

Впервые получение искусственного волокна было осуществлено продавливанием через узкие отверстия раствора азотнокислого эфира целлюлозы в спирто-ацетоновой смеси. В настоящее время уже известно свыше 500 различных видов химических волокон, из которых освоено и выпускается промышленностью более 40.

По своему происхождению все волокна могут быть подразделены на природные и химические. Химические в свою очередь делятся на искусственные, изготавливаемые из высокомолекулярных соединений, находящихся в природе в готовом виде (целлюлоза, казеин и др.) и синтетические волокна, получаемые из высокополимеров, предварительно синтезируемых из мономеров.

Применение химических волокон растет с каждым годом. Этому способствует высокая экономическая эффективность их получения и применения, полная независимость производства от климатических и почвенных условий, практическая неисчерпаемость сырьевых ресурсов и возможность выпуска волокон с новыми, невиданными ранее свойствами. Так, затраты в человеко-днях на производство одной тонны волокна составляют для шерсти (мытой) 400, для хлопка — 238, а для вискозного штапеля — всего 50.

Если свойства природных волокон изменяются в узких пределах, то химические волокна могут обладать комплексом заранее заданных свойств в зависимости от их будущего назначения. Из химических волокон вырабатываются товары широкого потребления: ткани, трикотаж, меховые изделия, одежда, обувь, обивка, спорт-инвентарь, драпировки, щетки, бортовая ткань, галантерея, заменители кожи, а также технические изделия, корд, фильтровальные ткани, обивка для машин, рыболовные снасти, не гниющие в воде, канаты, парусина, парашюты, аэростаты, скафандры, искусственная щетина, электроизоляция, приводные ремни, брезенты высокой прочности, пожарные рукава, шланги, транспортные ленты, хирургические нити, различная спецодежда и т. п. Химические волокна используются для герметизации и уплотнения аппаратов, работающих в агрессивных условиях.

В производстве различных типов химических волокон как из природных полимеров, так из смол имеется много общего, хотя каждый метод одновременно обладает своими характерными особенностями.

Принципиальная схема производства химических волокон независимо от исходного сырья делится на четыре стадии.

1. Получение исходного материала (полупродукта). В том случае, если сырьем являются природные высокомолекулярные соединения, то их предварительно необходимо очистить от примесей. Для синтетических волокон это синтез полимеров — получение смолы.

При всем разнообразии исходных полимерных материалов к ним предъявляются следующие общие требования, обеспечивающие возможность формования волокна и достаточную прочность его: 1) линейное строение молекул, позволяющее растворять или плавить исходный материал для формования волокна и ориентировать молекулы в волокне; 2) ограниченный молекулярный вес (обычно от 15 000 до 100 000), так как при малой величине молекулы не достигается прочность волокна, а при слишком большой возникают трудности при формовании волокна из-за малой подвижности молекул; 3) полимер должен быть чистым, так как примеси, как правило, сильно понижают прочность волокна.

2. Приготовление прядильной массы. Не все природные и синтезируемые высокополимеры могут служить основой для производства волокна. Получение вязких концентрированных растворов (7—25%-ных) высокополимеров в доступных растворителях (щелочь, ацетон, спирт и пр.) или перевод смолы в расплавленное состояние — обязательное условие для осуществления процесса прядения или правильнее сказать формования химических волокон. Только в растворе или в расплавленном состоянии могут быть созданы условия, позволяющие снизить энергию взаимодействия макромолекул и после преодоления межмолекулярных связей ориентировать молекулы вдоль оси будущего волокна. Так, целлюлоза при помощи химических реагентов переводится в растворимое состояние. Некоторые смолы растворяются в ацетоне или расплавляются при повышенной температуре. Раствор или расплав тщательно очищаются от примесей и нерастворимых частиц, для чего проводят две-четыре фильтрации и освобождаются от пузырьков воздуха. На этой стадии производства добавляют красители и другие соединения, придающие волокну окраску, матовость и т. п.

3. Формование волокна является самой ответственной операцией и заключается в том, что прядильная масса подается в фильеру (нитеобразователь), имеющую большое число мельчайших отверстий в доннышке в зависимости от метода формования, обычно от 100 до 6000 и выше.

В последние годы в фильерах часто делаются отверстия не круглые, а в виде звезды, треугольника и т. п. При этом получаются

профилированные волокна, имеющие повышенную сцепляемость между собой. Изделия из таких волокон отличаются высокой носкостью. Выдавленные через отверстия фильеры тонкие струйки раствора попадают в осадительную ванну, где в результате химических реакций происходит осаждение или выпадение полимера из раствора, т. е. идет отверждение струек и из каждой струйки образуется элементарное волокно. Это способ мокрого прядения из раствора, по которому получается вискозное и медноаммиачное волокно. Если затвердевание идет в токе теплого воздуха, который испаряет легко кипящий растворитель, возвращаемый затем обратно в производство, то такой способ называется сухим прядением из раствора. Таким образом вырабатываются ацетатное волокно и некоторые типы синтетических волокон. Но затвердевание может идти и в токе холодного воздуха — способ сухого прядения из расплава (капрон, анид). Таким образом, способ отверждения зависит от типа прядильной массы.

Пучки тонких волокон, образованных из струек, через ряд направляющих приспособлений непрерывно отводятся в приемное устройство и затем вытягиваются (формование идет под натяжением) наматывающими приспособлениями: бобина, ролик, центрифуга. В ходе формования линейные макромолекулы ориентируются вдоль оси волокна (рис. 213). Изменяя условия формования и вытяжки, меняют и свойства получаемого волокна, так как вытяжка влияет на структуру и прочность волокна.

Химические волокна независимо от метода производства могут быть полученными или в виде непрерывных нитей шелка или в виде штапельного волокна (короткие отрезки 30—150 мм). Шелк используется непосредственно для изготовления изделий на ткацких или трикотажных фабриках, а штапельное волокно может перерабатываться на пряжу как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами.

4. Отделка заключается в придании волокну различных свойств, необходимых для дальнейшей переработки. Для этого волокна очищают тщательной промывкой от всяких примесей, полученных во время формования или в результате предшествовавших химических процессов. Кроме того, волокно отбеливается, в некоторых случаях окрашивается и ему сообщается обработкой мыльным или жиросодержащим раствором бо́льшая скользкость, что улучшает его способность перерабатываться на текстильных предприятиях. После сушки шелк подвергают кручению и наматывают на шпули и катушки, а штапель пакуется в кипы.

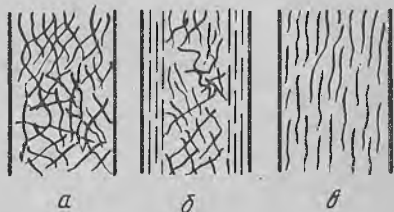
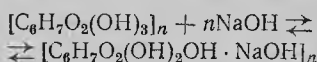


Рис. 213. Ориентация линейных макромолекул при формировании волокна:

а — беспорядочное расположение молекул; б — частично ориентированное; в — ориентированное

Вискозный метод производства искусственного волокна из целлюлозы является наиболее широко применяемым способом. Выпуск вискозных волокон в виде шелка, корда и штапеля составляет примерно 76% всех химических волокон.

Для подготовки прядильного раствора целлюлоза с влажностью 5—6% в виде листов размером обычно 600×800 мм обрабатывается 18—20%-ным раствором едкого натра (процесс мерсеризации). При этом целлюлоза, впитывая раствор едкого натра, сильно набухает. Из нее вымывается большая часть оставшейся гемицеллюлозы, частично разрушаются межмолекулярные связи и в результате образуется новое химическое соединение — щелочная целлюлоза:



Реакция между целлюлозой и концентрированным раствором едкого натра является обратимой. Изменения, происходящие в целлюлозе в течение мерсеризации, показаны на рис. 214. В зависимости от применяемой аппаратуры и формы целлюлозы (листы или рыхлая масса) процесс осуществляется при 20—50° С в течение 10—60 мин. Затем щелочная целлюлоза отжимается от избытка едкого натра, который направляется

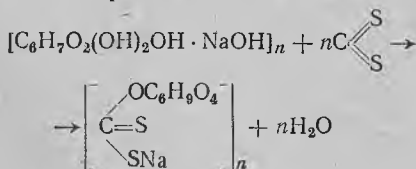


Рис. 214. Влияние продолжительности мерсеризации на свойства щелочной целлюлозы:

1 — количество удаляемых гемицеллюлоз; 2 — степень полимеризации целлюлозы; 3 — содержание карбоксильных групп

на регенерацию, где фильтруется, укрепляется, отстаивается, после чего вновь возвращается на мерсеризацию.

Далее щелочная целлюлоза измельчается и выдерживается в определенных условиях (20—22° С). В этом процессе, называемом предварительным созреванием, в результате окисления в щелочной среде кислородом воздуха снижается степень полимеризации целлюлозы, что позволяет в широких пределах регулировать вязкость получаемого затем прядильного раствора. После этого деструктурированная щелочная целлюлоза обрабатывается сероуглеродом (ксантогенирование целлюлозы). В результате реакции получается оранжево-желтый ксантогенат целлюлозы, который в отличие от исходной целлюлозы хорошо растворяется в 4—7%-ном растворе едкого натра. Образующийся вязкий раствор называется вискозой. Реакция ксантогенирования протекает по схеме



Состав и свойства получаемого ксантогената целлюлозы в большой степени зависят от продолжительности (рис. 215) и температуры процесса, а также количества введенного сероуглерода.

Все перечисленные операции проводятся последовательно в четырех-пяти отдельных аппаратах (ванна-пресс, измельчитель, барат, растворитель) или осуществляются до окончательного растворения в одном вискозном аппарате. Схема производства вискозного волокна представлена на рис. 216.

Вискозный аппарат емкостью 22 м³ (длина 7,5, высота 4 м) состоит из стального корпуса с водяной рубашкой для охлаждения. Внутри аппарата расположены два Z-образных била, вращающихся со скоростью 900—1000 об/мин. Они предназначены для измельчения щелочной целлюлозы и перемешивания массы во время предсозревания, ксантогенирования и в первый период растворения. Аппарат снабжен устройством, которое обеспечивает автоматическую регулировку и регистрацию заданного режима процесса.

Свежеприготовленный прядильный раствор непригоден для немедленного формования волокна. Для получения так называемой созревшей вискозы раствор ксантогената очищают от различных механических примесей на рамных фильтрпрессах (см. рис. 216) и выдерживают определенное время (24—60 ч процесс созревания вискозы) при установленной постоянной температуре (14—17° С).

Во время созревания происходит изменение химических и коллоидных свойств вискозы, уменьшается стабильность и увеличивается способность к коагуляции. В результате частичного омыления ксантогената понижается степень этерификации целлюлозы. Пузырьки воздуха, попавшие в раствор, медленно выделяются из него: происходит обезвоздушивание. Обычно вискоза содержит целлюлозы 6—9%, едкого натра 6—7,5%, серы 2,2—2,3% и воды 80—83%.

После фильтрации и обезвоздушивания подготовленный прозрачный желтоватый раствор ксантогената подается сжатым воздухом или при помощи зубчатого насоса в прядильный цех на процесс формования (прядения волокна). Схема прядения показана на рис. 217.

Маленький зубчатый насос, забирая определенное количество вискозы, продавливает ее через фильтр. Затем вискоза подводится по стеклянной трубке к фильере, погруженной в так называемую



Продолжительность ксантогенирования

Рис. 215. Влияние продолжительности ксантогенирования на состав и свойства ксантогената:

1 — степень этерификации; 2 — количество тиокарбонатов; 3 — молекулярный вес регенерированной целлюлозы; 4 — вязкость вискозы; 5 — количество свободного едкого натра

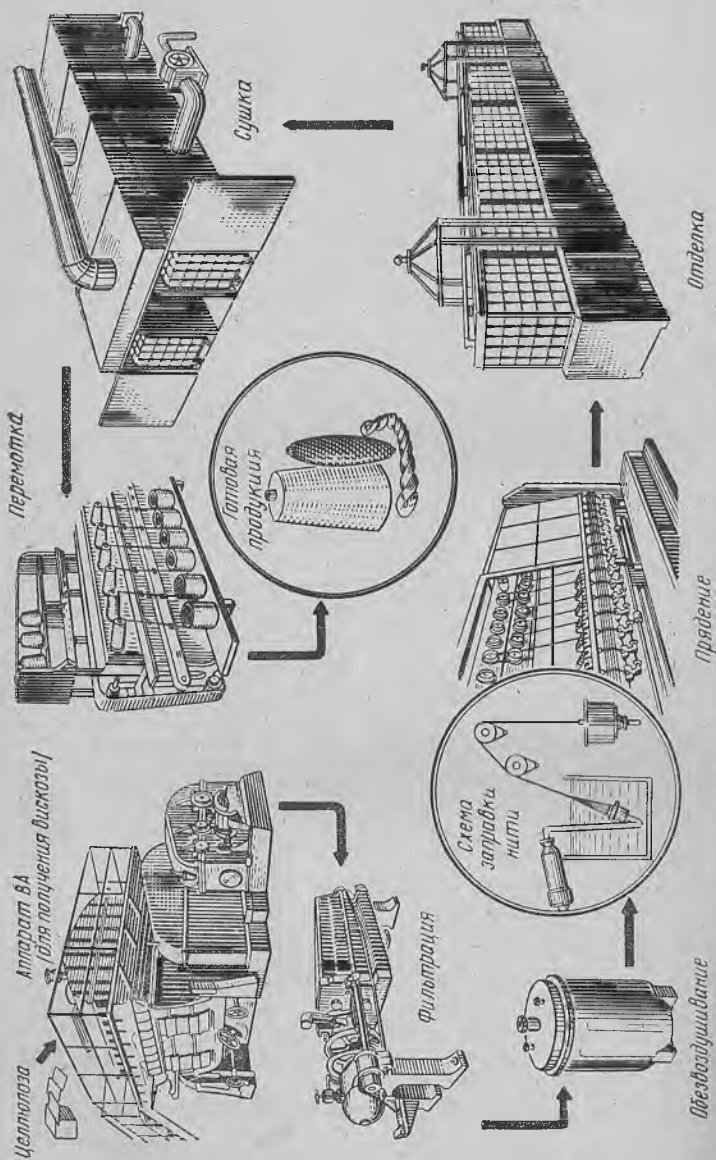
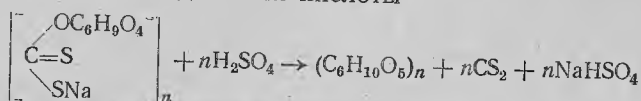


Рис. 216. Схема производства вискозного волокна

осадительную ванну, содержащую водный раствор серной кислоты 80—150 г/л и сернокислых солей: Na_2SO_4 160—320 г/л и ZnSO_4 10—100 г/л с температурой 45—50° С. Скорость прядения 75—100 м/мин.

В ванне идут следующие реакции: 1) коагуляция вискозы под действием электролитов ванны; 2) разложение ксантогената целлюлозы в результате воздействия кислоты



и 3) разложение различных сернистых примесей, находящихся в вискозе, с выделением H_2S и CS_2 .

Раствор непрерывно вытекает на регенерацию и затем снова подается в осадительную ванну. Волокна, состоящие из регенерированной целлюлозы, подвергаются натяжению и укладываются. Существует два метода (см. рис. 217) укладки: центрифугальный и бобинный. По первому способу волокна подхватываются прядильным диском и через направляющую воронку поступают в кружку центрифуги, посаженную на электроверетене и вращающуюся со скоростью 6000—10 000 об/мин. При наматывании нить одновременно получает и некоторую крутку (см. рис. 217).

При бобинном методе (рис. 217, а) подача прядильного раствора, формование и вытяжка волокна идут так же, как и при центрифугальном, после вытяжных механизмов нить наматывается на вращающуюся бобину и затем такую нить необходимо подвергать кручению на специальном крутильном оборудовании.

В отделении отделки (см. рис. 216) полученное волокно промывается умягченной водой для удаления кислоты, сульфатов и растворимых солей. Дальнейшая отделка волокна состоит из следующих операций: обработка слабым раствором щелочи для удаления серы (десульфурация), затем — слабым раствором кислоты (кисловка)

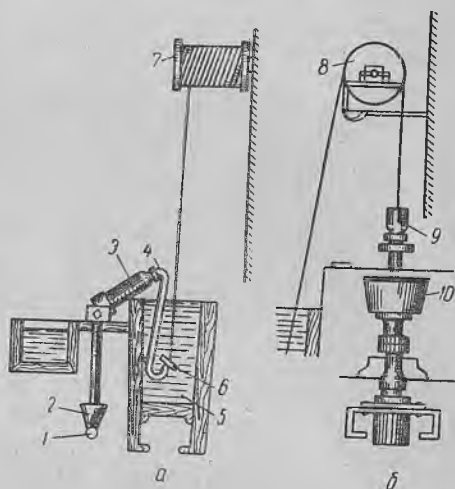


Рис. 217. Схема формования:

а — бобинный способ прядения; б — центрифугальный; 1 — трубопровод для раствора вискозы; 2 — прядильный насос; 3 — фильтр свечного типа; 4 — стеклянная трубка; 5 — ванна; 6 — фильера; 7 — воронка; 8 — прядильный диск; 9 — воронка; 10 — центрифуга

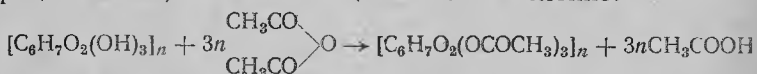
для удаления труднорастворимых солей; отбелка волокна для удаления железа и других окрашенных примесей.

Далее волокно замасливается, что придает ему необходимую мягкость, эластичность, скользкость и улучшает способность шелка перерабатываться в готовые изделия. После сушки волокно перематывают, сортируют, упаковывают и направляют потребителю.

Широкому распространению производства вискозного волокна способствует доступность и дешевизна сырья. Вискозное волокно устойчиво к действию органических растворителей, выдерживает длительное воздействие температуры 100—120° С. Напряжение при разрыве колеблется от 20 (обычное волокно) до 54 кг/мм² (для высокопрочного волокна). Из недостатков следует отметить слабую стойкость волокна по отношению к щелочам и значительную потерю прочности в мокром состоянии (до 40—50 %).

Из вискозы кроме шелка и штапеля получают целлофан, корд, укупорку для бутылок, искусственный волос и каракуль.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты или метиленхлорида и в качестве катализатора серной или хлорной кислоты образуется уксуснокислый эфир целлюлозы, а из него ацетатное волокно:



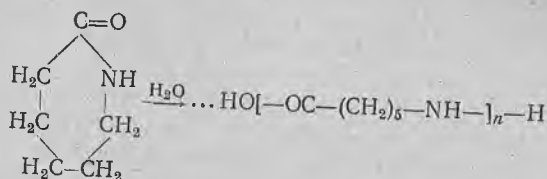
После частичного омыления ацетилцеллюлоза растворяется в смеси ацетона и спирта (85 : 15) в вертикальных растворителях с планерными мешалками. После фильтрации и обезвоздушивания полученный прядильный раствор направляется на формование волокна по сухому методу. Он заключается в том, что нагретый прядильный раствор продавливается через фильеры в виде тонких струек, падающих вертикально вниз в шахты прядильной машины, в которые противотоком подается чистый воздух, нагретый до 55—70° С, что обеспечивает испарение растворителя. Струйки раствора, затвердевая, превращаются в тонкие и гибкие волокна, которые внизу соединяются в общую нить, направляемую затем на отделку.

Полиамидное волокно капрон получается из смолы капрон, исходным сырьем для которой является лактам ε-аминокапроновой кислоты — капролактам. Последний вырабатывается в виде белого порошка из фенола, бензола или циклогексана.

Капролактам расплавляют и растворяют. В растворитель добавляется 5—10 вес. % от массы лактама дистиллированной воды, играющей роль активатора реакции полимеризации. По окончании растворения вводят около 1% уксусной кислоты в качестве стабилизатора, регулирующего молекулярный вес полимера. Затем раствор фильтруется и подается на полимеризацию в стальной

автоклав. Процесс полимеризации осуществляется в атмосфере чистого азота при 250°C , 15 атм в течение $10\text{--}11\text{ ч}$.

При высокой температуре вода раскрывает кольцо капролактама с образованием сперва ϵ -аминокапроновой кислоты, а затем поликапролактама (капрон):



В процессе полимеризации жидкая масса постепенно густеет. Готовую смолу (высокомолекулярное соединение) выдавливают при помощи азота ($3\text{--}4\text{ атм}$) через выпускное отверстие в желоб с холодной водой ($10\text{--}12^{\circ}\text{C}$). Здесь полимер быстро застывает в виде твердой и упругой ленты белого цвета (с желтоватым оттенком).

Процесс полимеризации капролактама может осуществляться и непрерывно. Полученную ленту дробят на рубильных машинах в крошку ($7\text{--}8\text{ мм}$). Затем экстрагируют горячей умягченной водой ($95\text{--}98^{\circ}\text{C}$) непрореагировавший мономер и другие низкомолекулярные соединения. После отжима и сушки крошка расплавляется при $260\text{--}270^{\circ}\text{C}$ и при помощи дозирующего насосика определенными порциями под давлением приблизительно 60 атм подается через фильтр в фильеру.

Струйки расплава из фильеры попадают в высокую шахту, где они обдуваются холодным воздухом, застывают и образовавшиеся волокна наматываются на бобину. Полученное волокно подвергают вытяжке, крутке, промывке, сушке, перемотке с одновременным замасливанием. Скорость прядения капрона и других синтетических волокон до 1500 м/мин , т. е. много выше, чем вискозного.

5. ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

К пластмассам относят обширную группу материалов, главной составной частью которых являются природные или синтетические высокомолекулярные соединения, способные при повышенной температуре и давлении переходить в пластическое состояние, формоваться под воздействием внешних сил и затем после охлаждения или отверждения устойчиво сохранять приданную форму.

Высокомолекулярное соединение — важнейшая составная часть, скрепляющая все компоненты в одно монолитное целое и придающая смеси (композиции) пластичность, способность формоваться а также электроизоляционные, антикоррозионные и другие важнейшие свойства. Для этого используются,

кроме синтетических полимеров, эфиры целлюлозы, белковые вещества, асфальты и пеки.

По составу пластмассы можно разделить на ненаполненные, представляющие собой чистые или с очень незначительными добавками полимеры, и наполненные пластики — смеси, содержащие наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы, отвердители и другие добавки, равномерно распределенные в связующем — смоле.

Наполнители — твердые вещества, которые вводятся для придания или усиления в пластической массе определенных физических свойств: прочности, теплостойкости, а также снижения усадки во время отверждения. Одновременно наполнитель увеличивает негорючесть изделий, часто водостойкость; улучшает внешний вид и повышает диэлектрические свойства. В качестве наполнителей применяются органические и минеральные соединения. Они могут быть в виде порошков (древесная, слюдяная и кварцевая мука, сажа, графит, сульфат бария, кизельгур, каолин, тальк), волокнистых материалов (хлопок, асбестовое волокно, текстильные очесы, стеклянное волокно) и в виде полотна (бумага, хлопчатобумажные и стеклянные ткани, слюда, древесный шпон). В табл. 30 приведена классификация пластмасс в зависимости от наполнителя.

Таблица 30

Классификация пластмасс в зависимости от наполнителя

Вид наполнителя	Наполнитель	Пластмасса
Без наполнителя		Полиэтилен, полипропилен, винипласт, полистирол, органическое стекло, фторопласт, поливинилбутираль (бута-вар), полиамиды, полиформальдегид, поликарбонат, неолейкорит
Газовоздушный		Пено-, поро- и сотопласты: мипора, пенополистирол, пенофенопласт, пенополиуретан (поролон) и др.
Порошкообразный	Древесная мука, тальк, молотый кварц, графит, барит, окись алюминия и др.	Фенопласты: монолиты, фенолиты; декорозиты: аминопласты
Волокнистый	Целлюлоза, асбестовое и стеклянное волокно, текстильные очесы, древесная, стеклянная и другая крошка	Волокниты, прессматериалы: асборезолы, стекловолокниты, фаолит
Листовой	Листы бумаги, ткани (бязь, шифон), ткань стеклянная, ткань асбестовая, древесный шпон	Бумалит (гетинакс), текстолит, стеклопластики, асботекстолиты, древеснослоистые пластики

Пластификаторы — малолетучие, большей частью жидкие вещества, повышающие пластичность композиции при повышенной температуре и придающие отформованному изделию морозостойкость, большую эластичность и упругость. При увеличении содержания пластификатора прочность полимера на растяжение и сжатие уменьшается, но зато резко увеличивается прочность на удар и способность к удлинению. Наиболее распространенными пластификаторами являются касторовое масло, дибутилфталат, трикрезилфосфат и другие сравнительно доступные органические соединения. В состав пластмасс вводят или один или смесь пластификаторов.

Красители применяются для придания изделию желаемой окраски. Они должны не только хорошо совмещаться с пластмассой, но и выдерживать без изменений воздействие температуры, воды и, следовательно, сохранять свой цвет не только в процессе формования, но и в условиях последующей эксплуатации полученного изделия.

Отвердители, например, гексаметилентетрамин (уротропин) и другие, вызывают переход некоторых пластмасс (фенолформальдегидные, эпоксидные, ненасыщенные полиэфирные) в неплавкое состояние вследствие образования полимеров трехмерной структуры.

В пластмассы часто вводятся в небольших количествах и другие добавки: ускорители, обеспечивающие отверждение с нужной скоростью при более низкой температуре; стабилизаторы, способствующие длительному сохранению пластмассой своих первоначальных свойств; смазки, облегчающие прессование; порообразователи — для получения пено- и поропластов; светящиеся составы, антисептики — против разрушающего воздействия плесени и пр.

Пластические массы используются как конструкционные материалы при изготовлении разнообразных узлов и деталей всевозможных машин, аппаратов, приборов и других технических устройств, в том числе и таких, которые предназначены для работы в условиях продолжительного коррозионного воздействия.

Плотность пластмасс колеблется от 0,01 (пено- и поропласты) до 2,2 г/см³. Большинство пластмасс легче металлов в 4—6 раз. Стойкие к морской воде пено- и поропласты (пористые материалы, состоящие из замкнутых ячеек, наполненных азотом или воздухом и не впитывающих влагу) даже при продолжительном пребывании в воде практически сохраняют свою грузоподъемность.

Ценным свойством пластмасс является их значительная механическая прочность, не уступающая для некоторых видов даже черным металлам. Некоторые пластмассы обладают низким коэффициентом трения, а другие, наоборот, известны как фрикционные материалы. Пластмассы отличаются высокими диэлектрическими свойствами и малой теплопроводностью в 100—500 раз меньшей, чем у металлов. Многие пластмассы негорючи, некоторые из них обладают высокой оптической и радиопрозрачностью. Большим преимуществом пласт-

масс является их высокая стойкость к атмосферным воздействиям, устойчивость в различных агрессивных средах и способность к формированию в изделия сложной конфигурации наиболее производительными методами.

В то же время пластмассы обладают и рядом недостатков, из которых в первую очередь следует отметить более низкую по сравнению с металлами термостойкость. Большинство пластмасс могут работать при температуре не выше 150°C . На рис. 218 показаны температуры, при которых вследствие размягчения пластмассы начинают деформироваться. Кроме того, пластмассы подвергаются

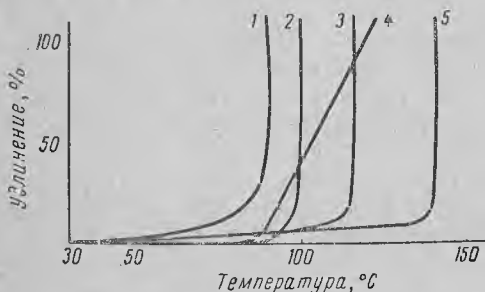


Рис. 218. Зависимость прочности различных высокомолекулярных соединений от температуры:

1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиэтилен низкого давления; 4 — поливинилхлорид; 5 — полипропилен

меров этилена и его различных производных, полимеров винилового спирта и их производных, полимеров эфиров этиленкарбоновых кислот и др.

2. Пластические массы на основе высокомолекулярных соединений, получаемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией: феноло-альдегидных смол (фенопласты), амидо- и аминок-формальдегидных смол (аминопласты), кремнийорганических полимеров, полиэфиров и др.

3. Пластические массы, содержащие природные химически модифицированные полимеры; простые и сложные эфиры целлюлозы (целлулоид, целлон, этролы, белковые вещества например, галалит) и др.

4. Пластические массы на основе природных и нефтяных асфальтов, а также смол, получаемых деструкцией различных органических веществ.

Возможно получение пластмасс и смешанного характера, т. е. содержащих смолы различных классов, что позволяет выпускать материалы с еще большим разнообразием свойств.

Сорта пластмасс обозначают буквами и цифрами. Так, например, фенопласт К-18-2 расшифровывается следующим образом: «Ком-

старению, которое проявляется в процессах окисления, потемнения, снижения твердости и прочности.

Промышленность Советского Союза выпускает сотни видов разнообразных пластмасс. В зависимости от химического состава смолы все пластмассы делятся на четыре класса:

1. Пластические массы, содержащие высокомолекулярные соединения, получаемые цепной полимеризацией. В этот класс входят пластмассы на основе поли-

позиция из феноло-формальдегидной смолы № 18 и древесной муки».

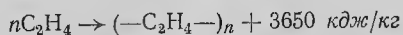
Из полимеризационных смол наиболее широко применяются полиэтилен, полистирол, полимеры и сополимеры хлористого винила, полимеры фторпроизводных этилена, полиакрилаты, полипропилен, поливинилацетат, полиизобутилен, полиформальдегид и некоторые другие. Пластмассы на основе перечисленных смол термопластичны, выпускаются без наполнителя, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой ударной вязкостью (за исключением полистирола), но у большинства из них низкая теплостойкость.

В качестве примера можно рассмотреть получение и свойства полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Его получают из этилена тремя способами: 1) полимеризацией под давлением 1000—2000 атм при температуре 180—200° С с использованием в качестве инициатора небольших количеств кислорода (0,005—0,05%); 2) полимеризацией при атмосферном или небольшом давлении (2—6 атм) и невысокой температуре (60—70° С) в присутствии комплексных металлорганических катализаторов в среде нефтяного углеводорода при полном отсутствии влаги и кислорода; 3) полимеризацией при давлении 25—50 атм на окисных катализаторах (Cr_2O_3 ; CrO_3 и др.) и 110—140° С.

Полиэтилен, полученный последними двумя способами (полиэтилен низкого давления) имеет строго линейное строение, более высокий молекулярный вес до 70 000 и температуру плавления на 20° выше, чем полиэтилен высокого давления с разветвленной структурой.

Зависимость основных механических свойств полиэтилена от молекулярного веса представлена на рис. 219.

Полимеризация этилена при высоком давлении представляет собой цепную реакцию, протекающую по радикальному механизму с выделением большого количества тепла:



Поэтому важно для нормального хода процесса систематический отвод тепла и строгое регулирование температуры. Скорость процесса полимеризации и выход полимера зависят от степени чистоты исходного газа, количества инициатора, температуры и давления.

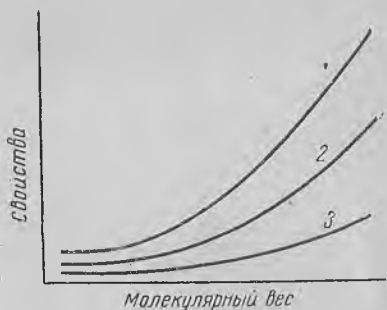


Рис. 219. Зависимость механических свойств полиэтилена от молекулярного веса:

1 — прочность на растяжение; 2 — удлинение; 3 — прочность на растяжение при низких температурах

Так, с повышением давления возрастает выход полимера и скорость реакции (см. рис. 220).

Полимеризация этилена под давлением (рис. 221) осуществляется или в аппаратах трубчатого типа или в реакторах с мешалкой. Этилен с необходимым количеством кислорода из газгольдера поступает в компрессор, где сжимается до давления 1200—1500 атм, а затем в смазкоотделитель. Процесс блочной полимеризации идет в реакторе при 200° С. Аппарат представляет систему толстостенных наклонно расположенных труб с внутренним диаметром до 25 мм в виде длинного змеевика (300—400 м). Полученная смесь расплавленного полиэтилена и непрореагировавшего этилена поступает в газоотделитель (давление 250—300 атм), затем разделитель-приемник (давление 1—3 атм). После снижения давления газ отделяется от полимера, направляемого на стабилизацию, окрашивание и грануляцию. Из ловушки этилен идет на промывку. Степень конверсии исходного этилена в полимер за один проход колеблется в пределах 10—20%. Суммарное превращение этилена в результате неоднократной циркуляции достигает 95—97%. Трубчатый реактор громоздкий, поэтому применяют и другие типы полимеризаторов. Реактор для полимеризации этилена при высоком давлении с быстrophодной мешалкой (рис. 222)

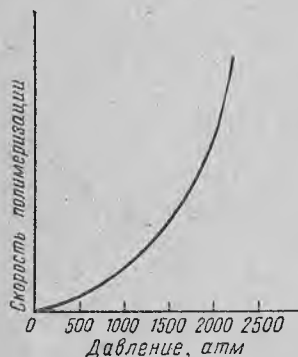


Рис. 220. Влияние давления на скорость полимеризации этилена

представляет собой толстостенный сосуд толщиной стенок 125—150 мм, длиной 5—6 м. В таком аппарате конверсия этилена в полиэтилен идет полнее, но остановка мешалки приводит к полному нарушению процесса, вплоть до взрыва.

Изделия из полиэтилена высокого давления во избежание деформации можно использовать только при температуре не выше 80° С. Такой полиэтилен обладает отличными электроизоляционными свойствами: эластичностью (гибкость сохраняется даже при —60° С) и высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам. Из него изготавливаются пленки, листы, трубы, блоки, изоляция, шланги и разнообразные формованные и литьевые изделия. Полиэтилен поддается всем видам обработки, склеивается и сваривается.

С каждым годом расширяется ионная полимеризация этилена в присутствии гетерогенных комплексных катализаторов Циглера. Они представляют собой комплексы четыреххлористого титана и триэтилалюминия (или другого сокатализатора).

По этому методу очищенный этилен подается в суспензию металл-органического комплексного катализатора в низкокипящем бен-

зине (температура реакции $56-70^{\circ}\text{C}$), непрореагировавший этилен отделяется от полимера и катализатора в системе сепараторов и после очистки возвращается в процесс, а полимер направляется на переработку. Процесс может быть периодическим или непрерывным. На 1 т товарного полиэтилена расходуется примерно 1,1 т этилена, 2,4 кг триэтилалюминия и до 4,8 кг четыреххлористого титана.

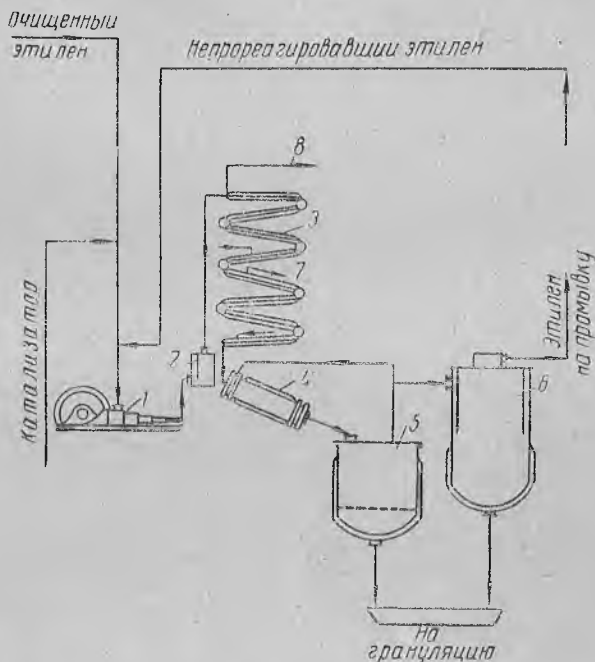


Рис. 221. Схема получения полиэтилена под высоким давлением:

1 — компрессор; 2 — смазкоотделитель; 3 — трубчатый полимеризатор; 4 — газоотделитель; 5 — разделитель-приемник; 6 — ловушка; 7 — цикл горячей воды нижней части реактора (100°C); 8 — цикл горячей воды верхней части (200°C)

Большое значение имеет хорошая промывка и очистка полученного полимера от остатков катализатора и окислов титана и алюминия, образующихся при его разложении. Их примесь к полиэтилену значительно ухудшает качество продукта.

Полиэтилен низкого давления имеет большую плотность и более высокую теплостойкость. Он более стоек к действию органических растворителей и кислот, но менее эластичен и труднее перерабатывается в изделия, чем полиэтилен высокого давления.

К поликонденсационным смолам относятся феноло-альдегидные, amino-формальдегидные, полиэфирные, эпок-

сидные, полиамидные, кремнийорганические и др. Часть из них термopластична, но большая часть термореактивна.

Изделия на основе этих смол после отверждения могут эксплуатироваться длительное время в более широком интервале температур и при повышении температуры они меньше меняют свои физико-механические свойства, чем изделия из большинства полимеризационных смол. В то же время смолы этого класса более хрупки, чем полимеризационные.

Феноло-альдегидные смолы — получаются в результате реакции поликонденсации фенолов или родственных соединений: крезолов, ксиленолов с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол и т. п.) в присутствии катализаторов (кислых или щелочных). В ходе реакции получают промежуточные продукты, способные к дальнейшему взаимодействию; с образованием более сложных продуктов конденсации. Это разнообразие объясняется тем, что в ядре фенола имеются три подвижных атома водорода, способных к реакциям замещения.

В результате поликонденсации фенола с альдегидами получаются смолы

Рис. 222. Реактор для полимеризации этилена под высоким давлением с мешалкой:

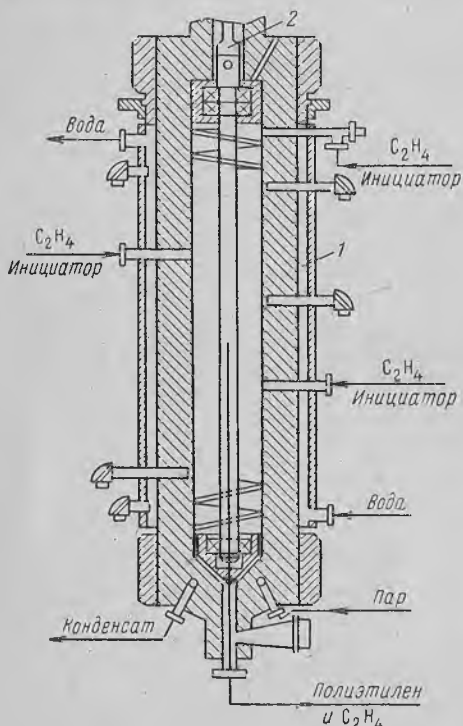
1 — рубашка; 2 — мешалка

двух типов: термopластичные и термореактивные. Термopластичные смолы, известные под названием новолачных, образуются при избытке фенола в исходной смеси (на 7 моль фенола 6 моль формальдегида) и применении кислых катализаторов (например, соляной кислоты).

Реакцию образования новолачной смолы можно представить в общем виде:



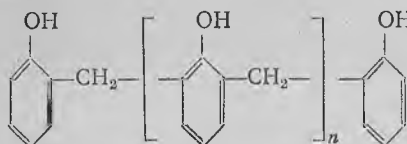
Константа равновесия реакции достигает большого значения ($K = 10\,000$), т. е. практически реакция идет в сторону образова-



ния смолы. Выделяющаяся в ходе процесса вода на равновесие и скорость процесса оказывает небольшое влияние и основными факторами, определяющими направление реакции и ее кинетику, являются температура, время реакции, природа и концентрация применяемого катализатора. Скорость процесса увеличивается при повышении содержания в исходной смеси катализатора и формальдегида (рис. 223).

Таким образом получение феноло-формальдегидной смолы — это процесс гомогенного катализа (исходные вещества и катализатор в жидкой фазе), но в итоге процесса образуется гетерогенная система Ж—Ж двух несмешивающихся жидкостей.

Структурная формула смолы, имеющей линейное строение



Чем меньше молярное отношение фенола к формальдегиду, тем больше молекулярный вес полученной смолы. Увеличение времени поликонденсации способствует более полному связыванию фенола с формальдегидом и повышению среднего молекулярного веса конечных продуктов. Для перевода новолачной смолы в твердое неплавкое и нерастворимое состояние ее необходимо подвергнуть при нагревании дополнительной обработке параформальдегидом или гексаметилентетрамином (уротропином).

Т е р м о р е а к т и в н ы е феноло-формальдегидные смолы, называемые резольными, получают при избытке формальдегида (на 6 моль фенола 7 моль и больше формальдегида) и обычно в присутствии щелочного катализатора. Резольные смолы при нагревании или переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В зависимости от степени отверждения различают три состояния резольных смол: а) **р е з о л** (или бакелит А) — смесь низкомолекулярных продуктов, плавящаяся при нагревании и растворимая в спирте или ацетоне, имеющая линейную структуру; б) **р е з и т о л** — вторая стадия (или бакелит В), в которую переходит резол при нагревании или при длительном хранении; резитол, имеющий разветвленную структуру, уже только частично растворяется в спирте или ацетоне, значительно при этом набухая; при нагревании не плавится, а раз-

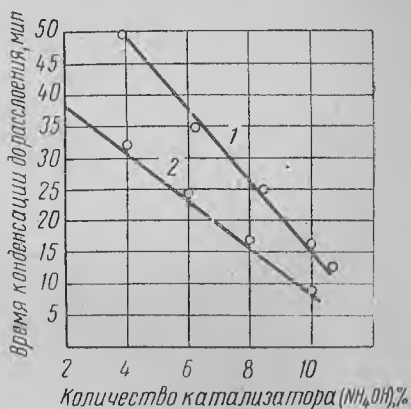
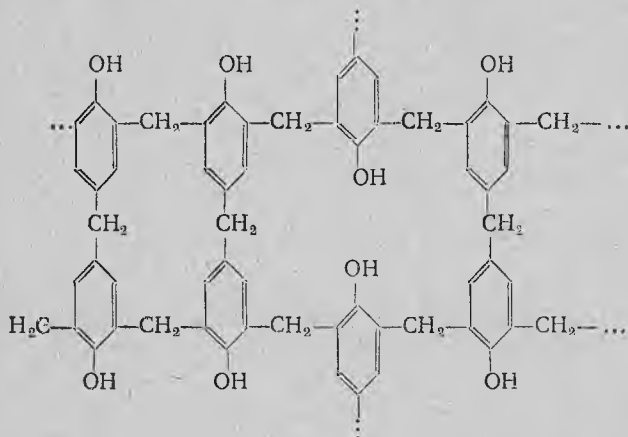


Рис. 223. Зависимость скорости конденсации формальдегида с фенолом от концентрации катализатора:

1 — 35,6% формальдегида; 2 — 33,2% формальдегида

мягчается, переходя в эластичное состояние; в) **резит** (или бакелит С) получается в последней стадии поликонденсации при производстве готовых изделий (при более высокой температуре и давлении). Резит характеризуется неплавкостью и нерастворимостью. Резит при нагревании даже не размягчается и в растворителях не набухает. Этот процесс отверждения заключается в связывании длинных линейных цепей поперечными связями:



Наша промышленность выпускает новолачные и резольные смолы в сухом и жидком состоянии, а также в виде эмульсий и лаков. Технологический процесс состоит из основных операций: 1) подготовка сырья (плавка фенола, подготовка формалина); 2) дозировка и загрузка сырья в реактор; 3) конденсация (варка) смолы; 4) сушка и слив смолы; 5) охлаждение готовой смолы и ее дальнейшая переработка.

Производство феноло-формальдегидных смол осуществляется периодически и непрерывным методом. В качестве варочного котла — реактора — в периодическом методе применяются цилиндрический аппарат, изготовленный из легированной стали, биметалла или никеля емкостью 5—15 м³ со сферическим дном, в котором имеется сливной штуцер с краном или запорным устройством для выпуска готовой смолы. В крышке расположен загрузочный люк и смотровые стекла. Реактор снабжен мешалкой якорного типа и водяной рубашкой для подогрева (охлаждения) реакционной смеси.

Для непрерывной поликонденсации (рис. 224) используют реакторы, состоящие из секций полного смешения. Аппарат представляет собой колонну, состоящую из расположенных одна над другой секций (рис. 225). Мешалки всех секций имеют общий вал и приводятся в движение от одного двигателя. Все исходные вещества поступают в колонну смешения при атмосферном давлении и 95—98° С. Образовавшаяся смола отделяется от надсмольной воды в сепараторе и направляется на сушку, а затем через смолосъемник на охлаждение.

Феноло-формальдегидные смолы используются в различном виде: а) без наполнителей — литые резиты, б) в виде прессовочных материалов (наполнитель порошкообразный или волокнистый), в) как связующее для слоистых пластиков, г) в виде клеев и лаков для покрытий по металлу или дереву и д) для изготовления порошковых смол.

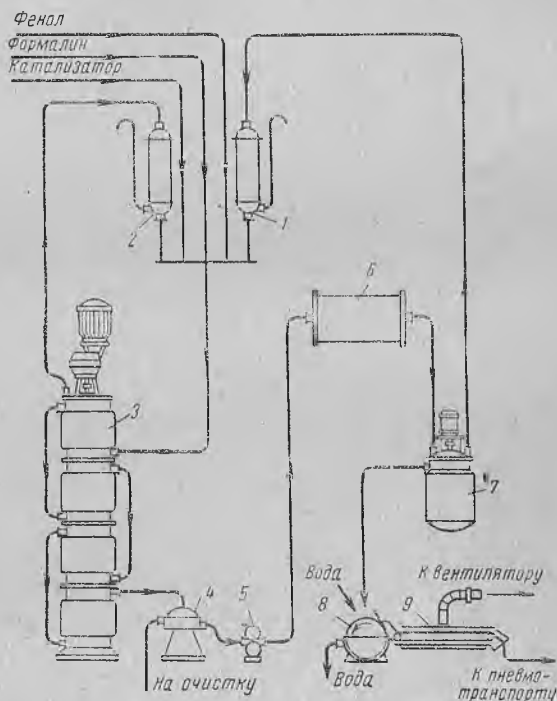


Рис. 224. Схема установки для производства новолачных смол непрерывным методом:

1, 2 — холодильники; 3 — реактор-колонна смешения; 4 — сепаратор; 5 — насос; 6 — сушильный аппарат; 7 — смолоприемник; 8 — охлаждающий барабан; 9 — транспортер

Наибольшее значение получили прессовочные материалы. Они изготавливаются сухими (вальцовый или шнековый) или мокрым методами. В последнем случае тщательно смешивают водную эмульсию смолы с другими составными частями с последующим высушиванием всей массы или же пропитку ведут спиртовым раствором резольной смолы. Чаще всего применяется вальцовый метод, который имеет и более простое технологическое оформление. Этот процесс может быть осуществлен и в шнековых машинах, где происходит перемешивание, пропитка наполнителя расплавленной смолой и пластикация смеси.

При пропитке смолой длиноволокнистых материалов с последующим прессованием получают материалы повышенной прочности. Чтобы понизить хрупкость резин, сплавляют резольные смолы с термopластичными смолами или с каучуками.

Переработка пластических масс может производиться самыми различными методами. Формование изделий основано на пластичности этих материалов при повышении температуры причем пластичность термореактивных пластмасс с течением времени нагревания убывает. Таким образом, основными факторами, влияющими на процесс формования, являются температура, время и давление. Изделия получают прессованием, литьем под давлением, выдавливанием, штамповкой, склеиванием и сваркой отдельных частей или листов и другими методами, применяемыми в отраслях промышленности, перерабатывающих пластмассы.

Выбор того или другого метода для получения изделий зависит от вида исходного материала и его типа (термореактивный или термopластичный), формы будущего изделия и т. п. После прессования, литья и формования изделие необходимо подвергнуть механической обработке для удаления литников, заусениц и пр.

6. ПРОИЗВОДСТВО КАУЧУКА И РЕЗИНЫ

К каучукам относят эластичные высокомолекулярные соединения, способные под влиянием внешних сил значительно деформироваться и быстро возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки. Упругие свойства и прочность каучуки сохраняют в сравнительно широком интервале температур. Каучуки подразделяются на натуральные и синтетические.

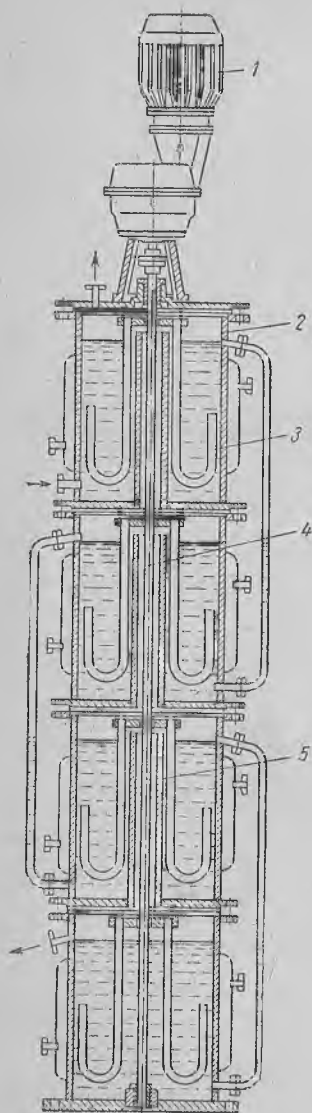


Рис. 225. Реактор для непрерывной поликонденсации:

1 — двигатель с редуктором; 2 — секция колонны; 3 — мешалки; 4 — общий вал; 5 — патрубки

В течение долгих лет получали только натуральный каучук из млечного сока тропического дерева гевеи, называемого латексом. Он состоит из частичек каучука — глобул (до 30%), взвешенных в воде (~ 60%), смол, белковых и сахаристых веществ. Каждая глобула несет отрицательный электрический заряд и наличие одноименных зарядов не позволяет им соединяться друг с другом. Чтобы их лишить электрических зарядов, сок собирают в специальные чаны, где добавлением разбавленной муравьиной или уксусной кислоты латекс подвергают коагуляции. Образовавшийся рыхлый продукт тщательно промывают водой, затем вальцуют между рифлеными валками и высушивают досуха в сушильных камерах-коптильях.

Непрерывно возрастающий спрос на каучук уже давно поставил перед учеными всего мира проблему получения синтетического каучука. Долгие годы эти попытки, начавшиеся еще до первой мировой войны, были безуспешными. И только в 1928 г. эту важнейшую задачу независимо друг от друга решили советские ученые С. В. Лебедев и Б. В. Бызов. В основу промышленного производства синтетического каучука (СК) в СССР был принят метод Лебедева, получившего исходный продукт — бутадиен 1,3 (дивинил) из этилового спирта на предложенной им смеси катализаторов. Затем в присутствии металлического натрия бутадиен полимеризуется в каучук.

Уже в 1932 г. был пущен в эксплуатацию первый завод синтетического каучука, тогда как в США промышленное производство синтетического каучука было организовано только 10 лет спустя в 1942 г.

Ассортимент СК в СССР непрерывно растет. Если в 1945 г. выпускалось всего шесть типов каучука, то в настоящее время — несколько десятков. Они могут быть подразделены по своему исходному сырью на два класса: изготовленные на основе одного мономера и сополимерные (из двух или трех мономеров). В зависимости от применения синтетические каучуки и резины на их основе можно условно разбить на две группы: каучуки общего назначения, используемые для изготовления шин и большинства других резиновых изделий, и каучуки специального назначения. Последние обладают некоторыми специфическими свойствами, позволяющими их использовать для выпуска резиновых изделий, которые могут эксплуатироваться в более тяжелых условиях, где наибольшее значение получает то или иное свойство каучука: термостойкость (до +250° С и даже выше), морозостойкость (до -60° С и ниже), токопроводимость, химическая стойкость против действия кислот, щелочей, окислителей, органических растворителей, жидких топлив, масел, газов и т. п. (табл. 31). В последние годы выпуск СКБ непрерывно снижается и все больше возрастает производство стереорегулярных каучуков (полибутадиеновой или дивиниловой и полиизопреновой), свойства которых по ряду показателей выше натурального каучука.

Важнейшие виды синтетических каучуков

Каучук	Исходные мономеры	Специальные свойства
Каучуки общего назначения		
Натрийбутадиеновый (СКБ)	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Дивиниловый (СКД)		
Дивинилстирольный (СКС)	Бутадиен и стирол — $\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	
Дивинилметилстирольный (СКМС)	Бутадиен и метилстирол — $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ CH_3	
Изопреновый (СКИ)	Изопрен — $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	
Каучуки специального назначения		
Бутадиен-нитрильный (СКН)	Бутадиен и акрило-нитрил — $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Повышенная тепло-бензо- и маслостойкость
Хлоропреновый (наирит)	Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl	Повышенная тепло-бензо-, озono- и маслостойкость. Может применяться как каучук общего назначения
Полиизобутилен	Изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Химическая стойкость
Бутилкаучук	Изопрен и изобутилен	Высокая газонепроницаемость и химическая стойкость
Тиоколовый	Дихлорэтан $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ или дихлордиэтиловый эфир $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ и тетрасульфид натрия Na_2S_4	Масло- и бензостойкость
Полиэфируретановый	Диизоцианат $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и двухатомный спирт $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	Высокая прочность и износостойкость

Каучук	Исходные мономеры	Специальные свойства
Силоксановый (СКТ)	Кремнийорганические соединения $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Работают в широком интервале температур от -60 до $+250-300^\circ\text{C}$

Изделия из каучука и резины, являющейся продуктом вулканизации каучука, стали незаменимыми во всех отраслях народного хозяйства, культуры и быта. Это объясняется теми исключительными свойствами, которые присущи резине. Высокая прочность и эластичность обеспечивают смягчение ударов, гашение механических колебаний, что вместе с хорошим сопротивлением истиранию позволяет изготавливать различного рода шины, камеры и резиновую обувь.

Устойчивость к воздействию многих веществ и отличная упругость резины используются для выпуска разнообразных уплотнительных деталей. Такие свойства резины, как мягкость и сохранение прочности при многократном изгибе, позволяют изготавливать из нее приводные ремни и транспортерные ленты. К этому надо добавить, что резина газо- и водонепроницаема и хороший диэлектрик, что и используется в электротехнической промышленности, а также для производства оболочек, аэростатов, дирижаблей, надувных лодок, скафандров и пр.

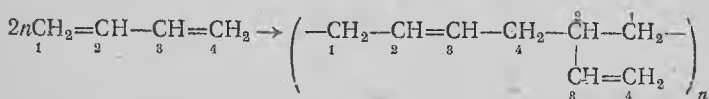
Мировая резиновая промышленность потребляет ежегодно до 6 млн. *т* каучука (в том числе свыше 3,5 млн. *т* синтетического каучука), почти 2,0 млн. *т* сажи, свыше 1 млн. *т* текстильных материалов и большие количества других разнообразных веществ. Из резины в настоящее время изготавливаются около 40 000 всевозможных изделий.

К 1970 г. производство автомобильных и мотоциклетных покрышек в СССР увеличится до 38—40 млн. шт. с одновременным повышением уровня пробега в среднем на 45%. Это будет достигнуто за счет использования новых более высококачественных видов каучука, корда и сажи, улучшения рецептур резиновых смесей, внедрения в производство новых конструкций шин и технологии их изготовления, а также за счет дальнейшего увеличения ремонта шин и повышения его качества.

К концу текущей пятилетки резко возрастает выпуск каучуков специального назначения.

Процесс полимеризации чистого бутадиена проводится двумя видами блочного способа: 1) полимеризация в массе (см. стр. 541),

в жидком состоянии (жидкофазный или стержневой каучук); 2) полимеризация в газообразном состоянии (газофазный или бесстержневой каучук). Оба метода осуществляются периодически в стальных автоклавах емкостью 2,7 м³, рассчитанных на давление 9—10 атм при 30—40° С. Катализатором служит металлический натрий, поэтому и каучук называется натрийбутадиеновым. В результате блочной полимеризации образуется полимер (молекулярный вес от 80 000 до 200 000) за счет соединения молекул бутадиена по месту 1,2 и 1,4:



Большая разветвленность натрийбутадиенового каучука (наличие большого количества боковых винильных групп) ухудшает его эластические и другие свойства.

Скорость полимеризации и свойства каучука зависят от равномерности распределения натрия в массе бутадиена, величины поверхности его соприкосновения с бутадиеном, чистоты мономера, давления и температуры. Строгая регулировка температуры тем более важна, что после возникновения первичных активных центров процесс полимеризации затем идет с выделением тепла. Повышение температуры сверх оптимальной позволяет получать полимеры с малым молекулярным весом. Поэтому необходимо отводить тепло из реакционной массы. При блочном способе полимеризации молекулярный вес и другие свойства получаемого каучука неоднородны. По окончании полимеризации непрореагировавший мономер и другие оставшиеся продукты испаряют из автоклава. Затем в автоклав подают азот и выгружают каучук.

Эмульсионный метод полимеризации (см. стр. 542) позволяет осуществить непрерывный высокопроизводительный процесс с получением больших партий СК, однородных по своим свойствам. Легкость регулировки процесса, устранение местных перегревов и возможность осуществления сополимеризации двух и более мономеров обеспечили преимущественное развитие этого метода.

В настоящее время наибольшее распространение в производстве шин и других резиновых изделий получил бутадиенстирольный каучук. Совместная полимеризация осуществляется в водной среде при температуре от 5 до 50° С в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов, что позволяет увеличить время пребывания реакционной массы. Приготовленная заранее смесь дивинила со стиролом смешивается с водой и эмульгатором (например, канифольное мыло) в аппарате предварительного эмульгирования. Готовая эмульсия вместе с раствором инициатора и регулятора непрерывно закачивается в первый по ходу полимеризатор. Из 12 аппаратов батареи всегда работают 11. Каждый полимеризатор, изготовленный из биметалла или покрытый кислотоупорной эмалью,

емкостью 12—20 м³ снабжен мешалкой с горизонтальными лопастями (рис. 226). Мешалка может давать от 50 до 1450 об/мин. Полимеризатор имеет водяную рубашку, куда подается горячая (во время пуска) или холодная вода (для отвода тепла реакции). Процесс осуществляется при непрерывном перемешивании и перетекании всей смеси с добавкой регулятора через всю батарею полимеризаторов с такой скоростью, что за время протекания полимеризуется примерно 58—60% смеси углеводородов. С каждого кубического метра объема полимеризатора получают до 12 кг полимера в час. Энергия активации полимеризации в присутствии инициаторов примерно составляет 84—92 кдж/моль.

Установлено, что увеличение концентрации дивинила повышает скорость сополимеризации со стиролом или метилстиролом.

Из полученного латекса удаляются незаполимеризовавшиеся мономеры, после чего латекс направляется на дальнейшую переработку. Для выделения каучука к латексу добавляются электролиты (NaCl или CaCl₂ и H₂SO₄ или CH₃COOH). Скоагулированный каучук поступает (рис. 227) на стальную сетку, где отмывается, обезвоживается и формируется в виде лент каучука, которые после сушки горячим воздухом пропудриваются тальком и сворачиваются в рулоны.

Бутадиенстирольные каучуки различаются как по условиям полимеризации, так и по соотношению мономеров в исходной смеси углеводородов. Так, осуществление полимеризации при низких температурах (5° С или даже ниже нуля) дает возможность получить «холодный» или «низкотемпературный» каучук, обладающий более высоким молекулярным весом и дающий более прочные резины с лучшей износостойкостью. Полимеризация при низких температурах позволяет получить полимер с меньшим разветвлением, так как в этих условиях больше мономеров присоединяется в положении 1,4, чем в 1,2.

Наиболее часто применяется весовое соотношение бутадиен:стирол = 70 : 30. При дальнейшем увеличении содержания стирола эластичность резины уменьшается.

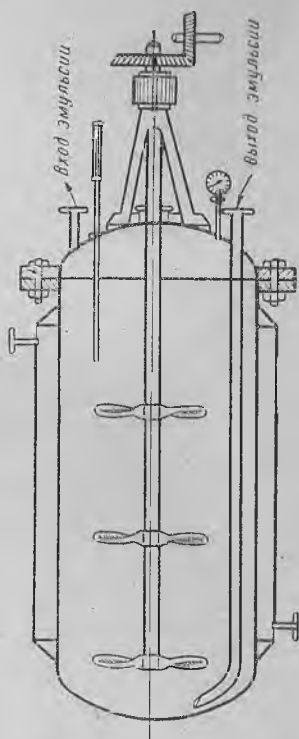


Рис. 226. Аппарат для полимеризации в эмульсии

Применяются и другие виды бутадиенстирольных каучуков: маслонеполненные, саженополненные и с добавками масла и сажи «сажемасляные». Для этого к искусственному латексу добавляют в виде эмульсии от 10 до 30% нефтяных масел. Резиновые смеси из маслонеполненного каучука (СКС-30-АРКМ и СКМС-30-АРКМ-15) мягки и пластичны. Смешение латекса до его коагуляции с дисперсной сажой или одновременно с сажой и эмульсией масла обеспечивает получение более изнosoустойчивого каучука. В то же время резко сокращаются затраты механической энергии, расходуемой на последующее смешение сажи с каучуком в подготовительных цехах.

При полимеризации в растворах, применяя специальные стереоспецифические катализаторы (литий, алкиллитий) или комплексные металлоорганические катализаторы, получают каучук стереорегуляторной структуры, называемый *цис*-1,4-полибутадиеновый ка-

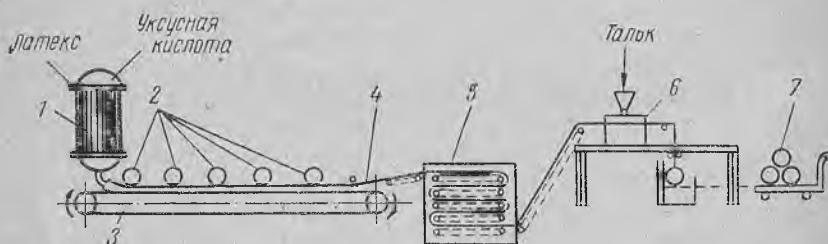
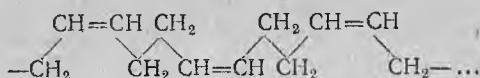


Рис. 227. Получение каучука из латекса на лентоотливочной машине:

1 — коагулятор; 2 — равнительные валки; 3 — бесконечная сетчатая лента; 4 — лента каучука; 5 — сушилка; 6 — опудривание тальком; 7 — рулоны каучука

учук (СКД-синтетический каучук дивиниловый), в котором молекулярные звенья присоединены в положении 1,4 («голова к хвосту»):



По такому же принципу получают и *цис*-1,4-полиизопрен (СКИ). Строго регулярное строение цепей этих каучуков предопределяет их высокие механические свойства. По совокупности своих эксплуатационных и технологических свойств особенно по динамическим и эластическим свойствам в ненаполненных вулканизаторах СКИ практически равноценен натуральному каучуку, имея прочность при растяжении в пределах 270—300 кг/см². А в сажевых вулканизатах СКИ имеет малое внутреннее трение и по эластичности превосходит натуральный каучук.

В настоящее время одним из наиболее дешевых вырабатываемых синтетических каучуков является наирит (в США — неопрен), получаемый полимеризацией хлоропрена в водных эмульсиях. Наирит — продукт совместной полимеризации хлоропрена с небольшим количеством стирола, улучшающим свойства изделий.

Для вулканизации добавляется ZnO , HgO и окислы поливалентных металлов, образующие химические связи между макромолекулами. Получаемые резины обладают многими ценными свойствами и в частности выдерживают длительное нагревание при $100-150^{\circ}C$.

Производство резиновых изделий состоит из трех основных стадий: приготовления сырой резиновой смеси, формирования изделия и его вулканизации.

Приготовление сырых резиновых смесей включает операции:

- 1) подготовка каучука и ингредиентов (развеска и дозировка, прорезинивание тканей, раскрой, получение заготовок и т. п.);
- 2) приготовление сырой резиновой смеси (смешение) и 3) листование полученных смесей.

В состав резиновой смеси входят различные органические и минеральные вещества, объединяемые одним общим названием «ингредиенты». Чтобы обеспечить изделиям требуемые свойства и качество, необходимо правильно составить резиновую смесь. Главной составной частью, определяющей свойство будущей резины, служит каучук. Кроме него вводятся вулканизирующие вещества (сера и органические перекиси), ускорители процесса вулканизации: дифенилгуанидин, дитио-бис-бензтиазол (альтакс), тетраметилтиурамдисульфид (тиурам), меркаптобензотиазол (каптакс), мягчители (дибутилфталат, жирные кислоты, вазелин, сосновая смола, рубракс, парафин), противостарители (фенолы, воск, фенил- β -нафтиламин), активные наполнители (сажа, двуокись кремния, цинковые белила, каолин), красители.

С увеличением силы сцепления каучука с частицами активного наполнителя возрастает прочность резиновых изделий.

Ингредиенты улучшают технологические свойства резиновых смесей и повышают качество получаемых изделий.

В процессе вулканизации при повышенных температуре ($130-160^{\circ}C$) и давлении (3—6 атм) сера химически присоединяется к линейным молекулам каучука, «сшивая» их в трехмерную структуру, образуя резину.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A* — общее обозначение вещества; коэффициент; активность; атомный вес
- a* — коэффициент в уравнении; начальная концентрация исходного вещества
- B* — общее обозначение вещества; коэффициент
- b* — коэффициент в уравнении; начальная концентрация исходного вещества
- C* — концентрация вещества; ΔC — разность концентраций; движущая сила процесса
- c* — теплоемкость
- D* — общее обозначение вещества; коэффициент диффузии (молекулярной и турбулентной)
- d* — диаметр; размер зерна, капли, отверстия
- E* — химический эквивалент; энергия
- e* — основание Неперовых логарифмов; энергия активации; электрон
- F* — поверхность соприкосновения реагирующих фаз
- f* — сила; летучесть (фугитивность), коэффициент
- G* — количество вещества
- g* — ускорение силы тяжести
- H* — высота общая, энтальпия
- h* — высота, расстояние между полками и т. д.; квантовая постоянная
- I* — сила тока
- i* — интенсивность
- K* — константа, например, константа равновесия; коэффициент
- [Кат] — катализатор, катионит
- [Ан] — анионит
- k* — коэффициент, константа скорости реакции
- L* — длина, количество (расход) жидкости
- l* — линейный размер (например, длина)
- M* — молекулярный вес; масса
- m* — коэффициент в химическом уравнении; константа фазового равновесия; коэффициент
- N* — мощность; число молекул; мольная доля
- ΔN — разность числа молей продуктов реакции (+) и исходных веществ (—)
- n* — валентность; коэффициент в химическом уравнении; порядок реакции; число аппаратов
- P* — общее давление; ΔP — перепад давления
- p* — парциальное давление; коэффициент в химическом уравнении
- Q* — количество тепла общее; теплотворная способность; тепло реакции

q — количество тепла частное; тепло реакции; коэффициент в химическом уравнении
 R — газовая постоянная; электрическое сопротивление; радикал в органической химии
 r — радиус; часть электрического сопротивления; теплота фазовых переходов: парообразования, плавления, растворения; коэффициент
 S — площадь; площадь сечения; энтропия
 s — площадь свободного сечения
 T — абсолютная температура
 t — температура, °C
 u — скорость реакции (процесса)
 x — степень превращения; выход продукта; уменьшение концентрации исходного вещества за время τ ; координата
 y — координата
 z — координата
 V — объем; объемная скорость
 v — электрическое напряжение (вольтаж); мольный объем; удельный объем; реакционный объем
 W — расход энергии
 w — линейная скорость потока газа (жидкости)
 α — коэффициент избытка реагирующего вещества; коэффициент теплоотдачи
 β — коэффициент, температурный коэффициент реакции; коэффициент, учитывающий влияние давления
 Δ — движущая сила процесса (ΔC , Δt , ΔP); разность величин
 δ — толщина
 ρ — плотность
 μ — динамическая вязкость; коэффициент использования энергии
 ν — кинематическая вязкость, число элементарных звеньев в молекулярной цепи; волновое число; ($h\nu$ — энергия кванта)
 η — к. п. д., степень извлечения; выход по току
 λ — теплопроводность
 τ — время
 σ — поверхностное натяжение
 Σ — сумма
 Ψ — коэффициент сопротивления; коэффициент Генри
 ϕ — функция, электродный потенциал

Критерии:

$$Re = \frac{wl}{\nu} \text{ — Рейнольдса; } Fr = \frac{w^2}{gl} \text{ — Фруда;}$$

$$Ar = \frac{gl^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \text{ — Архимеда;}$$

$$Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2} \text{ — Эйлера, } Pe' = \frac{wl}{D} \text{ — Пекле, диффузионный;}$$

$$Pr' = \frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{D} \text{ — Прандтля, диффузионный (Шмидта)}$$

$$Nu' = \frac{kl}{D} \text{ — Нуссельта диффузионный;}$$

$$D = \frac{u\tau}{C} = \frac{uH}{wC} = \frac{u}{Vl} \text{ — Дамкелера;}$$

$$Ma' = \frac{k}{w} \text{ — Маргулиса (Дьяконова); } Pa' = \frac{K}{\frac{C_A^n C_E^n}{C_D^p}} \text{ — равновесности для}$$

реакций; $Pa'' = \frac{1}{1-x}$ — равновесности для массопередачи; $Arn = \frac{E}{RT}$ — Аррениуса; $A_k = \frac{k_k}{k}$ — активности катализатора.

Индексы обозначаются русскими буквами: C_n — концентрация начальная, C_k — концентрация конечная, x_T — выход теоретический и т. п.

В отдельных случаях индексами служат латинские обозначения соответствующих параметров, например, концентрационная константа равновесия обозначается K_c , так как через C обозначаются концентрации, а константа, выраженная через парциальные давления (p) обозначается K_p .

Правило фаз обозначается русскими буквами в соответствии с курсом процессов и аппаратов, который студенты проходят ранее:

$$c = k + p - f,$$

где c — степени свободы, k — компоненты, p — внешние параметры, влияющие на равновесие фаз, f — фазы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общая

- Материалы XXIII съезда КПСС. Политиздат, М., 1966.
- Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Мухленов И. П. и др. Практикум по общей химической технологии. Изд-во «Высшая школа», 1967.
- Бесков С. Д. Техно-химические расчеты. Изд-во «Высшая школа», 1966.
- Вольфович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. А. Общая химическая технология, т. I. Госхимиздат. М.—Л., 1952.
- Вольфович С. И., Роговин З. А., Руденко Ю. П., Шматенков И. В. Общая химическая технология, т. II. Госхимиздат. М.—Л., 1959.
- Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. Изд-во «Химия». М.—Л., 1967.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов, Изд-во, «Химия». М. 1969.
- Краткая химическая энциклопедия, т. I—V. «Советская энциклопедия», 1961—1967.
- Справочник химика, т. I—V. Изд-во «Химия». М.—Л., 1962—1966.

К главам I, II, III

- Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация. Гостоптехиздат. М., 1961.
- Кульский Л. А. Химия и технология обработки воды. Изд-во АН УССР. Киев, 1960.
- Лукьянов П. М. Краткая история химической промышленности СССР. Изд-во АН СССР. М., 1959.
- Меньковский М. А. Комплексное использование горючих и нерудных ископаемых. Гостоптехиздат, М., 1962.
- Некрасов Н. Н. Экономика химической промышленности. Изд-во «Экономика», М., 1966.
- Соловьев Н. В., Ермолов П. И., Стрельчук Н. А. Техника безопасности и противопожарная техника в химической промышленности. Изд-во «Высшая школа». М., 1966.
- Швец И. Т., Бушкупун И. Д. и др. Энергетика. Машгиз. М., 1961.

К главам IV, V, VI

- Аэров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Изд-во «Химия», Л., 1968.

- Бенсон. Основы химической кинетики. Изд-во «Мир». М., 1964.
- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, ч. I и II. Изд-во «Химия», М.—Л., 1966—1969. М.—Л., 1963.
- Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат. М.—Л., 1960.
- Кафаров В. В. Основы массопередачи. Изд-во «Высшая школа» 1971.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Изд-во «Химия», М., 1968.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. Изд-во «Химия», М.—Л., 1966—1969. М.—Л., 1969.
- Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Изд-во «Химия». М.—Л., 1964.
- Плановский А. Н., Николаев П. И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Гостехиздат. М., 1960.
- Рамм В. М. Абсорбция газов. Изд-во «Химия». М.—Л., 1966.
- Харин С. Е. Физическая химия. Изд-во Киевского ун-та. Киев, 1961.
- Химическая кинетика и цепные реакции. Сб. статей. Изд-во «Наука». М., 1966.
- Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд-во «Химия». М.—Л., 1965.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд-во «Высшая школа». М., 1959.

К главе VII

- Бельский В. И., Сергеев Б. В. Промышленные печи и фабрично-заводские трубы. Гостройиздат. М., 1962.
- Забродский С. С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном слое. Госэнергоиздат. М., 1963.
- Кривандин В. А., Молчанов Н. Г., Соломенцев С. Л. Металлургические печи. Металлургиздат. М., 1962.
- Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. Машгиз. М., 1962.
- Михайленко А. Я., Крапухин В. В. Печи цветной металлургии. Металлургиздат. М., 1959.

К главе VIII

- Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Изд-во «Мир». М., 1966.
- Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. Госхимиздат. М.—Л., 1954.
- Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз. М.—Л., 1960.
- Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд-во «Химия», М.—Л., 1965.
- Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука». М., 1964.
- Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

К главе IX

- Амелин А. Г. Производство серной кислоты. Изд-во «Химия». М.—Л., 1967.
- Справочник сернокислотчика. Госхимиздат. М.—Л., 1952.

К главам X, XI

- Атросченко В. И., Алексеев А. М. и др. Курс технологии связанного азота. Изд-во «Химия» 1968.
- Атросченко В. И., Гельперин И. Н. и др. Методы расчетов по технологий связанного азота. Изд-во Харьковского ун-та, 1962.
- Атросченко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Госхимиздат. М.—Л., 1962.
- Бласяк Е., Лайдлер К. и др. Технология связанного азота. Синтетический аммиак. Госхимиздат. М.—Л., 1961.
- Справочник азотчика, т. I и II. Изд-во «Химия». М., 1967—1969.

К главам XII, XIII

- Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат. М., 1965.
- Будников П. П., Бережной А. С. и др. Технология керамики и огнеупоров. Госстройиздат. М., 1962.
- Кижджерн У. Д. Введение в керамику. Госстройиздат. М., 1967.
- Позин М. Е. Технология минеральных солей. Госхимиздат. М.—Л., 1961.
- Позин М. Е. Технология минеральных удобрений и солей. Изд-во «Химия», 1970.
- Работы по технологии соды. Сб. статей. Госхимиздат. М.—Л., 1961.

К главам XIV, XV

- Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. Изд-во «Высшая школа», 1965.
- Абросимов Е. В., Аншелес И. И. и др. Металлургия стали. Металлургиздат. М., 1961.
- Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей. Изд-во «Металлургия». М., 1966.
- Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Металлургиздат. М., 1962.
- Основы металлургии. Т. I—IV. Изд-во «Металлургия». М., 1967.
- Смирнов В. И. Металлургия меди, никеля и кобальта. Изд-во «Металлургия», 1965.
- Шейн Я. П., Гудима Н. В. Краткий справочник металлурга по цветным металлам. Изд-во «Металлургия», 1964.
- Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф. и др. Прикладная электрохимия. Изд-во «Химия», 1967.

К главе XVI

- Агроскин А. А. Химия и технология угля. Гостоптехиздат. М., 1961.
- Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. ИЛ, 1961.
- Добрянский А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат. Л., 1961.
- Дубовкин Н. Ф. Справочник по углеродным топливам и их продуктам сгорания. Энергоиздат. М.—Л., 1962.
- Коляндра Л. Я. Улавливание и переработка продуктов коксования. Металлургиздат. Харьков — Москва, 1962.
- Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства. Изд-во «Металлургия». М., 1967.
- Саркисянц Г. А., Бенъяминович О. А. и др. Переработка и использование газов. Гостоптехиздат. Л., 1962.
- Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Изд-во «Химия». М.—Л., 1966.
- Химическая переработка топлив. Сб. статей. Изд-во «Наука», М., 1965.

К главе XVII

Белов П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза. Изд-во «Химия». М.—Л., 1965.

Казарновский С. Н., Козлов В. Н. Технологические схемы процессов основного органического синтеза, ч. I—II. Горьковский политехнический институт, 1958—1960.

Основы технологии нефтехимического синтеза. Сб. статей под ред. Динцеса А. И. и Потоловского Л. А. Гостоптехиздат. М., 1960.

Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез в промышленности. Изд-во «Наука». М., 1966.

Смирнов Н. И. Теоретические основы производства основного органического синтеза и синтетических каучуков. Вып. 1—3. Сев.-запад. заочный политехнич. институт, 1960—1961.

Червинский К. А. Технологические методы нефтехимического синтеза. Изд-во «Химия», М.—Л., 1968.

Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. Изд-во «Химия», М.—Л., 1968.

К главе XVIII

Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов. ИЛ, 1963.

Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. Изд-во МГУ, 1960.

Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. Изд-во «Химия». М.—Л., 1964.

Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. Гослесбумиздат. М.—Л., 1960.

Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд-во «Химия». М.—Л., 1966.

Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков. Изд-во «Химия». М.—Л., 1965.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. I и II. Изд-во «Химия». М.—Л., 1965—1966.

Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд-во «Химия». М.—Л., 1966.

Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. Изд-во «Вышая школа», 1966.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорберы

- барботажные 106, 107, 466
- насадочные 104, 105, 172, 173, 311, 313, 325, 425, 466
- пенные 107, 108, 161, 172
- с разбрызгиванием жидкости 105, 172, 310

Абсорбция 37, 38, 99, 162, 164, 167—173, 313, 314, 325, 326, 328, 348, 349, 351, 353, 424, 425, 464, 466, 491, 493, 508

Автоматизация 14—15, 116, 117, 269, 315

Адсорбция 37, 174, 183—184, 186, 245, 246, 491, 493

Азот 22, 316, 317, 282, 283, 363, 364

Азотная кислота 342—358

— концентрирование 354—356

— применение 316

— производство 343—354

— свойства 342

— синтез концентрированной 356—358

Азотоводородная смесь 318—328

Азотные удобрения 373—379

Активаторы 33, 253, 307, 330

Алкилирование 493, 499

Алюминий 24

— применение 426

— производство 39, 426—429

Алюмосиликаты 236, 307, 396, 400, 401, 427, 484

Аммиак 316, 317, 328—341

— применение 316

— производство 114, 328—341

Аммиачная селитра 373—376

Ароматические углеводороды 459, 460, 465—467, 471, 473, 479, 480, 481, 483, 485, 490, 499, 572

Ассоциация 136, 137

Ацетальдегид 513, 523—525

Ацетатное волокно 564

Ацетилен 493, 498, 518, 522

— гидратация 523

— гидрататор 524

— производство из карбида 518, 519

— производство из метана 142, 283, 284, 520—523

— применение 319, 498, 518

Баланс 118

— материальный 118, 119, 273, 277, 299—301, 335, 488

— энергетический 57, 119—122, 412

Барботаж 106, 173, 256, 271, 390, 466

Башины с насадкой (см. Абсорберы насадочные)

Бензин 455

— высокооктановые компоненты 473

— каталитического крекинга 490

— производство 475—492

— свойства 472—474, 479

Бензол 495, 499

— алкилирование 499

— получение из коксового газа 172, 467

— применение 495, 499

Бутадиен-1-3 (дивинил) 513—517, 577

Бутан 493, 516

— дегидрирование 516, 517

Ванны для электролиза 417—421, 428, 452

Варка целлюлозы 551—554

Варка фенолальдегидной смолы 574

Взвешенный слой 107, 111, 112, 190, 267—270, 276—279, 299—302, 341, 450, 486—488

Вода 42—51

— жесткость 44

— очистка 45—51

— свойства 43—45

- Водород 318—324
 — применение 522
 — производство 187, 318—328
 Воздух 317, 318
 — разделение 318
 — состав 22, 317
 Волокна 557—565
 — вискозное 560—564
 — искусственные 557—564
 — применение 557
 — производство 558, 559
 — синтетические 564, 565
 — химические 557—565
 Восстановление 435, 438—441, 498, 499
 Время контактирования 250, 261, 274, 308, 331—333, 344
 Вулканизация 281, 582
 Выпаривание 36, 163, 290, 292, 421
 Высокие давления 95—99, 151, 329, 333—341, 353, 570—572
 Высокомолекулярные соединения 527—583
 — гетероцепные 532
 — карбоцепные 532
 — классификация 531—534
 — методы получения 534—536, 541—548
 — применение 527
 — свойства 530
 — строение 529, 531
 — степень полимеризации 528, 530, 545
 — элементарноорганические 532, 579
 Высокотемпературные процессы 101, 102, 139—141, 192—229, 295—297, 435—436, 438—453, 456—458, 460—464, 468—470, 475—490, 514, 520
 Выщелачивание 175, 178, 182, 183, 426, 427, 453
 Выход по току 410, 411, 416, 419, 421, 429
 — продукта 70, 81—85, 192, 247, 249, 265, 269, 304, 459, 460, 469, 479, 490, 505, 514, 520, 524, 553, 570
 Вяжущие вещества 394, 405, 406, 409
 Газогенератор 188, 189
 Газы природные и промышленные 317, 456, 497, 498
 — водяной 317, 321, 456
 — доменный 442—444
 — коксовый 317, 326, 327, 455, 459, 465, 466
 — крекинга 483, 484, 488, 490, 492, 493, 522
 — нитрозные 351, 353, 357
 Газы полуводяной 317, 321
 — попутные 455, 471, 492
 — природный горючий 25, 319, 455, 492
 — разделение 37, 317, 318, 326, 493
 Галоидирование 493, 495—499
 Генераторы ацетиленовые 518
 Гетерогенные системы 64, 76—80, 88, 104, 199
 — процессы 64, 75, 86, 104—112, 156—191
 Гетерогенный катализ 103, 231, 243—245, 271, 304, 320, 322, 330, 344, 484—491, 502—511, 513, 523, 569—571, 580, 581
 Гидратация 508—513, 523—525
 — ацетилена 523—525
 — олефинов 508—513
 — прямая 511—513
 — сернокислотная 508—510
 Гидрирование 252, 254, 271, 281, 491, 493, 498, 499, 502, 503
 Гидролиз 285, 510, 518, 528
 Глина 394, 407
 Глинозем 400, 426—429, 436, 438
 Гомогенные процессы 86, 135—144
 — системы 63, 85, 88, 135, 199
 Гомогенный катализ 103, 231, 239—242, 508—509
 Движущая сила процесса 88—94, 95—100, 273, 306, 308, 309
 Дегидратация 196, 243, 407, 475, 513, 514
 Дегидрирование 265, 269, 479—481, 492, 499, 513—517
 Десорбция 37, 38, 99, 100, 162, 164, 167 сл., 246
 Деструкция 137, 235, 479—490, 545, 548
 Диаграммы растворимости 145, 178, 384
 — состояния 76—80, 290, 355, 398—403, 425, 427, 433
 Дивинил (см. Бутадиен)
 Диссоциация 185, 195, 290, 381, 407, 423, 449
 Дистилляция 36, 163, 381, 389, 390
 Диффузия 61, 80, 87, 246, 247, 274, 308
 Доменная печь 208—210, 438, 442
 Доменный процесс 209, 437—444
 Древесина 41, 455, 469, 470, 548—552
 Едкий натр 74, 379, 380, 391, 413—429
 Железо 330, 431, 432—435, 437, 439—441
 Идеальное вытеснение и смешение 65, 66, 90, 92—94, 152—155, 278

- Известняк 380, 381, 382, 391, 437, 445, 450
 Известь 381, 382, 390, 407
 Измельчение 361, 396
 Изомеризация 145, 490, 493
 Инициаторы 232, 240, 279, 537—539, 569
 Интенсивность процесса (см. также Скорость процесса) 13, 19, 85—113, 147—149, 241, 246, 442, 539, 544
 Испарение 163, 198, 407
 Калийные удобрения 22, 24, 36, 365
 Кальциниция 185, 381, 389, 396, 427
 Каменный уголь 24, 455
 — переработка 458—469
 — свойства 455—456
 Камера суперфосфатная 370
 Капрон 564, 565
 Карбамид (мочевина) 376—379
 Карбонизация 380, 382—387, 389, 427
 Карбиды 433, 434, 441, 518
 Катализ (см. также Гетерогенный катализ, гомогенный катализ) 73, 103, 230—239, 239—242, 243—245, 280, 282, 292, 304, 320—322, 503, 569, 580
 Катализаторы 102—103, 253—255, 292, 307, 319—320, 322, 330, 340, 344, 545, 569, 572, 582
 — активность 73, 232—234, 307, 514
 — отравление 251—252, 307, 330
 — приготовление 254, 524
 — свойства 243—246, 253, 307, 514
 Каталитические процессы 103, 230—253, 308—310, 319—324, 328—341, 343—347, 484—491, 503—526, 569—572, 580—582
 Каустификация 74, 179, 180
 Каучуки 513, 576—583
 — бутадиеновый 517, 578, 579, 580
 — бутадиенстирольный 578, 580—582
 — виды 577—579
 — изопрееновый 578
 — натуральный 577
 — общего назначения 578
 — применение 577, 579
 — производство 579—582
 — специального назначения 578
 — хлоропрееновый 578
 Керамика 393, 394, 400, 425
 Кипящий слой (см. Взвешенный слой)
 Кислород 317, 318, 445, 446
 Кислотоупоры 394, 425
 Клинкер 406—408
 Коагуляция 45, 176
 Кокс 437—468
 — применение 437, 438, 450—451
 Кокс производство 458—464
 Коксование 40, 458—468
 Комплексное использование сырья 38—40, 294, 496—499
 Конверторы 263, 264
 — металлургические 445, 446, 451, 452
 Константа равновесия 69, 72—75, 179, 187, 192, 305, 331, 423, 439
 — скорости 85—88, 100—104, 147, 160, 193, 242, 252, 306, 309, 330—332, 482
 Контактные аппараты 255—279, 311, 320, 321, 322, 337—340, 486—489, 506, 515, 517, 523, 572, 576
 Концентрирование 25—38, 95, 344
 — газов 37, 38, 150, 172, 492
 — жидкостей 36, 150, 163, 354—356, 421
 Коррозия 311, 342
 Котлы варочные 551, 574
 Котлы-утилизаторы 59, 213, 251, 324, 335, 339, 351, 353
 Коэффициент диффузии 87, 123, 160, 181, 196, 197, 345
 — использования 56, 383, 385, 386, 411, 442
 — массопередачи 86, 94, 130
 — полезного действия 82, 165
 — распределения 165, 166, 169, 170
 Крекинг 138, 198, 249, 253, 270, 479—490, 497, 520—522
 Кремнеземы 398—400, 405, 409, 425, 427, 435, 438, 441, 444, 445, 449—451
 Кристаллизация 175, 176, 177, 285, 421
 Критерии подобия 128—134, 158, 161, 168, 169, 181, 214, 275, 277, 279, 487
 Мазут 474, 477—479
 Мартеновский процесс 219, 446
 Масла смазочные 474, 478
 Материальный баланс (см. Баланс)
 Медь 24, 447—453
 Мергель 392, 394
 Металлургия 430—453
 Металлы черные 24, 330, 431, 432—434, 436—447
 Металлы цветные 24, 431, 436, 447—452
 Метан 496, 497
 — конверсия 319—321, 497
 — крекинг 142, 497, 520—522
 — окисление 241, 497
 — применение 317, 497
 — хлорирование 139, 140, 497
 Метанол 497, 502—507
 — применение 497, 502
 — синтез 502—507

- Механизация 14
 Минеральные соли 177, 359—363
 — применение 359—360, 413—422, 425
 — добыча природных 360, 361
 — производство синтетических 363
 Минеральные удобрения (см. также Азотные, калийные, фосфорные удобрения) 22, 363—379
 — гранулированные 365, 370, 372, 373, 375, 379
 — классификация 365—366
 — простые 365
 — сложные 365
 Моделирование 122—134
 — математическое 124—127, 274
 — физическое 127—133, 161, 168, 181
 Модификация полимеров 547
 Наполнители 566
 Нейтрализация 49, 143, 374
 Непрерывные процессы (см. Процессы непрерывные)
 Нефелин 39, 366, 396, 426
 Нефть 25, 470—492
 — перегонка 477—479
 — переработка 475—492
 — применение 470, 496
 — свойства 471, 472
 — нитрование 141, 493, 497, 499
 Нитросоединения 497, 499
 Нитрофоска 373
 Обезвоживание (см. также Дегидратация) 475
 Обжиг 184, 185, 295—302, 406, 435—437, 449, 450
 Обогащение твердых материалов 25—36, 39, 95, 294, 361, 366, 448
 Объемная скорость 248, 272, 274, 331—333, 344
 Огнеупоры 200, 393, 400—402, 424, 445
 Окисление 143, 149, 492, 497, 499, 501, 522, 525—526
 — метана 241, 497, 522
 — неорганических веществ 235, 295, 304
 Окись углерода 321—324, 326, 438—440, 445, 497, 502—505
 Октановое число 473, 474, 479, 483, 484, 490
 Олефины 468, 480, 485, 490, 497, 498, 507
 Органический синтез 494—526
 Осаждение 37, 381
 Отражательные печи (см. Печи ванны)
 Очистка воды 45—49
 — газов 38, 172, 303, 324—328
 — нефтепродуктов 491—492
 Очистка рассола 387
 — сточных вод 50—51
 Парафиновые углеводороды 471, 479—481, 485, 497
 Перегонка 163, 477—479
 Перекрестный ток 90, 92, 108
 Перемешивание (см. также Смешение) 63, 65, 88, 103, 104, 251, 268, 269, 278, 517, 570, 572
 Печи 201—229
 — барабанные вращающиеся 215—226, 389, 408
 — ванны 219, 445, 449, 450, 451—453
 — камерные 218, 423, 424
 — кипящего слоя 213—215, 299—302, 460—464
 — полочные 102, 209—212, 298
 — пылевидного обжига 110, 212, 213, 298
 — трубчатые 220, 221, 476
 — туннельные 216—218
 — шахтные 208—210, 382, 438, 442, 449, 450, 517
 — электрические 221—229
 Пиролиз 138, 163, 184, 198, 249, 253, 270, 456, 458—468, 479—490, 497, 520, 522
 Пирометаллургия 435—436, 438—451
 Плавление 176, 198
 Плазменные процессы 282—285
 Пластические массы 200, 565—576
 — классификация 566—568
 — на основе поликонденсационных смол 571—576
 — на основе полимеризационных смол 569—571
 — применение 425, 567
 — свойства 567—568
 Полиамиды 529, 564, 565
 Полибутилен 517, 529, 578, 582
 Поливинилхлорид 425, 529
 Поликонденсация 176, 543—547, 571—575
 — константа скорости 543—546
 — фенола с формальдегидом 545, 573—576
 Полимеризация 137, 176, 492, 534—543, 569—571
 — блочная 541, 579, 580
 — в растворителе 176, 541, 542
 — каталитическая 539, 540, 569—571
 — капельная 542
 — привитая 535, 536
 — скорость 537—541
 — совместная 535, 580
 — ступенчатая 536
 — цепная 138, 536—539
 — эмульсионная 542, 580

Полимеры 493, 528—581
 Полиэтилен 529, 569—571
 Полиэфиры 571, 578
 Полное смешение (см. Идеальное вы-
 теснение или смешение)
 Полукоксование 468, 469
 Портландцемент 394, 406—408
 Правило фаз 76—80, 290
 Проектирование, основы 115—134,
 272—279, 299—302
 Противоток 90—92, 311, 425
 Пропилен 493, 507
 Природные газы (см. Газы природные)
 Процессы
 — высокотемпературные 101, 102,
 139—141, 192—229, 295—297,
 435, 436, 438—453, 456—458,
 460—464, 468—470, 475, 490,
 514, 520
 — каталитические 103, 230—253, 308—
 310, 319—324, 328—341, 343—
 347, 484—491, 503—526, 539,
 540, 569—571
 — непрерывные 15, 65, 255, 369,
 553—554, 569—575
 — необратимые 67, 295
 — обратимые 67, 248, 304
 — периодические 15, 65, 369, 551—554,
 571, 580
 — циклические 114, 333—337, 505,
 512, 523, 525
 — экзотермические 66, 101, 192, 195,
 249, 258, 295, 304, 305, 319, 321,
 329
 — электрохимические 64, 410—422
 — эндотермические 66, 102, 192—194,
 247, 259, 319, 513, 514
 Прямоток 66, 90, 91, 270
 Псевдоожженный слой (см. Взвешен-
 ный слой)
 Равновесие химическое 67, 157, 248,
 273, 304, 305, 319—321, 329,
 347, 423, 439
 Радиационно-химические реакции
 280—282, 501
 Разбрызгивание 105, 310
 Разделение газовых смесей (см. Газы
 разделения)
 Растворение газов 313, 325, 326, 328,
 424, 425
 — твердых веществ 174, 180—183,
 541, 542, 560, 561
 Растворители 42, 541, 560
 Расходные коэффициенты 18, 85, 314,
 421, 429, 442
 Реакторы
 — адиабатические 66, 257, 258, 261,
 269, 424, 517

Реакторы высокотемпературные (см.
 также Печи) 109, 110, 201—229,
 284, 297—303, 475, 476
 — гетерогенных процессов 105—112,
 161, 255
 — гетерогенного катализа (см. также
 Контактные аппараты) 255—271,
 505, 512, 517, 523, 572, 576,
 581
 — гомогенных процессов 152—155, 255
 — гомогенного катализа 255, 508
 — изотермические 66, 268—270
 — низкотемпературные некаталитиче-
 ские 104—107, 551—553
 — политермические 66, 264—267, 334,
 338
 — электрохимические 417—421, 428,
 438, 442, 445, 449, 450, 451—453
 Регенерация растворителей 173, 325,
 326, 328
 — тепла 58, 335, 351, 353, 442—444,
 461, 515
 Регенераторы 58, 270, 442—444, 461
 Резина 583
 Ректификация 36, 467, 478, 479, 510,
 513
 Риформинг 479, 490
 Руды 21, 294, 426, 434, 435, 436, 438,
 448
 Себестоимость продукта 17—19, 83,
 314
 Серная кислота 7, 289—292
 — концентрирование 290
 — применение 7, 291, 491, 508
 — производство 289—315
 — свойства 289
 Сжижение газов 37, 318, 326, 492
 Силикаты 392—409, 427
 Синтез-газ 318—328, 497
 Синтезы азотной кислоты 343—356
 — аммиака 328—341
 — высокомолекулярных соединений
 534—546, 568—576
 — карбамида 376—379
 — минеральных солей 363
 — основных органических продуктов
 497—526
 — хлористого водорода 423, 424
 Скорость процессов 13, 85—113, 147—
 149, 241, 246, 320, 322, 329—
 331, 344—346, 347, 349, 442, 481,
 484, 485, 500—504, 537, 538,
 541—544
 — — гетерогенных 86, 159, 160, 167
 сл., 180 сл., 188, 246 сл., 296,
 306—309, 540, 544
 — — гомогенных 86, 147—150, 241
 Сланцы 455, 469

- Смешение (см. Перемешивание)
 Смесители 152, 324, 369
 Смолы каменноугольная 459—460, 464—468
 — сманцевая 469
 — синтетические 568—569, 572—575
 Сода 379—391
 — применение 379, 380
 — производство 387—391
 Соли (см. Минеральные соли)
 Соляная кислота 422—425
 Сополимеризация 580
 Спекание 190, 198, 397, 398, 406, 407, 426, 437
 Спирты 41, 493, 502—513
 Сплавы 200, 426, 432—434, 448
 Сталь (см. также Железо) 200, 434, 444—447
 Стекло 395, 404—405
 Степень превращения (см. также Выход продукта) 70, 247, 258, 261, 265, 269
 Сульфат аммония 362
 Суперфосфат 366, 367—371
 Сырье 21—51, 494—500
 — горючее 21, 24, 295, 317, 495, 496
 — животное 22
 — минеральное 21, 26, 414, 426
 — неорганическое 21, 24, 294, 317, 414, 426
 — органическое 21, 25, 42, 317, 494—500
 — растительное 21, 549, 550
 — рудное 21, 414, 426
 Теплопередача 57, 122, 203, 302, 462, 476
 Тепло реакции 121, 192, 258, 259, 295, 302, 304, 424
 Термопластичность смол 572, 573
 Термореактивность смол 573, 574
 Технологические схемы с открытой цепью 113, 311, 323, 350, 352, 465, 510, 515, 517, 519, 551, 562, 575
 — — циклические 114, 335, 505, 512, 523, 525, 571
 Технологический процесс (см. Гомогенный и гетерогенный процесс)
 Технологический режим 62, 63
 Топливо 7, 24, 53, 55, 454
 — газообразное (см. Газы природные и промышленные)
 — жидкое 25, 455, 470—491
 — твердое 25, 437, 438, 450, 451, 455—470
 Углеводороды ароматические 459—460, 465—468, 471—473, 480, 481, 483, 485, 490, 495, 499, 571, 572
 Углеводороды нафтеновые 468, 471, 480, 481, 485, 490
 — неопределенные 468, 480, 485, 490, 507—518, 569—571
 — парафиновые 317, 471, 479—481, 485, 497
 Удобрения (см. Минеральные удобрения)
 Уксусная кислота 137
 Фенол 50, 459, 467, 468, 470, 499, 571—576
 Феноло-альдегидные смолы 571—576
 — — варка 574, 575
 — — новолачные 572, 573
 — — резольные 573, 574
 Фильтрация 48, 389
 Флотация (см. также Обогащение твердых материалов) 31—35, 39, 294, 306, 448
 Формальдегид 497, 502, 575
 Фосфаты 24, 39, 366
 Фосфор 364, 366, 441, 442, 445—447
 Фосфорная кислота термическая 371
 — — экстракционная 371, 372
 Фосфорные удобрения 39, 366—373
 Футеровка 260, 400, 424, 428, 438, 442, 445, 446, 450, 455
 Химизация 8, 41
 Химические волокна 557—565
 Хлор применение 139—141
 — производство 413—422
 Хлорирование 139—141, 171, 495—499, 501
 Хлористый винил 141, 425, 498
 Хлористый водород 152, 422—425, 498, 499
 Целлюлоза 548—554
 — варка 550—554
 — свойства 548
 — сульфатная 553
 — сульфитная 136, 551—553
 Цементы (см. также Вяжущие вещества)
 Цепные реакции 138, 241, 279, 484
 Чугун (см. также Железо) 434, 437—446
 Шихта 438, 442, 450
 Шлаки металлургические 408, 438, 440, 441, 444—446, 449—453
 Штейн 449—452
 Эвтектика 77, 426, 434
 Экзотермические процессы (см. Процессы экзотермические)

Экстракция 36, 37, 182, 190, 191, 470

Электролиз водных растворов 413—421, 436, 452

— расплавов 425, 427—429, 436

Электроды 414, 419, 428

Электрические печи (см. Печи электрические)

Эндотермические процессы (см. Процессы эндотермические)

Энергия 52—60

Энергия активации 103, 232, 242, 306, 341, 484

Этилен 493, 507, 569

— гидратация 508—513

— окисление 507

— полимеризация 569—571

Этиловый спирт 41, 507

— применение 41, 507

— синтетический 41, 508—513

— из сульфитных щелоков 556

Эфиры 143, 498

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	Стр. 3
-----------------------	-----------

Часть первая

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Глава I. Значение и развитие химической промышленности в СССР

1. Значение химической промышленности	7
2. Развитие химической промышленности в СССР	8
3. Основные направления в развитии химической техники	11
4. О качестве и себестоимости химической продукции	16

Глава II. Сырье химической промышленности

1. Характеристика и запасы сырья	21
2. Принципы обогащения сырья	25
3. Комплексное использование сырья и комбинирование предприятий	38
4. Замена пищевого сырья непищевым и растительного минеральным	41
5. Вода в химической промышленности	42

Глава III. Энергетика химической промышленности

1. Виды и источники энергии, применяемой в химической промышленности	52
2. Рациональное использование энергии	56

Глава IV. Основные закономерности химической технологии

1. Понятие о химико-технологическом процессе	61
2. Классификация химико-технологических процессов	62
3. Равновесие в технологических процессах	67
4. Скорость технологических процессов	80
5. Способы увеличения скорости процесса	95
6. Технологические схемы	113
7. Проектирование и моделирование химико-технологических процессов и реакторов	115

Глава V. Гомогенные процессы

1. Характеристика гомогенных химических процессов	135
2. Гомогенные процессы в газовой фазе	138
3. Гомогенные процессы в жидкой фазе	143

Основные закономерности гомогенных процессов	144
Некоторые типичные аппараты для проведения гомогенных процессов	152

Глава VI. Гетерогенные процессы

1. Введение	156
2. Процессы в системе газ — жидкость (Г — Ж)	162
3. Процессы в системе жидкость — твердое (Ж — Т)	174
4. Процессы в системе газ — твердое (Г — Т)	183
5. Процессы в бинарных твердых, двухфазных жидких и в многофазных системах	190

Глава VII. Высокотемпературные процессы и аппараты

1. Высокие температуры как средство интенсификации химико-технологических процессов	192
2. Условия, ограничивающие повышение температуры химико-технологических процессов	199
3. Печи	201

Глава VIII. Каталитические процессы и аппараты

1. Значение и области применения катализа	230
2. Сущность и виды катализа	230
3. Гомогенный и гетерогенный катализ	239
4. Свойства твердых катализаторов и их изготовление	253
5. Аппаратурное оформление каталитических процессов	255
6. Основные элементы технологических расчетов контактных аппаратов для газовых смесей	272
7. Использование фотохимических, радиохимических, биохимических, плазменно-химических процессов и ультразвука в химической технологии	279

Часть вторая

ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Глава IX. Производство серной кислоты

1. Свойства, применение и способы получения	289
2. Производство сернистого газа	293
3. Контактный способ производства серной кислоты	304

Глава X. Синтез аммиака

1. Связанный азот и его значение	316
2. Методы связывания атмосферного азота	316
3. Получение азота и кислорода разделением воздуха	317
4. Производство водорода и азото-водородной смеси для синтеза аммиака	318
5. Синтез аммиака	328

Глава XI. Производство азотной кислоты

1. Общие сведения	342
2. Физико-химические основы производства	343
3. Производство разбавленной азотной кислоты	350
4. Получение концентрированной азотной кислоты	354

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

	ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	H ¹ ВОДОРОД 1,008				
2	II	Li ³ ЛИТИЙ 6,94	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ 9,013	B ⁵ БОР 10,82	C ⁶ УГЛЕРОД 12,011	N ⁷ АЗОТ 14,007
3	III	Na ¹¹ НАТРИЙ 22,99	Mg ¹² МАГНИЙ 24,32	Al ¹³ АЛЮМИНИЙ 26,98	Si ¹⁴ КРЕМНИЙ 28,09	P ¹⁵ ФОСФОР 30,975
4	IV	K ¹⁹ КАЛИЙ 39,10	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc ²¹ СКАНДИЙ 44,96	Ti ²² ТИТАН 47,90	V ²³ ВАНАДИЙ 50,95
	V	Cu ²⁹ МЕДЬ 63,55	Zn ³⁰ ЦИНК 65,37	Ga ³¹ ГАЛЛИЙ 69,72	Ge ³² ГЕРМАНИЙ 72,60	As ³³ МЫШЬЯК 74,92
5	VI	Rb ³⁷ РУБИДИЙ 85,47	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ 87,62	Y ³⁹ ИТТРИЙ 88,91	Zr ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb ⁴¹ НИОБИЙ 92,91
	VII	Ag ⁴⁷ СЕРЕБРО 107,87	Cd ⁴⁸ КАДМИЙ 112,40	In ⁴⁹ ИНДИЙ 114,82	Sn ⁵⁰ ОЛОВО 118,70	Sb ⁵¹ СУРЬМА 121,75
6	VIII	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ 132,91	Ba ⁵⁶ БАРИЙ 137,34	La * ЛАНТАН 138,91	Hf ⁷² ГАФНИЙ 178,50	Ta ⁷³ ТАНТАЛ 180,95
	IX	Au ⁷⁹ ЗОЛОТО 197,00	Hg ⁸⁰ РТУТЬ 200,60	Tl ⁸¹ ТАЛЛИЙ 204,37	Pb ⁸² СВИНЕЦ 207,19	Bi ⁸³ ВИСМУТ 209,00
7	X	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ [226,05]	Ac ** АКТИНИЙ [227]	Ku ¹⁰⁴ КУРЧАТОВИЙ [270]	
* Л А Н Т А Н						
		Ce ⁵⁸ ЦЕРИЙ 140,12	Pr ⁵⁹ ПРАЗЕОДИМ 140,91	Nd ⁶⁰ НЕОДИМ 144,24	Pm ⁶¹ ПРОМЕТИЙ [145]	Sm ⁶² САМАРИЙ 150,35
						Eu ⁶³ ЕВРОПИЙ 152,0
						Gd ⁶⁴ ГАДОЛИНИЙ 157,25
** А К Т И						
		Th ⁹⁰ ТОРИЙ 232,04	Pa ⁹¹ ПРОТАКТИНИЙ [231]	U ⁹² УРАН 238,03	Np ⁹³ НЕПТУНИЙ [237]	Pu ⁹⁴ ПЛУТОНИЙ [242]
						Am ⁹⁵ АМЕРИЦИЙ [243]
						Cm ⁹⁶ КЮРИЙ [247]

ЭЛЕМЕНТОВ ДИ МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

VI	VII	VIII			0	ЭЛЕМЕНТЫ
	(H)				He	Гелий
8 O кислород 16,0000	9 F фтор 19,00				Ne	Неон
16 S сера 32,060	17 Cl хлор 35,45				Ar	Аргон
24 Cr хром 52,00	25 Mn марганец 54,94	26 Fe железо 55,85	27 Co кобальт 58,94	28 Ni никель 58,71		
34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,90				Kr	Криптон
42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций (90)	44 Ru рутений 101,4	45 Rh родий 102,91	46 Pd палладий 106,4		
52 Te теллур 127,60	53 I йод 126,91				Xe	Ксенон
74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,22	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,2	78 Pt платина 195,09		
84 Po полоний [210]	85 At астат [210]				Rn	Радон

Э Л Е М Е Н Т О В

65 Tb тербий 158,93	66 Dy диспрозий 162,50	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tu тулий 168,94	70 Yb ytterбий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
---------------------------	------------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	-----------------------------	----------------------------

Э Л Е М Е Н Т О В

97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [249]	99 Es эйнштейний [253]	100 Fm фермий [253]	101 Md менделевий [256]	102 No нобелий [254]	103 Lr лоуренсий [257]
---------------------------	-----------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

1р.08к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКВА
1970 год ВУСШАЯ ШКОЛА

