

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

2

$$u = \frac{dx}{dt} = k\Delta C,$$

2

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

период	ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
I	I					
II	2	3 6,939 Li литий	4 9,0122 Be бериллий	5 10,811 B бор	6 12,01115 C углерод	7 14,0067 N азот
III	3	11 22,9898 Na натрий	12 24,305 Mg магний	13 26,9815 Al алюминий	14 28,086 Si кремний	15 30,9738 P фосфор
IV	4	19 39,102 K калий	20 40,08 Ca кальций	21 44,956 Sc скандий	22 47,90 Ti титан	23 50,942 V ванадий
	5	29 63,546 Cu медь	30 65,37 Zn цинк	31 69,72 Ga галлий	32 72,59 Ge германий	33 74,9216 As мышьяк
V	6	37 85,47 Rb рубидий	38 87,62 Sr стронций	39 88,905 Y иттрий	40 91,22 Zr цирконий	41 92,906 Nb ниобий
	7	47 107,868 Ag серебро	48 112,40 Cd кадмий	49 114,82 In индий	50 118,69 Sn олово	51 121,75 Sb сурьма
VI	8	55 132,905 Cs цезий	56 137,34 Ba барий	57 138,91 La лантан	72 178,49 Hf гафний	73 180,948 Ta тантал
	9	79 196,967 Au золото	80 200,59 Hg ртуть	81 204,37 Tl таллий	82 207,19 Pb свинец	83 208,980 Bi висмут
VII	10	87 [223] Fr франций	88 [226] Ra радий	89 [227] Ac актиний	104 [260] Ku курчатовий	105
* л а н т а						
58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,907	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [147]	62 Sm самарий 150,35	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25
** а к т и н						
90 Th торий 232,038	91 Pa пратактиний [231]	92 U уран 238,03	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am америций [243]	96 Cm кюрий [247]

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

VI		VII		VIII					
		1 1,00797 H водород					2 4,00260 He гелий		
8 15,9994 O кислород		9 18,9984 F фтор					10 20,179 Ne неон		
16 32,064 S сера		17 35,453 Cl хлор					18 39,948 Ar аргон		
24 Cr хром	51,996	25 Mn марганец	54,9380	26 Fe железо	55,847	27 Co кобальт	58,9332	28 Ni никель	58,71
34 78,96 Se селен		35 79,904 Br бром					36 83,80 Kr криптон		
42 Mo молибден	95,94	43 Tc технеций	99	44 Ru рутений	101,07	45 Rh родий	102,905	46 Pd палладий	106,4
52 127,60 Te теллур		53 126,9044 I иод					54 131,30 Xe ксенон		
74 W вольфрам	183,85	75 Re рений	186,2	76 Os осмий	190,2	77 Ir иридий	192,2	78 Pt платина	195,09
[210] 84 Po полоний		[210] 85 At астат					[222] 86 Rn радон		

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

в двух частях

Издание третье, переработанное и дополненное

Под редакцией проф. И. П. Мухленова

ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

ЧАСТЬ II

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

6П7.1

О-97

УДК 66.0(075.8)

И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Д. А. Кузнецов,
А. Г. Амелин, Е. С. Гумаркина, И. Э. Фурмер.

Рецензент: проф Н. Н. Терпиловский (Казанский химико-технологический институт)

О-97

Общая химическая технология. В 2-х частях. Под ред. И. П. Мухленова. Учебник для вузов. Ч. II. Важнейшие химические производства. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Выш. школа», 1977.

На обороте тит. л. авт.: И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Д. А. Кузнецов и др.

288 с. с ил.

Во второй части учебника «Общая химическая технология» рассмотрены типовые и наиболее важные в народнохозяйственном отношении производства, основанные на процессах химической технологии. На основе общих закономерностей приведены механизмы реакций, обоснование условий ведения процессов и принципы устройства реакционной аппаратуры, а также проводятся технико-экономические сопоставления. В третьем издании при описании производства учтены научные достижения в промышленности.

О $\frac{31401-020}{001(01)-77}$ 56-77

6П7.1

В настоящее время известно свыше 50 000 индивидуальных неорганических и около 3 млн. 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 рассматриваются лишь типовые химико-технологические процессы и соответствующие аппараты на примерах производств, имеющих наибольшее народнохозяйственное значение.

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 получаются и органические и неорганические продукты. Имеются производства, в которых из неорганических веществ получают продукты, относящиеся к органическим веществам, например производство карбамида из аммиака и двуокиси углерода. Производства органических и неорганических веществ часто бывают взаимосвязаны и рационально комбинируются на одном химическом предприятии. Так, для процессов гидрирования, хлорирования, гидрохлорирования, нитрования, сульфирования, омыления органических веществ необходимы соответствующие неорганические агенты, которые вырабатываются на тех же предприятиях, что и органические вещества.

Синтез-газ ($n\text{CO} + m\text{H}_2$), получаемый конверсией метана с водяным паром, служит источником для производства водорода, исполь-

* К органическим веществам относят соединения углерода, кроме двуокиси углерода, ее солей и карбидов металлов, которые причисляют к неорганическим веществам.

зуемого в синтезе аммиака, а при других соотношениях CO и H_2 , из них получают предельные и непредельные углеводороды, а также спирты.

Во второй части глава I написана И. П. Мухленовым и А. Г. Амелиным; главы II и III переработана для 3-го издания Л. Д. Кузнецовым; главы IV и V написаны Е. С. Тумаркиной, глава VI — А. Я. Авербухом; глава VII — И. Э. Фурмер; глава VIII — И. Э. Фурмер и А. Г. Амелиным; гл. IX и X — А. Я. Авербухом; глава XI — Е. С. Тумаркиной.

1. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Свойства. Безводная серная кислота (моногидрат) 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 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 трехоксида серы 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.

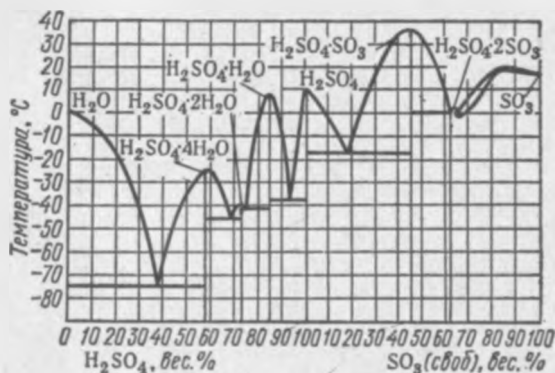


Рис. 1. Диаграмма кристаллизации системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$

Для производства, транспортировки, применения серной кислоты большое значение имеет изменение температуры плавления и температуры кипения ее в зависимости от концентрации. Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации от 0% H_2SO_4 до 64,35% SO_3 своб. последовательно образуется шесть гидратов, являющихся индивидуальными химическими соединениями, которые взаимно не растворимы в твердом виде, а образуют эвтектические смеси (см. ч. I, рис. 61). 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, (см. ч. I, рис. 61). Рис. 1 показывает, что в зимнее время при низких температурах нельзя производить и применять кислоту кон-

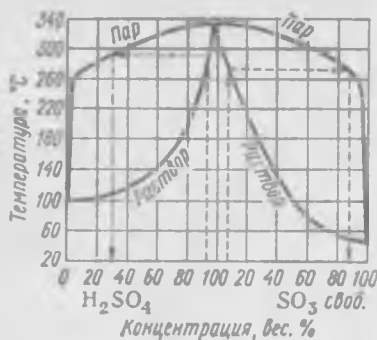


Рис. 2. Диаграмма кипения системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ при атмосферном давлении

туру конденсации паров и кипения жидкости $336,6^\circ\text{C}$. При небольшом изменении состава в обе стороны от азеотропной точки температура начала конденсации пара, называемая точкой росы, сильно отличается от температуры начала кипения жидкого раствора. Соответственно отличаются составы жидкой фазы и полученных из нее паров (или наоборот).

Диаграмму кипения системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ на рис. 2 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 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ и выше 400°C уже содержат больше молекул SO_3 , чем H_2SO_4 . Дальнейшее нагревание вызывает диссоциацию SO_3 : $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. 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. Тепловые эффекты реакций получения серной кислоты и промежуточных соединений при 298K (25°C) имеют следующие значения:

Реакция	кДж/моль	ккал/моль
$\text{S (газ)} \rightarrow \text{S (ромб.)}$	64,8	15,5
$\text{S (ромб.)} + \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (газ)}$	289	71,0
$\text{SO}_2 \text{ (газ)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{SO}_3 \text{ (газ)}$	96,1	22,91
$\text{SO}_3 \text{ (газ)} \rightarrow \text{SO}_3 \text{ (жидк.)}$	39,8	9,50
$\text{SO}_3 \text{ (газ)} + \text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (газ)}$	125,0	29,83
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (газ)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (жидк.)}$	50,2	11,98
$\text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (жидк.)}$	44,1	10,52

центрацией, близкой к чистой 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. 1. Смесь, соответствующая 98,3% H_2SO_4 , является азеотропной и имеет единую темпера-

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 углеводов, которые содержат не воду как таковую, а водород и кислород в сочетании $H : O = 2$. Дерево и другие растительные и животные ткани, содержащие целлюлозу ($C_6H_{10}O_5$)_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. 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 волокна 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 50—80%-ную кислоту. Такую кислоту концентрируют выпариванием воды, при этом используют диаграмму, приведенную на рис. 1.

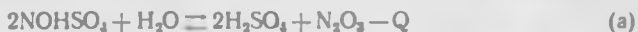
Производство серной кислоты в России составляло в 1913 г. 0,15 млн. т, а в 1975 г. в СССР производство ее достигло 18,6 млн. т. По масштабам производства Россия занимала в 1913 г. 13-е место в мире, а ныне наша страна опередила все страны мира, за исключением США.

Способы получения. Еще в XIII в. серную кислоту получали 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.

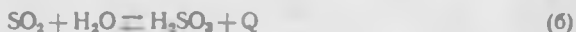
В настоящее время серная кислота производится двумя способами: нитрозным, существующим более 200 лет, и контактным, освоенным в промышленности в конце XIX и начале XX в. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный). Первой стадией сернокислотного производства по любому методу является получение двуокиси серы при сжигании сернистого сырья. После очистки двуокиси серы (особенно в контактном методе) ее окисляют до триоксида серы, которая 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 двуокиси серы в триоксид 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 свыше 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 аппаратурному признаку называют башенным. Сущность башенного способа заключается в том, что полученная при сжигании сернистого сырья двуокись серы, содержащая примерно 9% SO_2 и 9—10% O_2 , очищается от частиц коледанного огарка и поступает в башенную систему, состоящую из нескольких (четырёх — семи) башен с насадкой. Башни с насадкой работают по принципу идеального вытеснения при политермическом режиме. Температура газа на входе в первую башню около 350° С. В башнях протекает ряд абсорбционно-десорбционных процессов, осложненных химическими превращениями. В первых двух-трех башнях насадка орошается нитрозой, в которой растворенные окислы азота химически связаны в виде нитрозилсерной кислоты NOHSO_3 . При высокой температуре нитрозилсерная кислота гидролизуеться по уравнению



Двуокись серы 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 дает серную кислоту:



Оксид азота десорбируется в газовую фазу и окисляется до двуокиси азота кислородом воздуха:



Оксиды азота NO и $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ поглощаются серной кислотой в последующих трех-четыре башнях по реакции, обратной уравниванию (а). Для этого в башни подают охлажденную серную кислоту с малым содержанием нитрозы, вытекающую из первых башен. При абсорбции оксидов получается нитрозилсерная кислота, участвующая в процессе. Таким образом, оксиды азота совершают кругооборот и теоретически не должны расходоваться. На практике же из-за неполноты абсорбции имеются потери оксидов азота. Расход оксидов азота в пересчете на HNO_3 составляет 10—20 кг на тонну моногидрата H_2SO_4 . Нитрозным способом получают загрязненную примесями и разбавленную 75—77%-ную серную кислоту, которая используется в основном для производства минеральных удобрений.

2. ПРОИЗВОДСТВО ДВУОКИСИ СЕРЫ

Двуокись серы SO_2 — это бесцветный газ, в 2,3 раза тяжелее воздуха, с резким запахом. Чистая (100%-ная) SO_2 при атмосферном давлении и -10°C сжижается. При растворении SO_2 в воде образуется слабая и нестойкая сернистая кислота $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$. Сырьем для производства двуокиси серы (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 FeS_2 , медный колчедан FeCuS_2 , медный блеск Cu_2S , цинковая обманка ZnS , а также PbS , CoS , NiS и др.; 3) сульфаты: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 , а также Na_2SO_4 , MgSO_4 и др.

Свыше 40% серной кислоты в СССР производится из газа, полученного обжигом серного колчедана, состоящего из минерала пирита и примесей. Чистый пирит FeS_2 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 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 двуокиси серы.

При обжиге концентратов сульфидов меди, цинка и других цветных металлов на металлургических заводах тоже получается двуокись серы, которая используется для производства серной кислоты. Таким образом, производство цветных металлов из сернистых руд комбинируется с производством двуокиси серы. Свыше 25% серной кислоты получается из отходящих газов цветной металлургии. Значительная часть сернистых газов в цветной металлургии получается с содержанием SO_2 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 двуокиси серы 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°C, легко воспламеняется 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.

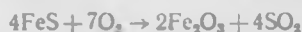
Каменный уголь всегда содержит около 1—3% серы. При сжигании угля в топках сера сгорает и выделяется в виде SO_2 в атмосферу. Разработаны абсорбционно-десорбционные способы обезвреживания дымовых газов, при которых SO_2 извлекается из газа и может быть использована для производства серной кислоты. Однако себестоимость двуокиси серы, извлеченной из дымовых газов, в несколько раз выше, чем полученной обжигом колчедана, поэтому она используется лишь в ничтожной степени. Во всем мире выбрасывается в атмосферу двуокиси серы в 2 с лишним раза больше, чем используется в мировом производстве серной кислоты. При коксовании каменного угля, а также при переработке нефти содержащаяся в них сера частично переходит в газ в виде сероводорода. При очистке газа получают элементарную серу или газообразный сероводород, который сжигают, получая двуокись серы и из нее 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 двуокись серы, которую можно перерабатывать на серную кислоту. Рассмотрим производство двуокиси серы 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 выше 500°C прежде всего происходит диссоциация пирита: $2\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \text{S}_2$. Сера быстро сгорает в газовой фазе: $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2$. Сульфид железа окисляется по уравнению



В действительности, 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 неоокисленному ядру FeS и обратной диффузией двуокиси

серы 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_2 . Трехокись серы получается вследствие окисления SO_2 при каталитическом действии огарка, а также за счет разложения сульфатов, которые могут содержаться в колчедане или 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. 3. Оптимальные условия обжига можно определить, анализируя влияние на скорость процесса различных условий по уравнению гетерогенного процесса:

$$dG_{\text{SO}_2}/d\tau = kF \Delta C. \quad (1.1)$$

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 неприменимы. 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. Внешне диффузионные процессы интенсифицируются перемешиванием колчедана в воздухе, однако общий

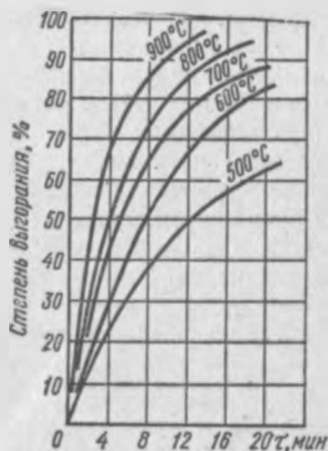


Рис. 3. Влияние температуры на степень выгорания серы из колчедана

процесс горения лимитирует в основном диффузия кислорода и двуокиси серы в порах окиси железа, нарастающей по мере обжига на зерне колчедана. 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

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2}, \quad (1.2)$$

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. ч. I, рис. 72) являются универсальными для обжига любого сыпучего сернистого сырья. В них обжигают флотационный и рядовой серный колчедан, сульфидные руды цветных металлов и серосодержащую 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 составляет в среднем 225 кг обожженного колчедана на 1 м² сводов печи в сутки или около 185 кг на 1 м³ объема печи в сутки **. При слоевом сжигании флотационный колчедан легко спекается в куски, поэтому в печи недопустима темпе-

* 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.

ратура 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.

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. ч. I, рис. 74) 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 $700-1000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сут}$. Тепло газов, выходящих с температурой 1000°C , используется в котлах-утилизаторах для получения пара.

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. ч. I, рис. 75) 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 $1000-1800 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сут}$. При этом можно получать газ, содержащий до 15% SO_2 при 0,5% 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 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 вытеснили полочные печи в сернокислотной промышленности и цветной металлургии.

Материальный и тепловой баланс печи для обжига колчедана рассчитывают по общепринятой методике (см. ч. I, гл. II). В качестве примера рассмотрим материальный и тепловой баланс печи КС-450.

Исходные данные для расчета:

Производительность печи (100% H_2SO_4) $G_{H_2SO_4}$, т/ч	20,833
Степень использования серы β	0,885
Расход сухого колчедана (45% S) на 1 т H_2SO_4 , т	0,82
Содержание, %:	
серы в колчедане C_S	41
влаги в колчедане $C_{вл}$	6
серы в огарке $C_{S(ог)}$	1
SO_2 в сухом обжиговом газе C_{SO_2}	14,5
SO_3 в сухом обжиговом газе C_{SO_3}	0,1
Температура, °C:	
колчедана $t_{колч}$	20
воздуха $t_{воз}$	20
обжигового газа на выходе из печи t_r	850
огарка $t_{ог}$	860
Относительная влажность воздуха ϕ , %	50

Расчет:

Общее содержание серы в колчедане:

$$G_S = \frac{M_S G_{H_2SO_4} 1000}{M_{H_2SO_4} \beta} = \frac{32,06 \cdot 20,833 \cdot 1000}{98,08 \cdot 0,885} = 7695 \text{ кг/ч.}$$

Количество сухого колчедана:

$$G_{колч} = \frac{G_S 100}{C_S} = \frac{7695 \cdot 100}{41} = 18\,768 \text{ кг/ч.}$$

Количество влаги в колчедане:

$$G_{вл} = \frac{G_{колч} \cdot C_{вл}}{100 - C_{вл}} = \frac{18\,768 \cdot 6}{100 - 6} = 1198 \text{ кг/ч.}$$

Количество огарка

$$G_{ог} = \frac{160 - C_S}{160 - C_{S(ог)}} G_{колч} = \frac{160 - 41}{160 - 1} 18\,768 = 0,748 \cdot 18\,768 = 14\,038 \text{ кг/ч.}$$

Количество серы в огарке:

$$G_{S(ог)} = \frac{G_{ог} \cdot C_{S(ог)}}{100} = \frac{14\,038 \cdot 1}{100} = 140 \text{ кг/ч.}$$

Потери серы с огарком:

$$\frac{G_{S(ог)} \cdot 100}{G_S} = \frac{140 \cdot 100}{7695} = 1,82\%.$$

Количество выгоревшей серы:

$$G_S - G_{S(ог)} = 7695 - 140 = 7555 \text{ кг/ч.}$$

Общий объем $SO_2 + SO_3$:

$$V_{(SO_2 + SO_3)} = \frac{(G'_S - G_{S(ог)}) 22,4}{M_S} = \frac{7555 \cdot 22,4}{32,06} = 5279 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Объем SO_2 :

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{V_{(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}} = \frac{5279 \cdot 14,5}{14,5 + 0,1} = 5243 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем SO_3 :

$$V_{\text{SO}_3} = V_{(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} - V_{\text{SO}_2} = 5279 - 5243 = 36 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

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 соотношение числа молекул кислорода к числу молекул двуокиси серы, по балансовому уравнению $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; $m = 11 : 8 = 1,375$.

$$C_{\text{O}_2} = 21 - \left[1,375 - \frac{21(1,375-1)}{100} \right] 14,5 - \left[1,375 + 0,5 \frac{21(1,375-0,5)}{100} \right] 0,1 = 2,06\%.$$

Объем сухого обжигового газа:

$$V_r = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot 100}{C_{\text{SO}_2}} = \frac{5243 \cdot 100}{14,5} = 36\,159 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем кислорода в обжиговом газе:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{V_r C_{\text{O}_2}}{100} = \frac{36\,159 \cdot 2,057}{100} = 744 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем азота в обжиговом газе:

$$V_{\text{N}_2} = V_r - (V_{\text{SO}_2} + V_{\text{SO}_3} + V_{\text{O}_2}) = 36\,159 - (5243 + 36 + 744) = 30\,136 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем сухого воздуха, поступающего на обжиг колчедана (воздух содержит 79% N_2),

$$V_a = \frac{V_{\text{N}_2} \cdot 100}{C_{\text{N}_2}} = \frac{30\,136 \cdot 100}{79} = 38\,147 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Материальный баланс печи КС-450

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кг	м ³		кг	м ³
Колчедан	18 768	—	Огарок	14 038	
Влага колчедана	1 198	—	Обжиговый газ:		
Сухой воздух . . .	49 400	38 147	SO ₂	15 337	5 243
			SO ₃	129	36
			O ₂	1 063	744
			N ₂	37 600	30 136
Влага с воздухом	358	445	H ₂ O	1 556	1 836
Всего	69 724	38 592	Всего	69 724	38 095

Объем паров в воздухе (при 20° С и относительной влажности воздуха $\varphi = 50\%$ давление паров воды в нем равно $P_{H_2O} = 8,77$ мм рт. ст.):

$$V_{H_2O} = \frac{V_n P_{H_2O}}{760 - P_{H_2O}} = \frac{38\,147 \cdot 8,77}{760 - 8,77} = 445 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Общий объем паров воды в обжиговом газе:

$$V_{H_2O} = \frac{G_{в.1} \cdot 22,4}{M_{H_2O}} + V_{H_2O} = \frac{1198 \cdot 22,4}{18} + 445 = 1936 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Тепловой баланс печи, рассчитанный на основе материального с применением расчетных формул, приведенных в ч. I гл. II, сведен в следующую таблицу:

Тепловой баланс печи КС-450

Приход	Количество		Расход	Количество	
	10 ⁶ кДж	%		10 ⁶ кДж	%
Тепло сухого колчедана	204	0,20	Тепло огарка	8 380	8,2
Тепло влаги колчедана	101	0,10	Тепло обжигового газа	46 128	45,3
Тепло сухого воздуха	993	0,97	Теплопотери	1 022	1,0
Тепло влаги воздуха	13,4	0,01	Тепло на получение пара в кипящем слое	46 437	45,5
Тепло горения колчедана	100 656	98,72			
Всего . . .	~ 101 967	100	Всего . . .	101 967	100

Как видно из таблицы теплового баланса, тепло горения колчедана преобладает над другими статьями прихода тепла, так что ими можно пренебречь в ориентировочных расчетах. 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. 4 приведена диаграмма теплового баланса.

Расчет основных показателей печи КС-450

Исходные данные для расчета:

Высота кипящего слоя печи КС в спокойном состоянии, H_0 , м	1,0
Интенсивность работы печи I , кг/м ² · сут	10 000
Количество сжигаемого сухого колчедана, содержащего 41% S, $G_{колч.}$, кг/ч	18 768
Температура газа, °С:	
на входе в котел-утилизатор $t_{вх}$	850
на выходе из котла-утилизатора $t_{вых}$	450
Теплоемкость обжигового газа c_r , кДж/м ³	1,43

Диаметр печи определяем исходя из уравнения

$$F = (\pi D^2)/4 = 24G'/I,$$

где F — поверхность пода печи, м^2 ; G' — количество сухого колчедана (45% S), сжигаемого в печи, определяют по формуле

$$G' = \frac{G_{\text{колч}} C_S}{45} = \frac{18\,768 \cdot 41}{45} = 17\,100 \text{ кг/ч},$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 24 G'}{\pi l}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 24 \cdot 17\,100}{3,14 \cdot 10\,000}} = 7,3 \text{ м}.$$

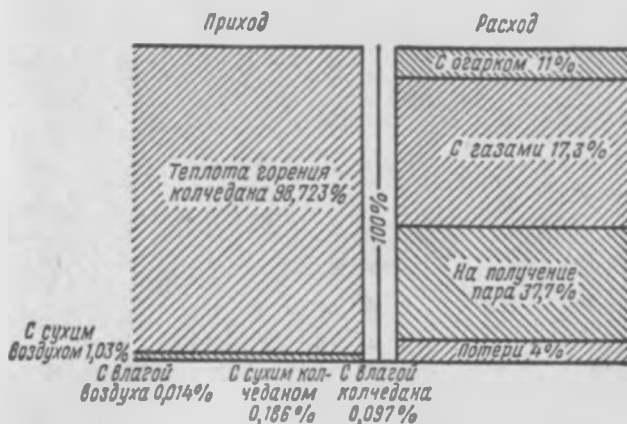


Рис. 4. Диаграмма теплового баланса печи КС-100

Количество тепла, используемого в котле-утилизаторе (если потери тепла в нем составляют 1%), определяют по уравнению

$$Q_k = V_{c_r} (t_{вх} - t_{вых}) 0,99 = 38\,095 \cdot 1,43 (850 - 450) 0,99 = 21\,500\,000 \text{ кДж/ч}.$$

Общее количество используемого тепла (в печи КС и в котле-утилизаторе) составляет [учитывая, что $Q_n = 46\,437\,000$ кДж/ч (см. тепловой баланс)]

$$Q_{\text{общ}} = Q_n + Q_k = 46\,437\,000 + 21\,500\,000 = 67\,937\,000 \text{ кДж/ч}.$$

Количество получаемого пара:

$$\Pi = \frac{Q_{\text{общ}}}{q} = \frac{67\,937\,000}{2790} = 24\,400 \text{ кг/ч},$$

где q — энтальпия пара при 40 атм, $q = 2790$ кДж/кг.

Количество получаемого пара в пересчете на 1 т H_2SO_4

$$\Pi = \frac{24\,400}{20,833} = 1167 \text{ кг/т } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

или 1,17 т/т H_2SO_4 .

Мощность устанавливаемых на заводах печей возрастает из года в год. Их производительность достигает уже 1000 т/сут. Методика приведенных расчетов применима независимо от мощности печи.

Сжигание серы происходит проще и легче, чем обжиг колчедана, по реакции



Фактически сера перед горением плавится (т. пл. $\approx 113^\circ\text{C}$), испаряется (т. кип. $\approx 444^\circ\text{C}$) и сгорает в газовой фазе. Таким образом, сам процесс горения гомогенный. Расчет состава газа по формуле (1.2) при сжигании серы упрощается, так как $m = 1$. При сжигании серы в воздухе ($n = 21$)

$$C_{O_2} = 21 - C_{SO_2}, \quad (1.3)$$

т. е. теоретически можно получить газ, содержащий 21% SO_2 . Фактически дают избыток воздуха и получают в печах сернокислотного производства газ, содержащий около 12% SO_2 , а в целлю-

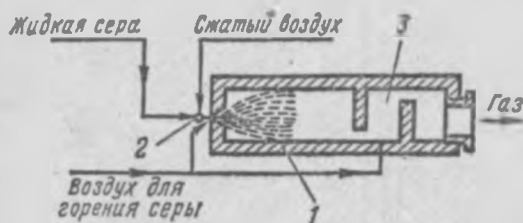


Рис. 5. Форсуночная печь для сжигания серы:

1 — стальной цилиндр с футеровкой; 2 — форсунка; 3 — камера дожигания паров серы

лозном производстве — до 16% SO_2 . Для сжигания чистой серы применяют форсуночные (рис. 5) и циклонные печи. Перед подачей в печь серу плавят густым паром в плавильном котле, отфильтровывают от примесей и распыляют сжатым воздухом через форсунку в печи; при этом сера испаряет-

ся 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. После грубой очистки газ проходит под трубами парового котла, производящего пар высоких параметров. Более полная очистка газа до содержания в нем пыли 0,1 г/м³ 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 двуокиси серы в трехокись, 3) абсорбцию трехокиси серы серной кислотой. Главной стадией является контактное окисление SO_2 в SO_3 ; по названию этой операции именуется и весь способ.

Контактное окисление двуокиси серы является типичным примером гетерогенного окислительного экзотермического катализа. 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 :

$$x_p = \frac{G^*}{G_{\max}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{SO}_3}^*}, \quad (\text{I.4})$$

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 (а); $p_{\text{SO}_2}^*$ и $p_{\text{SO}_3}^*$ — равновесные парциальные давления SO_2 и SO_3 или равновесные объемные концентрации *.

Повышение давления увеличивает и скорость реакции (а). Количественно равновесие вычисляют по константе, которая определяется как корень квадратный из общепринятой константы равновесия [см. ч. I, уравнение (II.5)]:

$$K_1 = \sqrt{K_p} = \sqrt{\frac{(p_{\text{SO}_3}^*)^2}{(p_{\text{SO}_2}^*)^2 p_{\text{O}_2}^*}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* \sqrt{p_{\text{O}_2}^*}}, \quad (\text{I.5})$$

или в пересчете на начальные концентрации SO_2 (p_{SO_2}) и O_2 (p_{O_2})

$$K_1 = \frac{x_p}{1 - x_p} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}{P(100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p)}}}, \quad (\text{I.6})$$

где P — общее давление газа, обычно равное $1 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Зависимость K_1 от температуры, показанная для производственного интервала температур на рис. 6, вычисляется по уравнению Вант-Гоффа [см. ч. I, (II.26)]. 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 (I.6) при $P = 1 \text{ атм}$:

$$x_p = \frac{K_1}{K_1 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}{p_{\text{O}_2} - 0,5 p_{\text{SO}_2} x_p}}}. \quad (\text{I.7})$$

* Равновесные объемные концентрации обозначают символом C^* .

Из (I.7) вычисляют x_p методом последовательных подстановок в подкоренное выражение предварительно вычисленного значения

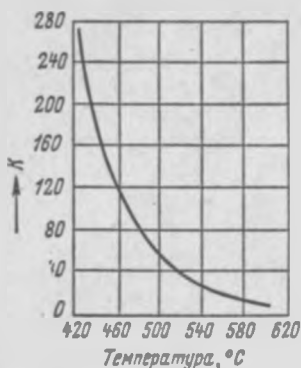


Рис. 6. Зависимость константы равновесия K от температуры при атмосферном давлении

уменьшения порядка реакции на скорость процесса. Согласно уравнению $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ скорость прямой реакции гомогенного некаталитического окисления SO_2 должна выражаться уравнением третьего порядка (порядок реакции $n = 2 + 1 = 3$):

$$\bar{u} = dC_{\text{SO}_3}/d\tau = k_1 C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (\text{I.8})$$

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 $E \geq 280$ кДж/г-моль SO_3 . На окисножелезном катализаторе (Fe_2O_3) скорость прямой реакции выражается уравнением

$$\bar{u} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_k \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{1,5} C_{\text{O}_2}, \quad (\text{I.9})$$

согласно которому порядок снижается до $n = 1,5 + 1 = 2,5$, а энергия активации составляет $E_k = 160$ 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

$$\bar{u} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_k \left(\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{0,8} C_{\text{O}_2}, \quad (\text{I.10})$$

$n = 0,8 + 1 = 1,8$ и $E_k = 92$ кДж/г-моль при $t_3 > 400^\circ \text{C}$. Уравнение (I.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 :

$$u = k_{\kappa} C_{O_2} \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2} + 0,7 C_{SO_2}} \left[1 - \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2} C_{O_2}^{1/2} K_p} \right)^2 \right]. \quad (I.11)$$

Однако анализ механизма каталитического процесса, а также и приближенные вычисления проще делать по (I.10), поэтому в дальнейшем им и будем пользоваться.

Для наиболее активного платинового катализатора (металлическая платина)

$$u = \frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k_{\kappa} \frac{C_{SO_2} - C_{SO_2}^*}{\sqrt{C_{SO_2}}}, \quad (I.12)$$

где $C_{SO_2}^*$ — равновесная концентрация SO_2 ; $n = 1$ и $E_{\kappa} = 68$ 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

$$A = \frac{k_{\kappa}}{k} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (I.13)$$

где $\Delta E = E - E_{\kappa}$.

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 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 оксиды щелочных металлов, обычно применяются активатор K_2O ; носителем служат пористые алюмосиликаты. Обычные ванадиевые контактные массы представляют собой пористые гранулы, таблетки или кольца. При катализе окись калия превращается в $K_2S_2O_7$, а контактная масса в общем представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора пятиокиси ванадия в жидком пиросульфате калия.

Ванадиевая контактная масса эксплуатируется при $400\text{—}600^\circ \text{C}$. При увеличении температуры выше 600°C начинается необратимое снижение активности катализатора вследствие спекания активных компонентов с образованием неактивных соединений, не растворимых в пиросульфате калия. При понижении температуры активность катализатора резко снижается вследствие превращения V^{5+}

в V^{4+} с образованием малоактивного сульфата ванадила $VOSO_4$. Это процесс обратимый и чем больше соотношение $SO_2 : O_2$ в газе, тем выше температура образования $VOSO_4$, т. е. температура зажигания t_z . В производственных условиях на конечных стадиях окисления SO_2 , когда $O_2 : SO_2 > 30$, $t_z < 400^\circ C$, а при первых стадиях окисления при переработке концентрированных газов достигает $500^\circ C$. Для обычного газа, содержащего 7% SO_2 и 11% O_2 , температура зажигания на начальной стадии окисления составляет около $440^\circ C$. При этой температуре энергия активации резко падает от $E = 188$ кДж/г-моль SO_2 (на сульфате ванадила) до 92 кДж/г-моль SO_2 (на $V_2O_5 + K_2O$).

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 $SO_2 \cdot O \cdot$ катализатор; 4) перегруппировки электронов с образованием комплекса $SO_3 \cdot$ 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. ч. 1, (I.14)], выражается кинетическим уравнением Борескова (I.10), справедливым для аппаратов идеального вытеснения:

$$u = \frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k_k \Delta C = k_k \left[\frac{C_{SO_2} - C_{SO_2}^*}{C_{SO_2}} \right]^{0.8} C_{O_2},$$

где C_{SO_2} , $C_{SO_2}^*$, C_{O_2} — текущие концентрации в данный момент; $C_{SO_2}^*$ — равновесная концентрация. После замены текущих концентраций начальными кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k_k \frac{(x_D - x)^{0.8}}{C_{SO_2} x^{0.8}} \left(C_{O_2} - \frac{C_{SO_2} x}{2} \right), \quad (I.14)$$

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 отнесен к объему газа V_r , проходящему через аппарат в единицу времени:

$$\tau = v_k / V_r. \quad (I.15)$$

Боресков и Слинко разработали метод математического моделирования контактных аппаратов с применением формул (I.14), (I.15). Используя уравнение (I.10) или (I.11), по опытным данным определяют константу скорости k_k , а при проектировании при известной k_k определяют τ . Затем, задаваясь производительностью

аппарата V_r и принимая коэффициент запаса [см. ч. I, (VI. 18)], равный 1,3—2,0, находят объем катализатора v_k . Формула (1.10) удобна для изучения влияния на процесс различных параметров режима. Из анализа движущей силы процесса

$$\Delta C = \left(\frac{C_{SO_2} - C_{SO_2}^*}{C_{SO_2}} \right)^{0,8} C_{O_2} \quad (1.16)$$

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 уменьшаются 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 снижаются по логарифмической кривой (см. ч. I, рис. 1).

Рост температуры увеличивает $C_{SO_2}^*$ и соответственно снижает ΔC . Однако k_k повышается с ростом температуры согласно закону Аррениуса [см. ч. I, (II.86)]. Поэтому в начале процесса при низкой степени окисления SO_2 с ростом температуры скорость процесса увеличивается (см. ч. I, рис. 16), а при приближении фактического выхода к равновесному сильнее сказывается влияние $C_{SO_2}^*$ и скорость процесса с дальнейшим ростом температуры начинает снижаться. Уравнения (1.9)—(1.14) 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. Небольшое продольное перемешивание газа в аппарате, которое снижает ΔC , учитывается в коэффициенте запаса уравнения [см. ч. I, (VI.18)] $v_k = \xi V \tau$, по которому рассчитывают количество катализатора.

В контактных аппаратах кипящего слоя происходит перемешивание и проскок части газа в виде пузырей, их можно рассчитывать по модели полного смешения, т. е. в левой части уравнения (1.14) ставят x/τ (вместо dx/dt). В то же время для мелкозернистого катализатора в кипящем слое снимаются диффузионные торможения процесса и оптимизируется температура, поэтому сильно уменьшается коэффициент запаса катализатора ξ . Максимальный выход SO_3 для данного времени соприкосновения газа с катализатором получается при определенной оптимальной температуре. Чем меньше время соприкосновения τ (и соответственно x_{SO_3}), тем выше оптимальная температура (см. ч. I, рис. 94). Таким образом, в контактных аппаратах для достижения максимальной скорости процесса следовало бы начинать его при возможно более высоких температурах, около 600° С, проводить по кривой оптимальных температур и заканчивать при 400° С. Для этого необходим пред-

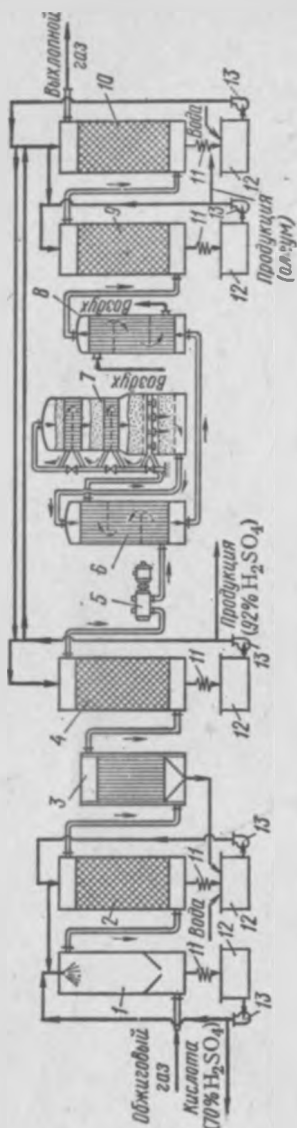


Рис. 7. Схема производства серной кислоты контактным способом.

1 — 1-я промывная башня; 2 — 2-я промывная башня с насадкой; 3 — мерный электрофильтр; 4 — кушляная башня с насадкой; 5 — турбокомпрессор; 6 — трубчатый теплообменник; 7 — контактный аппарат; 8 — трубчатый теплообменник; 9 — трубчатый теплообменник; 10 — охлаждающие башни с насадкой; 11 — холодильники кислоты; 12 — сборная кислота; 13 — центробежные насосы.

варительный 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 ($440-450^\circ\text{C}$), а затем во время каталитического процесса температура сначала возрастает почти до 600°C , а затем производится понижение ее. В трубчатых аппаратах (см. ч. I, рис. 109) тепло отводится непрерывно, но такие аппараты оказались неудобными в эксплуатации. Чаще применяются полочные аппараты (см. ч. I, рис. 105) 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. ч. I, рис. 114) 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. 7. Обжиговый газ после грубой очистки от пыли в огарковых электрофильтрах при 300° С поступает в полую промывную башню, где разбрызгивается холодная серная кислота (~ 75%-ная H_2SO_4). При охлаждении газа имеющиеся в нем трехокись серы 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 керамической 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 электрофильтрах, которые устанавливают последовательно (два или три). Принцип действия мокрых электрофильтров таков же, как и сухих. Капельки тумана осаждаются на трубчатых осадительных электродах, изготовленных из свинца или пластмассы «АТМ», и стекают вниз. Очистка газа завершается осушкой его от паров воды купоросным маслом в башне с насадкой. Обычно устанавливают последовательно две сушильные башни. Башни, газоходы и сборники кислоты в отделении очистки обычно устанавливают стальные, футерованные кислотоупорным кирпичом или диабазовой плиткой. Сухая двуокись серы и трехокись серы не агрессивны, поэтому всю последующую аппаратуру вплоть до моногидратного абсорбера можно монтировать из обычной углеродистой стали без защиты от коррозии.

Большое количество аппаратуры создает значительное сопротивление потоку газа (до 2 м вод. ст.), поэтому для транспортировки газа устанавливается турбокомпрессор. Компрессор, просасывая газ из печей через всю аппаратуру, нагнетает его в контактный узел. Контактный узел состоит из контактного аппарата, кожухотрубного теплообменника и не показанного на рис. 7 огневого пускового подогревателя газа. В теплообменнике пускового подогревателя газ нагревается перед поступлением в аппарат при пуске или при падении температуры в аппарате ниже нормы. Обычно применяются полочные контактные аппараты (см. ч. I, рис. 104). Такой аппарат имеет цилиндрический корпус диаметром от 3 до 12 и высотой 10—25 м. Внутри корпуса установлены четыре-пять решеток со слоем гранул контактной массы на каждой из них. Между слоями контактной массы установлены промежуточные трубчатые или коробчатые теплообменники. Свежий 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 на байпасном газоходе. Главное назначение внутренних теплообменников — охлаждение частично окисленного и разо-

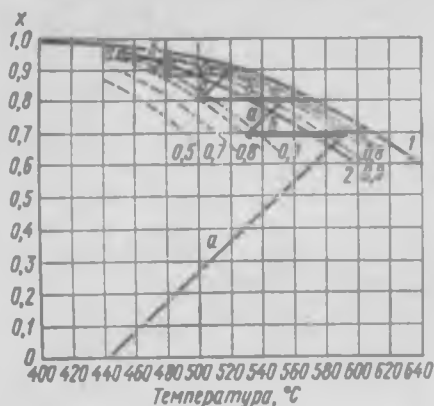


Рис. 8. Диаграмма $x - t$ для пятислойного аппарата с промежуточным теплообменом:

1 — равновесная кривая; 2 — оптимальная кривая; a — адиабаты процесса в слоях катализатора; b — линии понижения температуры в теплообменниках

кДж/г-моль SO_2 и протекании процесса в кинетической области оптимальная температура (К) вычисляется по уравнению

$$T_{\text{оп}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x}{100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x}}} + 4,937}, \quad (1.17)$$

где $4905 = Q_p/2,3R$; $4,937$ — функция константы равновесия, теплоты реакции и энергии активации; Q_p — тепло реакции, которое при температуре зажигания катализатора можно рассчитать по упрощенной формуле

$$Q_p = 10\,140 - 9,26T \text{ Дж/моль } (24\,205 - 2,21T \text{ кал/моль}). \quad (1.18)$$

Пунктирные кривые на рис. 8 соответствуют скоростям реакции, составляющим 0,9; 0,8; 0,7 и 0,5 от максимальной (на оптимальной кривой). Адиабаты a рассчитаны по формуле (VI.13), а линии b — на основе теплового баланса теплообменников (см. ч. I). Как видно из рис. 8, 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 оптимальным

гретого в слое катализатора газа таким образом, чтобы режим ступенчато приближался к кривой оптимальных температур (см. ч. I, рис. 102 и 103).

Режим работы пятиполочного аппарата с промежуточными теплообменниками для поступающего газа концентрации 7% SO_2 и 11% O_2 представлен на диаграмме рис. 8. Равновесная кривая 1 рассчитана по формулам (I.4) — (I.7). Оптимальная кривая 2, соответствующая максимальной скорости реакции, рассчитана по уравнению (VI.16) (см. ч. I). Для ванадиевых катализаторов — при энергии активации $E = 90$

мом. Производительность контактных аппаратов в пересчете на H_2SO_4 в зависимости от их размеров составляет от 50 до 1000 т/сут H_2SO_4 . В аппарат загружают 200—300 л контактной массы на 1 т суточной выработки. Трубчатые контактные аппараты (см. ч. I, рис. 108 и 111) применяются для окисления SO_2 реже, чем полочные.

На рис. 9 представлен современный контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т/сут H_2SO_4 . Диаметр контактного аппарата 12, общая высота 22 м. Контактные аппараты с неподвижным слоем катализатора с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать как адиабатические реакторы идеального вытеснения.

Для окисления двуокиси серы повышенной концентрации рационально применять контактные аппараты с кипящими слоями катализатора (см. ч. I, рис. 113). Для уменьшения содержания SO_2 в отходящих газах широко применяется способ двойного контактирования, сущность которого состоит в том, что окисление SO_2 на катализаторе осуществляется в два этапа. На первом этапе степень превращения составляет около 0,90. Перед вторым этапом контактирования из газа выделяют трехокись серы; в результате в оставшейся газовой смеси увеличивается соотношение $\text{O}_2 : \text{SO}_2$, а это повышает равновесную степень превращения (x_p). В результате в одном или двух слоях контактной массы второго этапа контактирования достигают степени превращения оставшейся двуокиси серы 0,95—0,97. Общая же степень превращения составляет 0,995—0,997, а содержание SO_2 в отходящих газах снижается до 0,003%. При двойном контактировании газ нагревается от 50 до 420—440° С два раза — перед первой и перед второй стадией контактирования, поэтому начальная концентрация двуокиси серы должна быть выше, чем при однократном контактировании в соответствии с уравнением адиабаты (см. ч. I, (111.90)).

На рис. 10 представлена схема контактного отделения с двойным контактированием. Газ проходит теплообменники 1 и 2 и поступает на первый, а затем на второй и третий слой контактной массы аппарата 3. После третьего слоя газ подается в промежуточный абсорбер 8, из него — в теплообменники 5 и 4, а затем — в четвертый слой контактной массы. Охлажденный в теплообменнике 5 газ проходит абсорбер 6 и из него выводится в атмосферу.

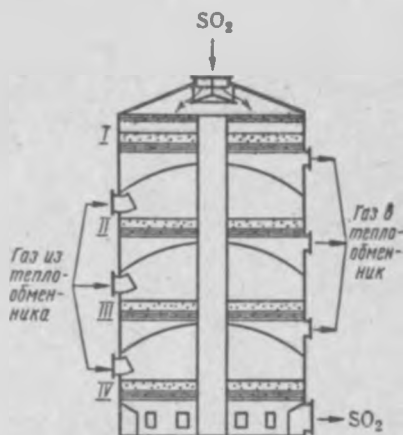


Рис. 9. Контактный аппарат с выносными теплообменниками:

I—IV — слои контактной массы

Абсорбцию трехокиси серы по уравнению 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 сернокислотного тумана. Поэтому абсорбцию ведут концентрированными кислотами. Наилучшей по абсорб-

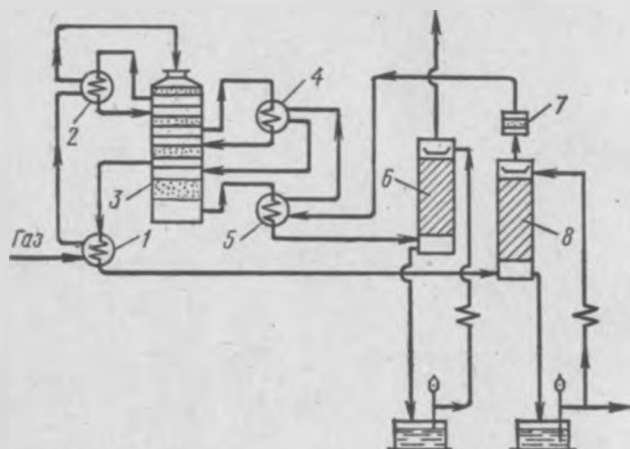


Рис. 10. Контактное отделение с двойным контактированием:

1, 2, 4, 5 — теплообменники; 3 — контактный аппарат; 6, 8 — абсорберы; 7 — волокистый фильтр

ционной 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% свободной трехокиси серы. 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 газ 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 м³. 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. При применении контактных аппаратов со взвешенным слоем катализатора целесообразно производить и перерабатывать газ концентрацией 11—12% SO_2 и 10—9% O_2 , что сильно уменьшает объемы аппаратуры и дает экономию электроэнергии на работу турбокомпрессора и насосов. Важнейшие тенденции развития производства серной кислоты типичны для многих химических производств.

1. Увеличение мощности аппаратуры при одновременной комплексной автоматизации производства.
2. Интенсификация процессов путем применения реакторов кипящего слоя (печи и контактные аппараты КС) и активных катализаторов, производства и переработки концентрированной двуокиси серы с использованием кислотного катализатора.
3. Разработка энерго-технологических схем с максимальным использованием тепла экзотермических реакций, в том числе циклических и схем под давлением.
4. Увеличение степеней превращения на всех стадиях производства для снижения расходных коэффициентов по сырью и уменьшению вредных выбросов.
5. Использование сернистых соединений (S , SO_2 , SO_3 , H_2S) из технологических и отходящих газов, а также жидких отходов других производств.
6. Обезвреживание отходящих газов и сточных вод.

1. СВЯЗАННЫЙ АЗОТ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ, МЕТОДЫ ФИКСАЦИИ
АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

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 его химические соединения, прежде всего 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, 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.

Источников связанного азота в природе, имеющих промышленное значение, крайне мало. Крупные месторождения связанного азота в виде нитрата натрия были найдены лишь в Чили и позднее в Южной Африке. Некоторое количество связанного азота (в виде сульфата аммония) получается при переработке коксового газа, однако этот источник сравнительно невелик. 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 реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ — 179,2 кДж. Окись азота окисляется до двуокиси, которая поглощается водой с образованием HNO_3 . Способ был оставлен ввиду малого выхода окиси азота и громадной затраты электроэнергии на образование электрической дуги. Однако в настоящее время подобный метод высокотемпературного окисления азота кислородом воздуха возрождается на основе применения плазменных процессов.

Цианамидный метод заключается в том, что тонкоизмельченный карбид кальция при температуре около $1000^\circ C$ взаимодействует с азотом по уравнению



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 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 (азото-водородную смесь) в соотношении $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$. 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 CO_2 и последующего отделения CO_2 от азотоводородной смеси. Источником водорода являются метан и его гомологи, водяной и полуводяной газы, коксовый газ, вода.

2. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА И КИСЛОРОДА РАЗДЕЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

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. 1 приведены некоторые физические свойства составных частей воздуха.

Таблица 1
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, Н/м ²
Кислород	-218,4	-182,95	-118,8	$5,135 \cdot 10^4$
Аргон	-189,2	-185,7	-122,7	$4,96 \cdot 10^4$
Азот	-209,9	-195,8	-147,8	$3,46 \cdot 10^4$

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что воздух можно перевести в жидкое состояние*, сочетая глубокое охлаждение с повышением давления.

* Методы получения жидкого воздуха и его разделение в ректификационных колоннах рассматриваются в курсе «Процессы и аппараты химической технологии».

3. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

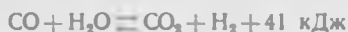
Водород, необходимый для синтеза аммиака, в промышленности получают одним из следующих способов: 1) конверсией метана природного газа или его гомологов с последующей конверсией CO; 2) конверсией окиси углерода водяного или полуводяного газа, полученного газификацией твердого или жидкого топлива; 3) разделением коксового газа путем последовательного сжижения всех компонентов газовой смеси, кроме водорода; 4) электролизом воды или раствора хлорида натрия.

До недавнего времени большую часть водорода для синтеза аммиака получали из кокса газификацией с последующей конверсией CO. В настоящее время твердое топливо практически полностью заменено 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 и кислородом протекает по следующим основным реакциям:



Реакция гомологов метана с указанными окислителями протекает аналогично. Далее осуществляется конверсия окиси углерода с водяным паром по уравнению 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).

Для проведения процесса синтеза аммиака требуется азотоводородная 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. 2 и 3).

Хотя при температурах 800—1000° 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). Несмотря на то что содержание метана в равновесной смеси повышается с увеличением давления, процесс конвер-

Таблица 2

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

Таблица 3

Зависимость равновесного остаточного содержания метана от давления и температуры, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$

Давление, Н м^2	Необходимая температура процесса (°С) при содержании метана в равновесной смеси, об. %				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
$1 \cdot 10^6$	—	700	—	—	800
$1 \cdot 10^5$	800	870	910	950	~1000
$2 \cdot 10^5$	870	950	1000	1030	1100
$4 \cdot 10^5$	940	1020	1080	1130	1200

сии выгодно проводить при повышенном давлении для увеличения скорости реакции. При этом 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.

По характеру применяемого окислителя каталитическая конверсия метана разделяется на парокислородную, которая проводится в одну ступень в шахтных конверторах, и на бескислородную, которая проводится в две ступени: вначале в трубчатом контактном аппарате, затем в шахтном конверторе. При парокислородной конверсии метана потери тепла в результате протекания эндотермической реакции (а) восполняются за счет проведения в шахтном конверторе также экзотермической реакции окисления метана кислородом (б). В шахтный конвертор подается смесь природного газа, пара и обогащенного кислородом воздуха (40—50% O_2), получаемого в цехах разделения воздуха. Температура в верхних слоях катализатора поддерживается в пределах 1050—1100° С, а на выходе из конвертора — 800—900° С.

При получении синтез-газа методом бескислородной каталитической конверсии природного газа процесс осуществляют в трубках конвертора, в которые загружен катализатор, а недостаток

тепла восполняют сжиганием природного газа в межтрубном пространстве конвертора. Температура в зоне реакции поддерживается около 800°C . Процесс проводят таким образом, чтобы в газе на выходе из трубчатого контактного аппарата оставалось 8—10% CH_4 . Конверсию остаточного метана осуществляют в шахтном конверторе кислородом воздуха из расчета получения азотоводородной смеси с соотношением $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$. При этом отпадает необходимость строительства на заводах дорогостоящих и энергоемких

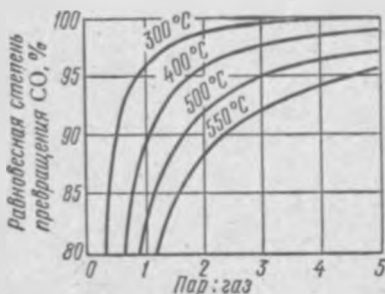


Рис. 11. Зависимость равновесной степени превращения окиси углерода от соотношения объемов пар : газ и температуры

установок разделения воздуха, что значительно улучшает экономические показатели процесса. Высокотемпературная некаталитическая конверсия метана проводится по реакции (6) при температуре около 1250°C . Газ, получаемый этим методом, содержит сажу, выделяемую промывкой газа горячей водой под давлением.

Процессы газификации твердого и жидкого топлива также применяют для получения синтез-газа, 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 обратной 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. 11). Повышение температуры смещает равновесие 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 для конверсии CO применяли железохромовый катализатор с добавлением окисей алюминия, калия и кальция в качестве промотирующих компонентов. Эти катализаторы позволяли проводить процесс конверсии с достаточной скоростью только при $450\text{—}500^{\circ}\text{C}$, что обеспечивало остаточное содержание CO в газовой смеси порядка 2—4%. Такое большое остаточное содержание CO требует сложной и громоздкой медноаммиачной очистки.

В последние годы был разработан низкотемпературный катализатор (цинк-хромово-медный) конверсии CO , позволяющий про-

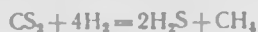
водить процесс при 200—300°С и получать остаточное содержание СО в пределах 0,2—0,4% СО. В этом случае становится возможным применение каталитической очистки методом гидрирования остаточного СО до метана (метанирование). Однако низкотемпературный катализатор чрезвычайно чувствителен к серусодержащим соединениям, что предъявляет особые требования к очистке газа. В промышленных условиях конверсию СО проводят при атмосферном или повышенном давлении. 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.

Очистка газа. Каталитические процессы производства аммиака предъявляют строгие требования к чистоте поступающего на катализаторы газа. Так, в природном газе, подаваемом на катализатор конверсии метана, содержание серы не должно превышать 2 мг/м³; очень чувствителен к серусодержащим соединениям низкотемпературный катализатор конверсии СО. Катализатор синтеза аммиака снижает свою активность при наличии в газе даже следов кислородсодержащих и серусодержащих соединений. Вместе с тем природный газ, как правило, содержит определенное количество соединений серы, характерных для данного месторождения, или добавляемых в качестве одоранта. Газ после конверсии СО содержит значительные количества СО₂ (до 30%), а также СО (от 0,5 до 4,0%). Тщательная очистка газа от этих примесей при наименьших затратах — одна из наиболее трудных задач в технологическом оформлении процесса синтеза аммиака.

Применяются различные методы очистки технологического газа от примесей: а) адсорбция примесей твердыми сорбентами, б) абсорбция жидкими сорбентами, в) конденсация примесей глубоким охлаждением, г), каталитическое гидрирование. Очистка твердыми сорбентами применяется при небольших содержаниях примесей (серусодержащие соединения) в газе. Очистка газа жидкими сорбентами в производстве аммиака используется для удаления СО₂ и СО. Очистка методом конденсации с применением глубокого охлаждения в настоящее время довольно широко используется в азотной промышленности. Однако в связи с повышенным расходом электроэнергии в новых схемах производства аммиака этот метод не находит применения. Каталитическая очистка методом гидрирования с последующим удалением образовавшейся воды применяется при низком содержании СО₂, СО и О₂ в конвертированном газе.

Очистка от серусодержащих соединений. Природный газ содержит серу в виде сероводорода, сероуглерода CS₂, сероокиси углерода COS, меркаптанов (главным образом этилмеркаптана C₂H₅SH), содержание которых колеблется в пределах от 5 до 30 мг/м³. Перед очисткой сераорганические соединения гидрируют до сероводорода

на кобальтмолибденовом катализаторе при 350—450° С, объемной скорости около 1000 ч⁻¹ по уравнениям реакций:



Образующийся сероводород адсорбируют твердыми поглотителями или жидкими абсорбентами. В качестве твердых поглотителей для очистки от сероводорода применяют активированный уголь, гидроокись железа, окись цинка. При жидкостной абсорбции используют аммиачную воду, этаноламины, мышьяково-содовый раствор, растворы карбонатов и т. п. В азотной промышленности наиболее часто применяют очистку при помощи окиси цинка (поглотитель ГИАП-10) при 350—400° С и объемной скорости до 2000 ч⁻¹ по уравнению реакции



При 400—500° С эта реакция практически необратима. Сероёмкость поглотителя ГИАП-10 около 30%. В газе на выходе из аппаратов сероочистки содержание H_2S не превышает 1 мг/м³.

Очистка конвертированного газа от CO_2 . В газе после конверсии CO содержится от 17 до 30% двуокиси углерода, которая выделяется, как правило, жидкими сорбентами: водой, этаноламинами, растворами щелочей и т. п. CO_2 под давлением растворяется в воде значительно лучше, чем другие компоненты конвертированного газа. На этом принципе основана водная очистка от CO_2 промывкой газа водой в башнях с насадкой при $2 \cdot 10^6$ — $3 \cdot 10^6$ Н/м². Вытекающая из башни вода вращает турбину, насаженную на одном валу с насосом, подающим воду на башню. Таким образом регенерируют около 60% электроэнергии, 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 в башни. Основной недостаток водной очистки заключается в значительном расходе электроэнергии и больших потерях водорода. Поэтому в современных схемах применяются другие поглотители, обладающие большей, чем вода, сорбционной емкостью и селективностью.

Этаноламинная очистка осуществляется водными растворами смеси моно- и диэтаноламинов: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHNH}_2$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$. Процесс удаления CO_2 основан на протекающих следующих обратимых реакциях:



где R — группа OHCH_2CH_2 —.

Процесс поглощения проводят при 40—45° С. Образовавшиеся в результате абсорбции карбонаты и бикарбонаты разлагаются в десорбере с выделением CO_2 нагреванием до 120° С.

Очистка горячим раствором поташа проводится под давлением $1 \cdot 10^6$ — $2 \cdot 10^6$ Н/м² при 110—120°. Обычно применяют 25%-ный водный раствор K_2CO_3 , активированный мышьяком (As_2O_3). При поглощении CO_2 карбонат превращается в бикарбонат по уравнению реакции



Регенерация раствора производится снижением давления. В качестве поглотителей CO_2 также могут применяться органические вещества: метанол, пропиленкарбонат $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, сульфолан $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$.

Очистка газа от СО. В производстве синтетического аммиака очистка газа от СО осуществляется одним из методов: поглощением медноаммиачным раствором, промывкой газа жидким азотом, каталитическим гидрированием (при низких концентрациях СО в газе). Очистка медноаммиачным раствором основана на том, что окись углерода абсорбируется данным раствором с образованием комплексного медноаммиачного соединения. Поглотительная способность медноаммиачных растворов при обычных условиях невелика. С повышением давления и понижением температуры она возрастает. Это обуславливает применение при очистке газа от СО высоких давлений ($1 \cdot 10^7$ — $3 \cdot 10^7$ Н/м²) 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 (форматы).

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.

Конденсация примесей глубоким охлаждением. Метод фракционированной конденсации с применением глубокого охлаждения используют для разделения коксового газа, который представляет собой смесь сложного состава. В табл. 4 приведен примерный состав коксового газа и температуры кипения отдельных компонентов газовой смеси при 760 мм рт. ст.

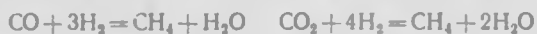
Из табл. 4 видно, что все компоненты коксового газа, кроме водорода, имеют температуру кипения выше — 200° С, поэтому при глубоком охлаждении можно перевести в жидкое состояние все составляющие коксового газа, кроме водорода. Для синтеза аммиака необходима азотоводородная смесь, поэтому нецелесообразно удалять из коксового газа азот. Исходя из этого выделение жидких фракций следует заканчивать при температуре кипения азота — 195,7° С. В получаемом водороде остается некоторое количество окиси углерода, которая является каталитическим ядом.

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 ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	2—3	—88,3 —44,5 —103,8 —47,7
CO	5—7	—191,5
CO ₂	1,5—2,5	—79,9
O ₂	0,3—0,8	—183
N ₂	~ 5,0	—195,7

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 N₂ : H₂ близкой к 1 : 3; добавлением азота (дозировочного) смесь доводят до необходимого для синтеза аммиака объемного соотношения N₂ : H₂ = 1 : 3. Разделение коксового газа проводят под давлением 11·10⁵—12·10⁵ Н·м². В цехе разделения коксовый газ предварительно очищается от сероводорода, двуокиси углерода и влаги. Блок разделения включает ряд теплообменных аппаратов, промывную башню, сепараторы и дроссельные устройства, заключенные в общий кожух.

Метод гидрирования. Метанирование (гидрирование) небольших остаточных количеств CO и CO₂ (до 1%) проводится по уравнениям реакций:



Процесс метанирования осуществляют на никелевых катализаторах (нанесенных на окись алюминия) при 200—400° С и объемной скорости 6000—10 000 ч⁻¹.

4. СИНТЕЗ АММИАКА

Теоретические основы синтеза аммиака. Синтез аммиака идет без образования побочных продуктов по уравнению



Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от температуры и давления и может быть вычислен по уравнению

$$Q = 4,19 \left[9157 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{4597 \cdot 10^5}{T^2} \right) P + 5,35T + \right. \\ \left. + 2,52 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,69 \cdot 10^{-6} T^3 \right] \text{ кДж/моль,} \quad (\text{II.1})$$

где T — абсолютная температура; P — давление, Н/м².

Значения теплового эффекта при 500° С для разных давлений, вычисленные по уравнению (II.1), приведены ниже:

Давление, Н м ²	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶	3 · 10 ⁷	6 · 10 ⁷	1 · 10 ⁸
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. 5.

Таблица 5

Содержание аммиака в равновесной смеси

Температура, °С	Содержание NH ₃ (%) при давлении		Температура, °С	Содержание NH ₃ (%) при давлении	
	3 · 10 ⁷ Н м ²	1 · 10 ⁸ Н м ²		3 · 10 ⁷ Н м ²	1 · 10 ⁸ Н м ²
200	89,94	98,29	500	26,44	57,47
300	70,96	92,55	600	13,77	31,43
400	47,00	79,82	700	7,28	12,83

Как видно из табл. 5, 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 катализаторов. В качестве катализаторов для этой реакции были испытаны многие элементы и их многочисленные соединения. Для синтеза аммиака катализаторами могут быть железо, платина, осмий, марганец, вольфрам, уран, рений и другие металлы, имеющие в атоме второй снаружи незаполненный электронный слой. Наиболее высокую активность проявляют железо, осмий, рений и уран. В промышленности получил распространение железный катализатор, содержащий три промотора: Al₂O₃, K₂O, CaO. 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 (H₂O, CO, CO₂) 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 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:

$$u = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = k_1 \frac{p_{\text{N}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1,5}}, \quad (11.2)$$

где k_1 — константа скорости синтеза аммиака; k_2 — константа скорости разложения аммиака; p — парциальное давление. Константы k_1 и k_2 связаны уравнением $k_1/k_2 = K$, где K — константа равновесия реакции синтеза аммиака. 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° :

$P, \text{ Н/м}^2$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$
k/k°	1	0,92	0,8	0,75	0,7	0,65

Содержание аммиака в газе на выходе из контактного аппарата может быть определено по уравнению

$$k = P^{0,5} V_0 \int_{C_1}^{C_2} \frac{C(1-C) dC}{(1+C)^2 [L^2(1-C)^2 - C^2]}, \quad (11.3)$$

где C — мольная доля аммиака; k — константа скорости, $(\text{Н/м}^2)^{0,5} \times \times \text{ч}^{-1}$; 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

$$V_0 = V_1(1 - C_1) = V_2(1 - C_2), \quad (11.4)$$

где C_1 и C_2 — мольная доля аммиака на входе и выходе из реактора соответственно; P — давление в реакторе;

$$L = \frac{C_p}{(1 - C_p)^2}, \quad (11.5)$$

где C_p — мольная доля аммиака в равновесной газовой смеси.

Для приближенных расчетов можно пользоваться формулой

$$k = -\frac{1}{2} P^{0.6} V_0 (1 - C)^{3.5} \ln \left[1 - \frac{C^2}{L^2 (1 - C)^4} \right]. \quad (11.6)$$

Зависимость константы скорости, определенной по уравнению Темкина, от температуры выражается уравнением Аррениуса.

Энергия активации для промышленного катализатора равна приблизительно 165 Дж/моль. На рис. 12 приведены данные, характеризующие выход аммиака в зависимости от температуры и объемной скорости при давлении $3 \cdot 10^7$ Н/м² 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 допускается, что при заданных давлении, катализаторе и составе газа можно не учитывать влияния температуры ввиду небольших ее изменений. Таким образом, выход продукта является функцией времени пребывания газа в катализаторной зоне.

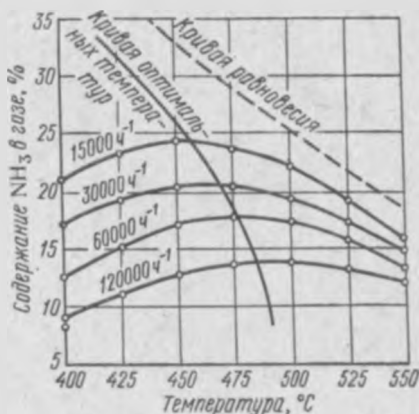


Рис. 12. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных объемных скоростях азотоводородной смеси ($P = 3 \cdot 10^7$ Н/м²)

Как видно из рис. 12, при давлении $3 \cdot 10^7$ Н/м² увеличение объемной скорости в шесть раз (с 20 000 до 120 000 ч⁻¹) вызывает снижение содержания аммиака в газовой смеси по кривой лишь в полтора раза (с 20 до 13% NH₃). Таким образом, с повышением объемной скорости съем аммиака с 1 м³ 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.

На рис. 13 приведены данные по усредненному выходу аммиака при 450–525° С и различных содержаниях инертных газов (ме-

тана и аргона) в циркуляционной азотоводородной смеси для промышленного катализатора.

Поскольку синтез аммиака является обратимым экзотермическим процессом, то оптимальным

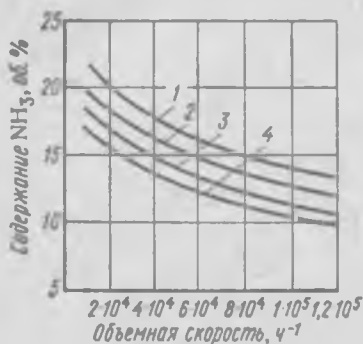


Рис. 13. Зависимость выхода аммиака от объемной скорости при различном содержании инертных в исходной циркуляционной смеси при $P = 3 \cdot 10^7$ Н/м²:

1 — $N_2 + 3H_2$ без инертных; 2 — $N_2 + 3H_2 + 2\%$ инертных; 3 — $N_2 + 3H_2 + 7\%$ инертных; 4 — $N_2 + 3H_2 + 10\%$ инертных

будет снижение температуры по длине катализаторной коробки. На рис. 14 приведены данные оптимального распределения температуры в зоне катализа колонны, работающей при давлении $3 \cdot 10^7$ Н/м², объемной скорости 15 000 ч⁻¹, при содержании инертных примесей (CH_4 , Ag и др.) в цикле около 8%.

Основные условия высокой и стабильной производительности установок синтеза аммиака: 1) высокая степень очистки азотоводородной смеси от каталитических ядов и инертных примесей, 2) поддержание соотношения $N_2 : H_2$, 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 $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^8$ Н/м². В зависимости от применяемого давления различают системы низкого давления ($1 \cdot 10^7$ — $15 \cdot 10^6$ Н/м²), среднего давления ($25 \cdot 10^6$ — $60 \cdot 10^6$ Н/м²) и высокого давления ($60 \cdot 10^6$ — $100 \cdot 10^6$ Н/м²). 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 коли-

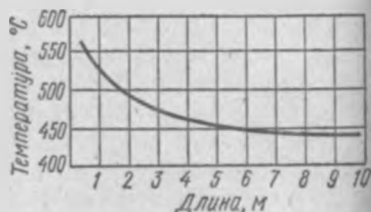


Рис. 14. Оптимальное распределение температур по длине катализаторной коробки при объемной скорости 15 000 ч⁻¹

чества, отвечающем коли-

честву образовавшегося в контактном аппарате аммиака, добавляется к оборотной смеси.

В систему с циклическим процессом должна поступать по возможности более чистая азотоводородная смесь. Практически полу-

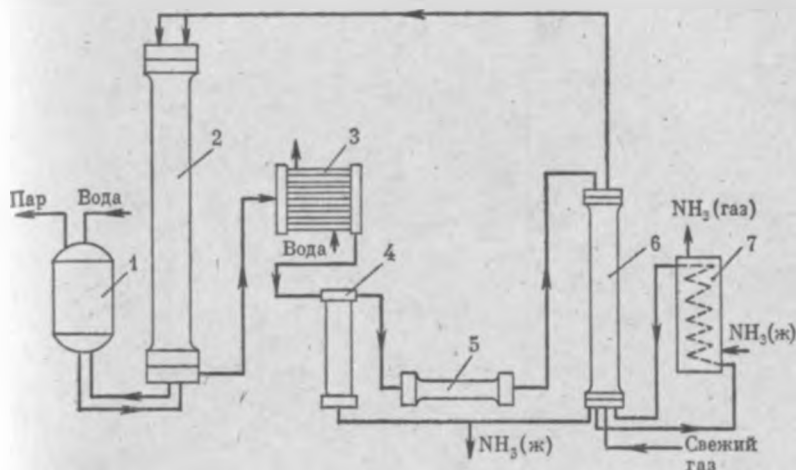


Рис. 15. Схема установки для синтеза аммиака под средним давлением:

1 — паровой котел; 2 — колонна синтеза; 3 — водяной холодильник; 4 — сепаратор; 5 — турбоциркуляционный компрессор; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель

чить азотоводородную смесь, абсолютно свободную от примесей, крайне трудно. При циркуляционной схеме процесса даже при минимальном содержании инертных 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 притока 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 отечественной промышленности получили распространение системы со средним давлением ($30 \cdot 10^6$ — $32 \cdot 10^6$ Н/м²). Схема такой установки показана на рис. 15. Подготовленная к синтезу азото-

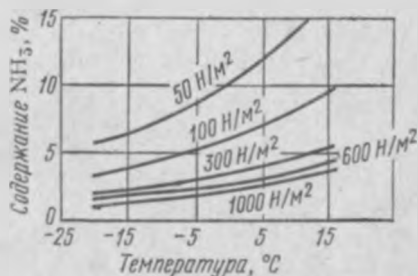


Рис. 16. Зависимость содержания аммиака в азотоводородной смеси над жидким аммиаком от температуры и давления

водородная смесь подается сверху в колонну синтеза, где происходит образование аммиака. Прореагировавшая азотоводородно-аммиачная смесь выводится из колонны синтеза при 400° С, подается в котел-утилизатор, затем возвращается вновь в колонну синтеза, где проходит теплообменник, и при 90—100° С направляется в водяной холодильник и сепаратор. В водяном холодильнике при $30 \cdot 10^6$ Н/м² 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 синтеза. Свежая азотоводородная смесь подается, как правило, в нижнюю часть конденсационной колонны, где она очищается промывкой жидким аммиаком от следов влаги, масла и CO₂. Зависимость содержания аммиака в оборотной азотоводородной смеси над жидким аммиаком от температуры и давления показана на рис. 16. Содержание аммиака может быть также вычислено по эмпирической формуле

$$\lg C' = 4,1856 + \frac{5,9878}{P} - \frac{1099,5}{T}, \quad (11.7)$$

где C' — содержание аммиака в азотоводородной смеси, об. %.

Материальный баланс агрегата синтеза на 1 т аммиака рассчитывают по основным формулам.

Расход свежего газа (м³)

$$V_{\text{св}} = V_{\text{т}} + V_{\text{р}} + V_{\text{пр}}, \quad (11.8)$$

где $V_{\text{т}}$ — расход азотоводородной смеси (теоретический), равный 2635 м³, $V_{\text{р}}$ — количество газов, растворенных в жидком аммиаке, м³; $V_{\text{пр}}$ — количество азотоводородной смеси, метана и аргона, удаляемых из цикла при продувке, м³.

Объем газовой смеси на входе в колонну синтеза (м³)

$$V_1 = V/g, \quad (11.9)$$

где V — объемная скорость, ч⁻¹; g — производительность катализатора на 1 т NH₃, ч⁻¹ · м³.

Производительность колонны синтеза аммиака (м³/ч)

$$V_{\text{NH}_3} = V_1 \frac{C_2 - C_1}{100 + 1,03C_2}, \quad (11.10)$$

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

$$V_2 = V_1 - V_{\text{т}} + V_{\text{NH}_3}, \quad (11.11)$$

где V_{NH_3} — объем аммиака, образовавшегося в колонне синтеза, м³.

Производительность водяного конденсатора

$$V'_{\text{NH}_3} = V_2 \frac{C_2 - C_3}{100 - (1 + a_{\text{ав}} + a_{\text{м}} + a_{\text{ар}}) C_3}, \quad (11.12)$$

где $V_{NH_3}^*$ — объем газообразного аммиака, сконденсировавшегося в водяном конденсаторе, м³; C_3 — концентрация аммиака в газовой смеси после конденсатора, об.%; a_{NH_3} , a_{CH_4} , a_{Ar} — растворимость азотоводородной смеси, метана, аргона (рис. 17).

Объем газа после первичного сепаратора (м³)

$$V_2 = V_1 - V_{NH_3}^* - (a_{NH_3} + a_{CH_4} + a_{Ar}) V_{NH_3}^* \quad (II.13)$$

Производительность конденсационной колонны (м³/ч)

$$V_{NH_3}^* = V_{NH_3} - V_{NH_3}^* - V_{пр} C_3 0,01. \quad (II.14)$$

Количество растворенных газов в жидком аммиаке (м³)

$$V_p = V_{NH_3} + V_{CH_4} + V_{Ar}, \quad (II.15)$$

$$V_{NH_3} = a_{NH_3} C_{NH_3} 0,01 (V_{NH_3}' + V_{NH_3}^*),$$

$$V_{CH_4} = a_{CH_4} C_{CH_4} 0,01 (V_{NH_3}' + V_{NH_3}^*) P,$$

$$V_{Ar} = a_{Ar} C_{Ar} 0,01 (V_{NH_3}' + V_{NH_3}^*) P,$$

где C_{NH_3} , C_{CH_4} , C_{Ar} — содержание азотоводородной смеси, метана и аргона в газовой смеси, об.%;

Общий объем продувки (м³)

$$V_{пр}' = \frac{V_{пр}}{1 - C_3}. \quad (II.16)$$

Содержание инертных примесей в продувочных газах определяется по формуле

$$V_{пр}' = \frac{V_{св} (C_{CH_4} + C_{Ar}) 0,01 - V_{CH_4} - V_{Ar}}{i}, \quad (II.17)$$

где i — содержание инертных примесей (метана и аргона) в циркуляционном газе после первичного сепаратора, об.%. Используя уравнение (II.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 колонны должна быть надежной и обеспечивать безопасную и длительную работу. Поэтому к стали, идущей на изготовление колонны, предъявляются высокие требования. Водород и аммиак, содержащиеся в газовой смеси, при повышенной

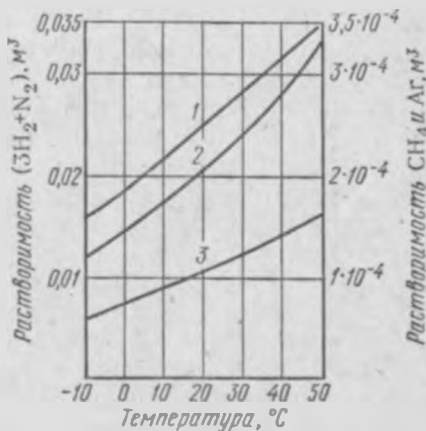


Рис. 17. Растворимость азотоводородной смеси, метана и аргона в жидком аммиаке в пересчете на 1 м³ газообразного NH₃:

1 — CH₄ при $P = 10^5$ Н/м²; 2 — N₂ + 3H₂ при $P = 3 \cdot 10^5$ Н/м²; 3 — Ar при $P = 10^5$ Н/м²

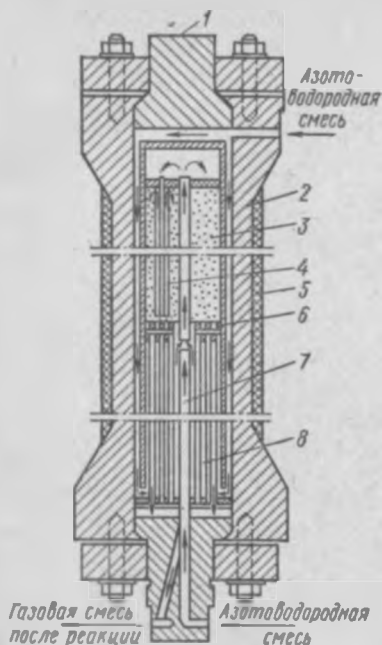


Рис. 18. Колонна синтеза аммиака под средним давлением:

1 — крышки; 2 — корпус колонны; 3 — катализаторная коробка; 4 — теплообменные трубы; 5 — тепловая изоляция; 6 — колосниковая решетка; 7 — центральная труба; 8 — теплообменник

зана 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—2,8 м. Колонна устанавливается вертикально. 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. ч. I, рис. 112). Азотоводородная смесь поступает в колонну синтеза сверху, проходит вниз в кольцевом пространстве

температуре действуют на сталь, 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 хромованадиевой стали. Ранее колонны изготавливали из слитка стали методом сверления по оси. Затем рассверленный цилиндр проходил сложную механическую и термическую обработку.

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. Широко применяются также полочные насадки с аксиальным ходом газа в слое катализатора, а в последнее время — с радиальным. На рис. 18 пока-

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. Гидродинамический режим в слое катализатора близок к идеальному вытеснению, а температурный режим является типично изотермическим.

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 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 $90-100^{\circ}\text{C}$. Могут применяться также и выносные теплообменники. В настоящее время применяются колонны синтеза производительностью от 150 до 1500 т/сут аммиака. Производительность колонны синтеза аммиака рассчитывают по уравнению

$$G = \frac{V \cdot v (C_2 - C_1) 0,771}{100 + C_1} \quad (11.18)$$

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, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Пример расчета агрегата синтеза с колонной высотой 14 м и внутренним диаметром 850 мм при содержании в цикле 7% инертных, конечной температуре конденсации аммиака 5°C , объемной скорости $25\,000\text{ ч}^{-1}$ и давлении $3 \cdot 10^7\text{ Н}/\text{м}^2$.

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. 13 и 16 в начальный период работы колонны $C_2 = 17\%$, $C_1 = 4\%$. Тогда по формуле

$$G = \frac{25\,000 \cdot 2,8 \cdot (17 - 4) \cdot 0,771}{104} = 6,7\text{ т/ч, или }160\text{ т/сут.}$$

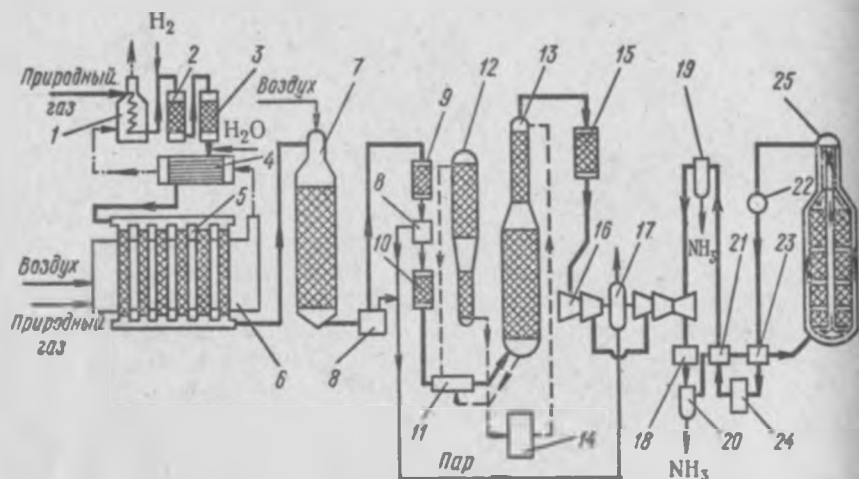
Через 2 года работы выход аммиака в результате снижения активности катализатора составляет 80% от исходного, отсюда

$$G = \frac{25\,000 \cdot 2,8 \cdot (13,5 - 4,0) \cdot 0,771}{104} = 4,9\text{ т/ч} = 120\text{ т/сут.}$$

Таким образом, средняя производительность такого агрегата составит 140 т/сут NH_3 .

Срок службы катализатора зависит от степени очистки газов и в практике работы наших заводов составляет около двух лет.

Современные схемы производства аммиака. При проектировании новых крупных промышленных установок на основе последних достижений науки и техники необходимо добиваться максимального снижения энергоматериальных и капитальных затрат, получать низкую себестоимость выпускаемой продукции и высокую производительность труда. В производстве аммиака эта цель достигается созданием крупных агрегатов в одну технологическую нитку



— — Технологический газ — — — Раствор этаноламина — Пар — — — Дымовые газы

Рис. 19. Схема производства аммиака:

1 — подогреватель природного газа; 2 — реактор гидрирования органической серы; 3 — адсорбер сероводорода; 4 — теплообменник; 5 — трубчатая печь — конвертор метана; 6 — топка; 7 — шахтный конвертор метана; 8 — паровой котел; 9 — конвертор CO I ступени; 10 — конвертор CO II ступени; 11 — теплообменник; 12 — регенератор CO₂; 13 — абсорбер CO₂; 14 — воздушный холодильник; 15 — метанатор; 16 — турбокомпрессор с газовой турбиной; 17 — паровая турбина; 18 — аммиачный холодильник; 19 — первичный сепаратор; 20 — вторичный сепаратор; 21 — холодный теплообменник; 22 — водоподогреватель паровых котлов; 23 — «горячий» теплообменник; 24 — воздушный холодильник; 25 — полощная колонна синтеза

с возможно более полной утилизацией низкопотенциального и высокопотенциального тепла.

Высокопотенциальное тепло дымового и конвертированного газов используется для получения пара высокого давления, применяемого в турбинах, служащих приводом компрессоров. Низкопотенциальное тепло используется для получения технологического пара низкого давления, подогрева воды, получения холода и т. п. В новых системах широко применяются аппараты воздушного охлаждения, позволяющие сократить расходы воды. На рис. 19 приведена схема агрегата мощностью 1500 т/сут, включающая двухступенчатую паровоздушную конверсию метана, высокотемпературную и низкотемпературную конверсию CO, моноэтанола-

миновую очистку от CO_2 , окончательную очистку от CO и CO_2 каталитическим гидрированием (метанирование) и синтез аммиака.

Природный газ под давлением $4 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ после очистки от серосодержащих соединений смешивается с паром в соотношении 3,7 : 1, подогревается в теплообменнике отходящими газами и поступает в трубчатую печь с топкой, в которой сжигается природный газ. Процесс конверсии метана с водяным паром до образования окиси углерода протекает на никелевом катализаторе при $800\text{—}850^\circ \text{C}$. Содержание метана в газе после первой ступени конверсии составляет 9—10%. Далее газ смешивается с воздухом и поступает в шахтный конвертор, где происходит конверсия остаточного метана кислородом воздуха при $900\text{—}1000^\circ \text{C}$ и соотношении пар : газ = 0,8 : 1. Из шахтного конвертора газ направляется в котел-утилизатор, где получают пар высоких параметров ($1 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$, 480°C), направляемый в газовые турбины центробежных компрессоров. Из котла-утилизатора газ поступает на двухступенчатую конверсию окиси углерода. Конверсия окиси углерода осуществляется вначале в конверторе 1-й ступени на среднетемпературном железохромовом катализаторе при $430\text{—}470^\circ \text{C}$, затем в конверторе 2-й ступени на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе при $200\text{—}260^\circ \text{C}$. Между первой и второй ступенями конверсии устанавливают котел-утилизатор. Тепло газовой смеси, выходящей из 2-й ступени конвертора CO , используется для регенерации моноэтаноламинового раствора, выходящего из скруббера очистки газа от CO_2 .

Далее газ поступает на очистку от CO_2 в скруббер, орошаемый холодным раствором моноэтаноламина, где при $30\text{—}40^\circ \text{C}$ происходит очистка газа от CO_2 , CO и O_2 . На выходе из абсорбера газ содержит примеси кислородсодержащих ядов (CO до 0,3%, CO_2 $30\text{—}40 \text{ см}^3/\text{м}^3$), которые гидрируются при $280\text{—}350^\circ \text{C}$ в метанаторе на никелевом катализаторе. Тепло очищенного газа после метанатора используется для подогрева питательной воды; дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводятся в аппарате воздушного охлаждения и влагоотделителе (на схеме не показано). Для сжатия азотоводородной смеси до $3 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ и циркуляции газа в агрегате синтеза принят центробежный компрессор с приводом от паровой конденсационной турбины. Последнее циркуляционное колесо компрессора расположено в отдельном корпусе или совмещено с 4-й ступенью. Свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционной смесью перед системой вторичной конденсации, состоящей из аммиачного холодильника и сепаратора, проходит далее два теплообменника и направляется в полочную колонну синтеза. Прореагировавший газ при $320\text{—}380^\circ \text{C}$ проходит последовательно водоподогреватель питательной воды, «горячий» теплообменник, аппарат воздушного охлаждения и «холодный» теплообменник, сепаратор жидкого аммиака и поступает на циркуляционное колесо компрессора. Жидкий аммиак из сепараторов направляется в хранилище жидкого аммиака.

Основное направление развития азотной промышленности состоит в создании агрегатов большой мощности (до 3000 т/сут NH_3 на одной технологической нитке). Назревшим вопросом является разработка новых более производительных конструкций аппаратов, например с радиальным ходом газа в слое катализатора, что значительно снижает гидравлическое сопротивление агрегата. Практический интерес представляет применение взвешенного (псевдоожигенного) слоя катализатора. Во взвешенном слое катализатора можно значительно увеличить поверхность соприкосновения газа с катализатором, улучшить температурный режим катализа 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. Большое значение имеет разработка новых более активных и устойчивых к отравлению и перегревам низкотемпературных катализаторов синтеза аммиака.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот. Безводная азотная кислота HNO_3 представляет тяжелую бесцветную жидкость пл. 1,52 (при 15° С), дымящую на воздухе. Она замерзает при —41 и кипит при 86° С. Кипение кислоты сопровождается частичным разложением ее по уравнению 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° С.

Азотная кислота — сильный окислитель. Металлы, за исключением Pt, Rh, Ir, Au, переводятся концентрированной азотной кислотой в соответствующие окислы. Если последние растворимы в азотной кислоте, то образуются нитраты. 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. Многие органические вещества (в частности, животные и растительные ткани) при действии HNO_3 разрушаются, а некоторые из них от соприкосновения с очень концентрированной кислотой могут воспламеняться. В лабораторной практике обычно применяется азотная кислота, содержащая около 65% HNO_3 (пл. 1,40). В промышленности применяют два сорта азотной кислоты: разбавленную с содержанием 50—60% HNO_3 и концентрированную, содержащую 96—98% HNO_3 .

До первой мировой войны азотную кислоту получали 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 производить дуговым методом. Однако этот метод, требовавший большого расхода электроэнергии, не получил широкого распространения (см. также стр. 32). Потребность в азотной кислоте особенно сильно возросла в годы первой мировой войны. Талантливый русский инженер И. И. Андреев в 1914 г. предложил произ-

водить 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 HNO_3

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) — (г) 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, т. е. селективность процесса, достигает 98%. Процесс окисления проходит только при высоких температурах, однако излишне высокая температура (выше 900°C) приводит к образованию элементарного азота. В качестве избирательных катализаторов, ускоряющих процесс окисления аммиака до окиси азота, 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 широко применяются во второй стадии окисления аммиака. Неплатиновые катализаторы (например, железохромовые) применяются в виде таблеток размером 5×4 мм, которые засыпаются в контактный

аппарат слоем высотой 100—200 мм. 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. В последнее время начали применять более активные сплавы, содержащие кроме платины 4% Pd и 3% Rh. Процесс окисления аммиака до окиси азота на платиновом катализаторе протекает с большой скоростью. Однако 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 с. 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 по уравнению

$$G = D/RTI, \quad (III.1)$$

где G — напряженность катализатора, кг-моль/м²·с·Па; D — коэффициент диффузии аммиака в воздухе, м²/с; R — газовая постоянная, м³·Па/кг-моль·град; T — температура поверхности катализатора, К; l — средняя длина пути молекулы в порах катализатора, м.

Платиновые катализаторы очень чувствительны к примесям, которые могут попадать в контактный аппарат с аммиачно-воздушной 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. В связи с этим воздух и аммиак перед контактным аппаратом тщательно очищаются. Однако небольшое количество примесей все же 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 частицы его уносятся с газовым потоком. В установках, работающих

под атмосферным давлением и температуре около 800°C , потери платинового 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 $8 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ 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.

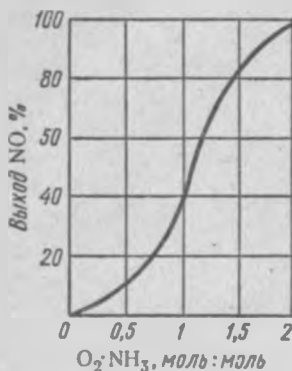


Рис. 20. Зависимость выхода окиси азота от соотношения концентраций кислорода и аммиака

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 $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,7 \div 2,0$. Это отвечает содержанию аммиака в воздушно-аммиачной смеси примерно 10—12%. Кислород необходим не только для окисления аммиака, но и для дальнейшего окисления окиси азота до двуокиси. Зависимость выхода окиси азота от соотношения концентраций кислорода и аммиака в исходной аммиачно-воздушной смеси показана на рис. 20 для платинового катализатора под атмосферным давлением.

Аммиачно-воздушная смесь при определенной концентрации аммиака в воздухе становится взрывоопасной. На рис. 21 показаны границы взрывоопасного содержания NH_3 в аммиачно-воздушной смеси при атмосферном давлении. Границы взрывчатости сухой аммиачно-воздушной смеси расширяются с повышением температуры. Присутствие паров воды в аммиачно-воздушной смеси сокращает область ее взрывоопасности. В производственных условиях работают с применением составов аммиачно-воздушных смесей,

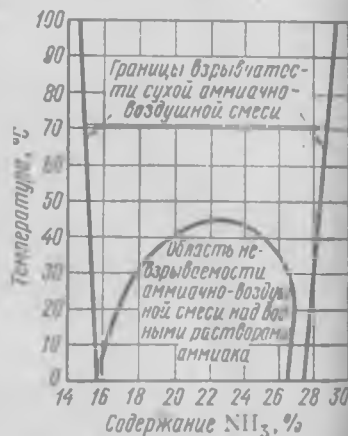


Рис. 21. Границы взрывоопасного содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси

находящихся за пределами границ взрывоопасного соотношения аммиака и воздуха.

Повышение температуры до определенного предела благоприятно влияет на процесс. На рис. 22 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.

Окисление окиси и абсорбция двуокиси азота водой осуществляются 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:



Ниже 150° С эта реакция практически полностью протекает в сторону образования двуокиси азота. При более высокой температуре равновесие сдвигается в левую сторону, и 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:



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

$$dG_{\text{NO}_2}/d\tau = k_1 p_{(\text{NO})_2} P_{\text{O}_2} \quad (\text{III.2})$$

зависит от концентрации димера $p_{(\text{NO})_2}$. Таким образом, уменьшение скорости окисления окиси азота в двуокись можно объяснить

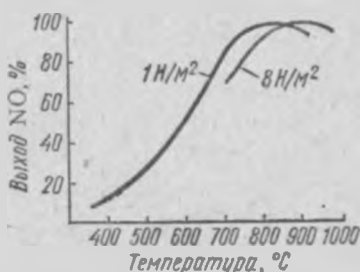


Рис. 22. Зависимость выхода окиси азота от температуры при $P \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$ Н/м²

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 NO₂) щелочью, так как для окисления ее понадобилось бы много времени и соответственно большие объемы аппаратуры. Двуокись азота может ассоциировать с образованием димера по уравнению реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 57,0 \text{ кДж}$. Скорость этой реакции очень велика и соотношение NO₂ : N₂O₄ практически определяется условиями равновесия. При 0°С равновесная степень ассоциации NO₂ составляет 71%.

Двуокись азота взаимодействует с окисью азота с образованием полуторного окисла по уравнению реакции $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + 40,2 \text{ кДж}$. В этой реакции, как и в предыдущей, равновесие устанавливается практически мгновенно. В практических условиях в нитрозных газах, образующихся при окислении аммиака, содержание N₂O₃ незначительно. В результате реакций окисления и ассоциации окислов образуется смесь нитрозных газов, которая кроме азота и кислорода, поступивших с воздухом, содержит NO₂, N₂O₄, N₂O₃, NO, N₂O и H₂O. Соотношение концентраций различных окислов азота сильно меняется в зависимости от условий, однако основным компонентом в процессе абсорбции водой при атмосферном давлении является NO₂.

Абсорбция двуокиси азота водой является конечной стадией производства азотной кислоты. Двуокись азота и ее 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). Оксиды азота NO и NO₂ 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 ч. I, главах II и V. В зависимости от условий общую скорость процесса могут определять реакции или диффузия двуокиси азота из газовой фазы. Диффузионный этап обычно лимитирует в конце процесса абсорбции при малых концентрациях NO₂ в газовой фазе. По мере протекания процесса абсорбции NO₂ концентрация получаемой азотной кислоты возрастает; при этом увеличивается упругость окислов азота над раствором азотной кислоты, т. е. снижается движущая сила процесса (см. ч. I, уравнение (II. 68)). 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 воздушно-аммиачной смеси (10—12% NH_3) при обычной температуре абсорбции NO_2 можно получить только разбавленную 47—50%-ную азотную кислоту. 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 10^6 Н/м^2 позволяет получать 60—62%-ную азотную кислоту. При переработке аммиачно-воздушной 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 давлением $3 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, а окисление NO и абсорбцию NO_2 водой проводят под повышенным давлением $8 \cdot 10^5$ — $12 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением приведена на рис. 23. 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 картонном фильтрах. Подача воздуха, аммиака и добавочного кислорода осуществляется при помощи 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 пористой керамики, и поступает в контактный аппарат, в средней части которого помещены платино-родниковые сетки (см. ч. I, рис. 98). Степень окисления аммиака до окиси азота составляет примерно 97—98%. Температура нитрозных газов на выходе из контактного аппарата обычно поддерживается около 800°C . В котле-утилизаторе температура газов снижается до 250°C . Затем газы охлаждаются водой в кожухотрубных холодильниках примерно до 30°C . При этом происходит частичная конденсация водяных паров и окисление окиси азота. Степень окисления в первом холодильнике

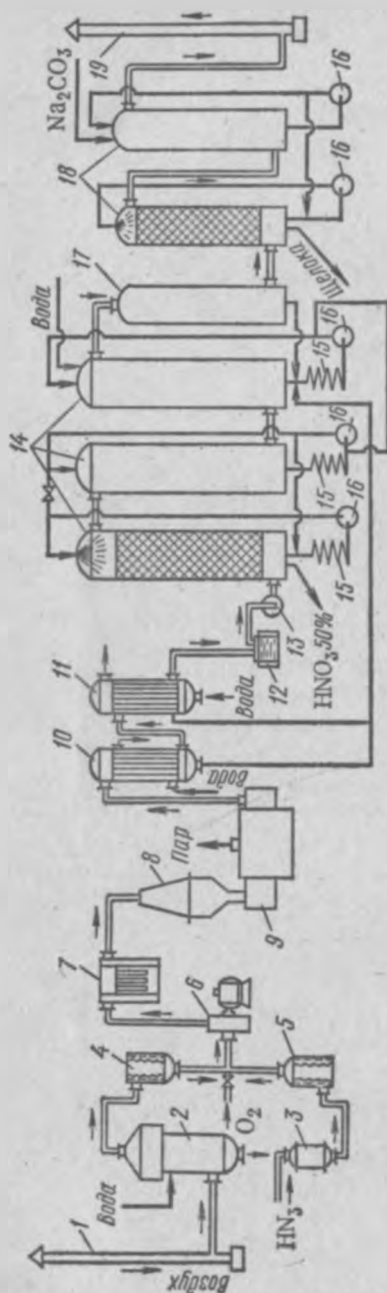


Рис. 23. Схема установки для производства азотной кислоты под атмосферным давлением.

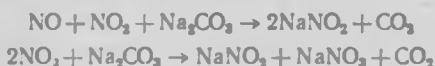
1 — воздуховодная труба; 2 — ситчатый промыватель воздуха; 3 — фильтр; 4, 5 — материалотермические фильтры; 6 — анализатор; 7 — гидрозатвор; 8 — контактный аппарат; 9 — компрессор; 10, 11 — холодильники; 12 — газодувка; 13 — газодувка; 14 — башня с насадкой для кислотной абсорбции; 15 — кислотные холодильники; 16 — насадки; 17 — охладительная башня; 18 — башня с насадкой для щелочной абсорбции; 19 — выхлопная труба

незначительна, поэтому в нем получается кислота с содержанием около 3% HNO_3 . Во втором холодильнике получается 25%-ная азотная кислота.

Пройдя гидрозатвор, нитрозные газы подаются газодувкой в абсорбционное отделение, где проходят последовательно включенные башни кислотной абсорбции, заполненные насадкой из кислотоупорных колец. Башни снабжены холодильниками для охлаждения вытекающих кислот и насосами для циркуляции кислоты. Количество башен кислотной абсорбции составляет 6—8. Вода на поглощение NO_2 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 NO_2 , пройдя которую нитрозные газы поступают на щелочную абсорбцию раствором соды

в башни. В башнях щелочной абсорбции поглощается одновременно двуокись азота и смесь $\text{NO}_2 + \text{NO}$ (N_2O_3), 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 башни орошают известковым молоком, получая нитрит и нитрат кальция.

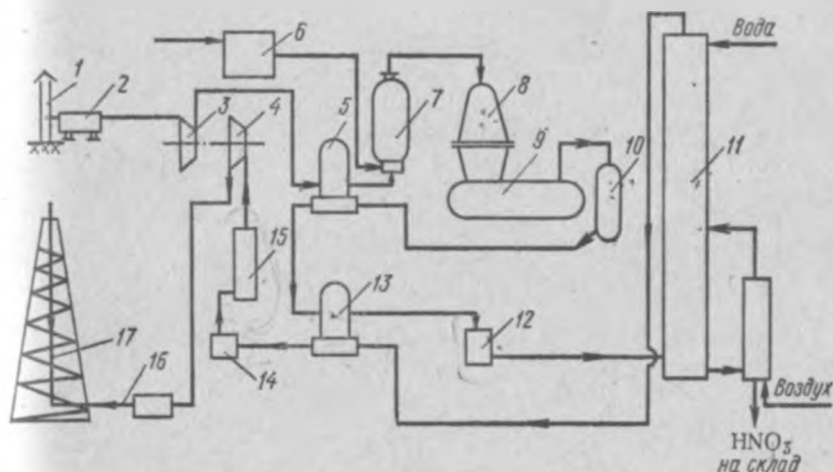


Рис. 24. Примерная схема производства слабой азотной кислоты под давлением $7,4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$:

1 — воздухозаборная труба; 2 — аппарат для очистки воздуха; 3 — газовый компрессор; 4 — газовая турбина; 5 — подогреватель воздуха; 6 — аппарат подготовки аммиака; 7 — смеситель с фильтром; 8 — контактный аппарат; 9 — котел-утилизатор; 10 — окислитель с фильтром; 11 — абсорбционная колонна; 12 — холодильник-конденсатор; 13 — подогреватель хвостовых газов; 14 — камера сгорания; 15 — реактор каталитической очистки; 16 — котел-утилизатор; 17 — выхлопная труба

Все башни с насадкой работают при режимах незначительного продольного перемешивания как газовой, так и жидкой фаз. Следовательно, к ним применима модель идеального вытеснения. Примерная технологическая схема производства азотной кислоты под повышенным давлением ($7,3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$) приведена на рис. 24.

Атмосферный воздух, пройдя аппарат очистки, поступает на всас осевого компрессора, приводимого в движение газовой турбиной. Воздух сжимается компрессором до $7,3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, нагреваясь при этом до 135°C , и поступает в подогреватель воздуха, где его температура повышается до 250°C за счет тепла выходящих из окислителя нитрозных газов. В смесителе воздух смешивается с аммиаком, поступающим из комбинированного аппарата подготовки аммиака, который включает испаритель, фильтр и подогреватель. Из смесителя аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат, где при $890\text{--}900^\circ \text{C}$ аммиак окисляется

на платиновых сетках. Нитрозные газы, содержащие 9,0—9,6% NO, поступают в котел-утилизатор.

Далее они поступают в окислитель, в верхней части которого установлен фильтр для улавливания платины (стекловата), затем последовательно они проходят подогреватель воздуха, где охлаждаются до 210—230° С, подогреватель хвостовых газов, где охлаждаются до 150—160° С, и холодильник-конденсатор, в котором температура нитрозных газов снижается до 45—50° С. Охлажденные нитрозные газы поступают в нижнюю часть абсорбционной колонны, представляющей собой аппарат диаметром 2, высотой 46 м, снабженный 49 ситчатыми тарелками. На тарелках уложены змеевики, в которые подается обратная вода для отвода тепла. На верхнюю тарелку подается охлажденный конденсат, который, двигаясь навстречу потоку нитрозных газов, поглощает окислы азота с образованием азотной кислоты. Полученная азотная кислота самотеком направляется в продувочную колонну, где при помощи горячего воздуха производится отдувка растворенных окислов азота, которые подаются на 6-ю тарелку абсорбционной колонны. Хвостовые газы, выйдя из абсорбционной колонны, направляются через подогреватель хвостовых газов на каталитическую очистку.

Содержание окислов азота в газе на выходе из абсорбционной колонны составляет 0,05—0,1 об. %. Хвостовые газы при 110—120° С поступают в камеру горения, где подогреваются до 380—480° С путем смешения с горячими топочными газами, получаемыми при сжигании природного газа и воздуха. Смесь газов далее поступает в реактор очистки, где на двух слоях катализатора (палладированная окись алюминия и активная окись алюминия) осуществляется горение водородсодержащих газов и восстановление окислов азота до элементарного азота. Температура газа на выходе из реактора достигает 700—710° С. Очищенные газы, пройдя фильтр для улавливания катализатора, подаются на турбину, где давление снижается до $1,07 \cdot 10^5$ Н/м², преобразуя тепловую энергию газов в механическую на валу турбины, вращающей ротор воздушного компрессора. Отходящие газы направляются далее в котел-утилизатор и в выхлопную трубу. 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 этого

способа. В связи с этим в последнее время наибольшее распространение получают схемы, в которых контактное окисление аммиака проводят при более низком давлении (до $4 \cdot 10^5$ Н/м²), чем окисление окиси азота (до $12 \cdot 10^5$ Н/м²). Для современных схем характерны большая мощность одной технологической нитки (380—400 тыс. т/год) и возможно более полное использование энергии отходящих

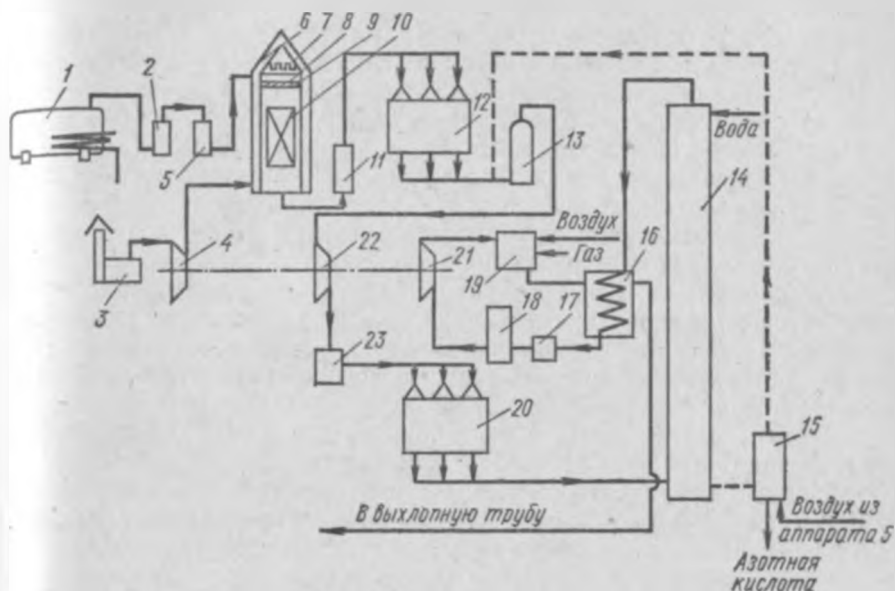


Рис. 25. Комбинированный способ производства слабой азотной кислоты под давлением $4 \cdot 10^5$ — $10 \cdot 10^5$ Н/м²:

1 — испаритель аммиака; 2 — фильтр очистки аммиака; 3 — фильтр очистки воздуха; 4 — воздушный компрессор; 5 — подогреватель аммиака; 6 — контактный аппарат; 7 — фильтр очистки аммиачно-воздушной смеси; 8 — платиновые сетки; 9 — неплатиновый катализатор; 10 — котел-утилизатор; 11 — подогреватель питательной воды; 12 — воздушный холодильник; 13 — газовый промыватель; 14 — абсорбционная колонна; 15 — продувочная колонна; 16 — подогреватель выхлопного газа; 17 — газовый смеситель; 18 — аппарат каталитической очистки; 19 — топочное устройство; 20 — воздушный холодильник; 21 — газовая турбина; 22 — нитрозный компрессор; 23 — подогреватель питательной воды

газов и низкопотенциального тепла в технологических целях для создания автономных энерготехнологических схем. Комбинированная схема производства разбавленной азотной кислоты под давлением $4 \cdot 10^5$ и 10^6 Н/м² приведена на рис. 25. Сжатый центробежным компрессором и нагретый воздух ($4,2 \cdot 10^5$ Н/м², 200° С) поступает в рубашку совмещенного с паровым котлом контактного аппарата. Далее воздух поступает в смеситель, где смешивается с очищенным и разогретым аммиаком. Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, воздушно-аммиачная смесь поступает на двухступенчатый контакт, состоящий из трех платиновых сеток и слоя неплатинового катализатора. Под неплатиновым катализатором помещается масса для улавливания платины. Пройдя ката-

лизатор и фильтрующий слой, горячий нитрозный газ ($850-880^{\circ}\text{C}$) омывает трубки парового котла (пар $40 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, 440°C). Тепло нитрозного газа используется затем для подогрева воды, подаваемой в котел. Нитрозные газы далее охлаждаются в аппарате воздушного охлаждения от 180 до 60°C и поступают в промыватель, в верхнюю часть которого подается конденсат азотной кислоты. Скапливающаяся в нижней части промывателя 47% -ная кислота направляется в абсорбер. Охлажденный нитрозный газ поступает в нитрозный компрессор, где сжимается до $11 \cdot 10^5-12 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Нитрозный газ последовательно охлаждается в подогревателе питательной воды и в воздушном холодильнике до $60-70^{\circ}\text{C}$, а затем поступает в абсорбционную колонну, тарелки которой охлаждаются оборотной охлажденной водой. Полученная 60% -ная азотная кислота поступает в продувочную колонну и далее в хранилище. Продувочные газы возвращаются в цикл, смешиваясь с нитрозными газами перед промывателем.

Выхлопные газы из абсорбционной колонны поступают в подогреватель, где они подогреваются смесью очищенного и топочного газов, и далее последовательно направляются в смеситель, где в газ дозируется природный газ, и в аппарат каталитической очистки, в котором загружен палладиевый катализатор. Содержание окислов азота на выходе из аппарата очистки $0,004-0,006\%$. Очищенный газ при $750-770^{\circ}\text{C}$ подается на рекуперативную турбину, энергия которой используется для привода воздушного и нитрозного компрессоров. Очищенный газ перед поступлением в подогреватель выхлопного газа подается в топку, где природный газ сжигается для восполнения нехватки тепла. Из подогревателя выхлопного газа очищенный газ выбрасывается через 100 -метровую трубу в атмосферу.

4. ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Для отдельных производств требуется концентрированная кислота с содержанием более 96% HNO_3 . Азотную кислоту такой концентрации можно получить концентрированием разбавленной азотной кислоты или прямым синтезом.



Рис. 26. Диаграмма кипения водных растворов азотной кислоты под атмосферным давлением

Концентрирование азотной кислоты. На рис. 26 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 одинаков с составом жидкой фазы. 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. 27 показана диаграмма состояния тройной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, на которой

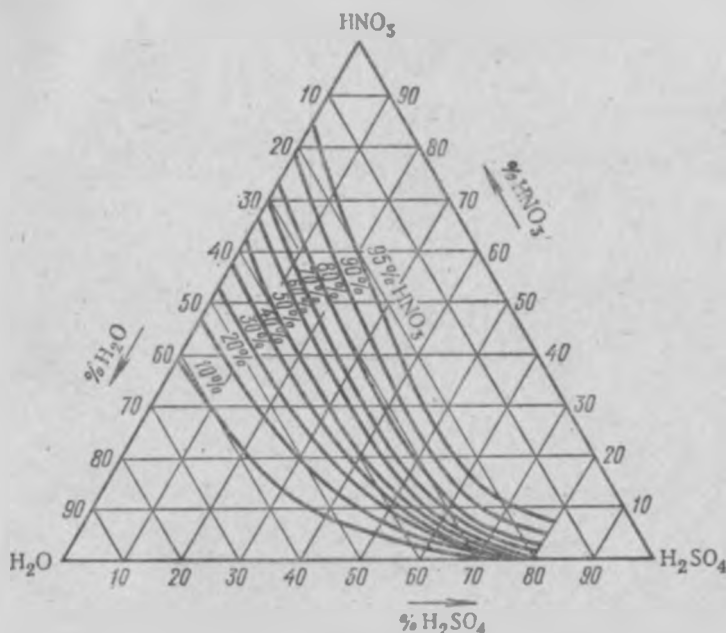


Рис. 27. Диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$

нанесены кривые пара постоянного состава. Из диаграммы видно, что по мере увеличения содержания 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 концентрированной 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. На рис. 28 показана принципиальная схема установки для концентрирования разбавленной азотной кислоты. Серная кислота поступает на одну из верхних тарелок колонны. Несколько ниже в колонну подается разбавленная 50%-ная азотная кислота. Часть ее пропускается через испаритель. Нагревание смеси осуще-

ствляется 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.

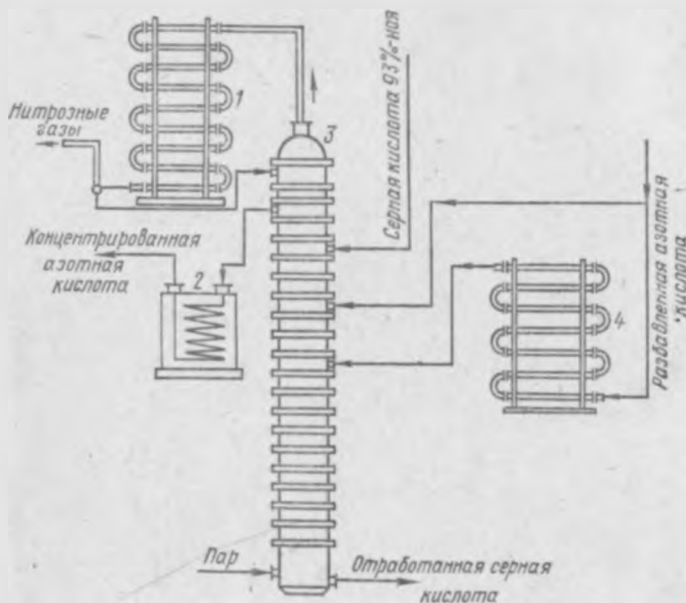


Рис. 28. Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1 — конденсатор; 2 — холодильник; 3 — барботажная концентрационная колонна; 4 — испаритель разбавленной азотной кислоты

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 аппаратуры. 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 75°C и $5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. 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 вошедшая 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 NO_2 и достаточно высоким начальным содержанием окислов азота. В заводских условиях газы охлаждают не ниже чем до -8°C из-за опасения забивки аппарата выпадающими кристаллами твердой N_2O_4 .

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 HNO_3): $n \text{ NO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HNO}_3 \cdot n \text{ NO}_2$. Получаемый в результате этой реакции продукт называют нитроолеумом. При этом окись азота взаимодействует с концентрированной азотной кислотой по реакции $2\text{HNO}_3 + \text{NO} = 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

При содержании в нитрозных газах 10—11% окислов азота абсорбцией их 98%-ной азотной кислотой можно получить раствор, содержащий до 30% NO_2 . Нагревая этот раствор до 80°C , 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 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}]$ до -8°C . Необходимость охлаждения до -8°C 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 NO_2 ;

4) доокисление остатков NO концентрированной азотной кислотой;

5) охлаждение нитрозных газов и концентрированной азотной кислоты перед абсорбцией примерно до -10°C ;

6) абсорбция двуокиси азота концентрированной азотной кислотой (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 $5 \cdot 10^6$ Н/м² и температуре 75° С;

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.

1. ВИДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Ассортимент минеральных солей, используемых сельским хозяйством, в промышленности и 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 выражаются в миллионах, а иногда и десятках миллионов тонн в год. В наибольших количествах вырабатываются и потребляются соединения натрия, фосфора, калия, азота, алюминия, железа, меди, серы, хлора, фтора, хрома, бария и др.

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 сульфида натрия и стекла. Сульфид натрия, 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. Разнообразные минеральные соли потребляют 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 ПРОИЗВОДСТВА СОЛЕЙ

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 служат 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. ч. I, гл. V).

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: хлорид натрия, сульфат натрия, хлориды и сульфаты калия, магния и кальция, соли брома, бора, карбонаты (природная сода). 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 коях и подземное выщелачивание. Выемку соли в коях 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 (лиманы), 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 массопередачи:

$$u = kF \Delta C. \quad (IV.1)$$

Для интенсификации процессов в производстве солей применяются все приемы увеличения движущей силы ΔC и развития поверхности соприкосновения реагентов F (см. ч. I, гл. II и V). 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. Увеличение коэффициента массопередачи k в процессах солевой технологии достигается, главным образом, перемешиванием и повышением температуры. 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).

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 сульфид натрия, 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 реакционно-способное состояние) служит 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 производства сульфида натрия и 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 сульфиты. 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. 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 двуокиси углерода 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. Ввиду огромных масштабов потребления минеральные удобрения — наиболее крупнотоннажный вид химической продукции, годовое количество которой составляет десятки миллионов тонн.

К л а с с и ф и к а ц и я м и н е р а л ь н ы х у д о б р е н и й производится по агрохимическому значению, составу (по видам питательных элементов), физико-химическим свойствам, в частности по растворимости в почвенных водах, физиологическому действию на удобряемые почвы, способам получения и т. п.

По агрохимическому значению минеральные удобрения делятся на прямые и косвенные. Прямыми называются удобрения, содер-

жащие 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, и комплексные, т. е. 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, необходимые 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. Удобрения, содержащие несколько питательных элементов и полученные на основе химических реакций, называют сложными.

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 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 pH почвы. По форме (или по физическим свойствам) удобрения подразделяют на обычные и гранулированные. Гранулированные удобрения менее гигроскопичны, не слеживаются при хранении, не выветриваются при внесении в почву и более длительное время не вымываются дождевой водой. Кроме того, их можно вносить в почву при помощи туковых машин и сеялок.

Для солевой технологии наиболее типичны 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 раст-

воримости 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 гидроксилapatита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.

Апатиты сосредоточены в виде концентрированных месторождений. Самое крупное в мире месторождение апатитов находится в СССР на Кольском полуострове, в районе г. Кировска (Хибинны). 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. Апатитонефелиновую 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 легкоусваиваемые 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. 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 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 кальцийфторапатитом 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) начинается сразу же после смешения и заканчивается в реакционной суперфосфатной камере в течение 20—40 мин в период схватывания и затвердевания суперфосфатной массы, которые происходят за счет сравнительно быстрой кристаллизации малорастворимого сульфата кальция и перекристаллизации полугидрата в ангидрит по уравнению реакции



Последующая стадия процесса — созревание суперфосфата, т. е. образование и кристаллизация монокальцийфосфата, происходит медленно и заканчивается лишь на складе (дозревание) при вылеживании 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.

Зависимость степени разложения фосфатного сырья от концентрации исходной серной кислоты за определенный период времени (изохрона) представлена на рис. 29. Кривая имеет два максимума. При повышении концентрации серной кислоты в области разбавленных растворов и понижении концентрации в области концентри-

рованных 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 замедляются, что отвечает минимуму на кривой рис. 29. Положение и величина максимумов на кривой зависят 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. 29. Область оптимальных, промышленных концентраций серной кислоты лежит в пределах 62—69%; для непрерывного способа производства исходная концентрация серной кислоты составляет 68—69,5%. 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 дозревание. Ускорить дозревание можно охлаждением суперфосфатной массы и испарением из нее воды, что способствует кристаллизации монокальцийфосфата 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 твердыми 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.

Существуют периодические, полунепрерывные и непрерывные способы производства суперфосфата. На некоторых заводах еще работают суперфосфатные камеры периодического действия. Они обладают всеми недостатками, присущими периодическим процессам, — малопродуктивны, неэкономичны, дают продукт нерав-



Рис. 29. Зависимость степени разложения фосфата от концентрации исходной серной кислоты

номерного 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. 30. 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 (75%-ная башенная H_2SO_4) непрерывно разбавляется водой в дозаторе-смесителе до концентрации 68% H_2SO_4 ,

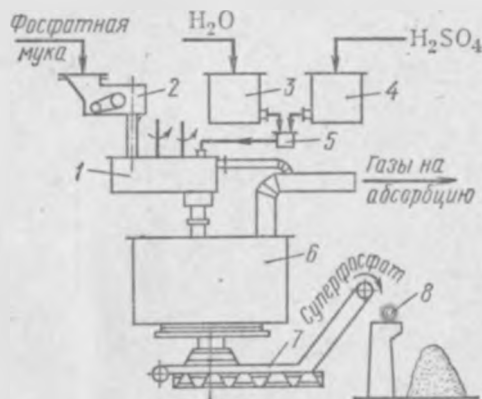


Рис. 30. Схема производства суперфосфата непрерывным способом:

1 — смеситель; 2 — весовой дозатор фосфата; 3, 4 — напорные баки для серной кислоты и воды; 5 — кислотный дозатор; 6 — суперфосфатная камера; 7 — транспортер суперфосфата; 8 — разбрасыватель суперфосфата на складе

контролируемой концентратом, 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. Для ускорения дозревания суперфосфата его перемешивают на складе грейферным краном. Для улучшения физических свойств суперфосфата его гранулируют во вращающихся барабанах-грануляторах. 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. В зависимости от объема камеры устанавливают один или два смесителя.

Наиболее распространенным типом суперфосфатной камеры непрерывного действия является цилиндрическая вращающаяся камера, принципиальная схема которой представлена в плане на рис. 31. Она представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр со стальным кожухом и футеровкой из кислотоупорных диабазовых плиток. Цилиндр вместе с железобетонным дном медленно вращается на роликовых опорах вокруг неподвижной полой 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.

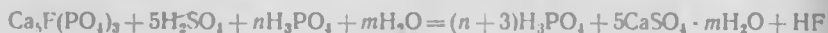
Производство экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата. Фосфорная кислота является полупродуктом в производстве двойного суперфосфата, сложных концентрированных удобрений и других соединений фосфора. Фосфорную кислоту получают электротермическим и экстракционным методами, т. е. извлечением H_3PO_4 из природных фосфатов при помощи кислот.



Рис. 31. Схема суперфосфатной камеры непрерывного действия (план):

1 — вращающийся корпус; 2 — фрезер (карусель); 3 — перегородка; 4 — неподвижная выгрузная труба

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 твердой фазы — сульфата кальция, содержащего неразложившиеся фосфаты (фосфогипс). При смешении серной кислоты и фосфата образуется пульпа, в которой соотношение Ж : Т поддерживается в пределах от 2,5 : 1 до 3,5 : 1. Для этого серную кислоту разбавляют раствором, полученным смешением части продукционной 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. Скорость растворения фосфата лимитируется скоростью диффузии ионов водорода к поверхности частиц фосфата или ионов кальция из пограничного слоя в объем раствора. При высоких концентрациях возрастает вязкость растворов фосфорной кислоты, что замедляет скорость диффузии и снижает скорость растворения. 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 обратными 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.

Электротермический метод получения фосфорной кислоты основан на восстановлении фосфора из фосфата кальция при высоких температурах (1400—1600 °C) в электрических печах. Пары фосфора, выходящие из печи, окисляют (сжигают) с образованием пятиоксида фосфора, гидратацией которого получают фосфорную кислоту (так называемую термическую фосфорную кислоту). Основное преимущество электротермического способа перед экстракционным заключается в возможности получения фосфорной кислоты любой концентрации (вплоть до 100%-ной H_3PO_4) и высокой степени чистоты; сырьем для электротермической возгонки фосфора могут служить любые фосфаты, в том числе низкосортные, без необходимости их обогащения. Однако велики расходные коэффициенты по электроэнергии: они значительно превышают расход электроэнергии при экстракционном способе производства фосфорной кислоты.

Двойной (тройной) 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 позволяет получать простые удобрения. 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

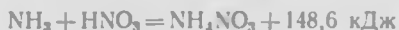
Большинство азотных удобрений получают синтетически: нейтрализацией кислот щелочами. Исходными материалами для получения азотных удобрений служат серная и азотная кислоты, двуокись углерода, жидкий или газообразный аммиак, гидроокись кальция и т. п. Азот находится в удобрениях или в форме катиона NH_4^+ , т. е. в аммиачной форме, в виде NH_3 (амидные), или анiona 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 выносятся в глубь почвы при обильных дождях или орошении. Наиболее распростра-

ненным 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 расплываются на воздухе или слеживаются в крупные агрегаты в результате их гигроскопичности, значительной растворимости в воде и высокого температурного коэффициента растворимости. Кроме того, при изменении температу-

ры во время хранения аммиачной селитры могут происходить превращения одной кристаллической формы в другую, т. е. перекристаллизация, что также способствует слеживаемости. Для уменьшения слеживаемости применяется припудривание частиц аммиачной селитры тонкодисперсными 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.

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 растворов нитрата аммония. Из рис. 32 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.

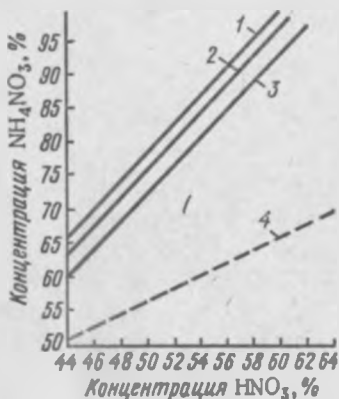


Рис. 32. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 от концентрации азотной кислоты при различных температурах:

1 — 70° С; 2 — 50° С; 3 — 20° С; 4 — без использования тепла реакции

щих 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

В настоящее время наиболее распространены схемы с частичным упариванием раствора за счет тепла нейтрализации (рис. 33). Основная масса воды упаривается в нейтрализаторе ИТН (использователь тепла нейтрализации). Этот аппарат (рис. 33) представляет собой цилиндрический сосуд, выполненный из нержавеющей стали, внутри которого находится другой цилиндр. В цилиндр непрерывно вводится газообразный аммиак и азотная кислота, которая поступает через разбрызгиватель. Движение реагентов в нейтрализаторе осуществляется, следовательно, по принципу прямотока при режиме вытеснения. Внутреннее пространство цилиндра служит нейтрализационной частью аппарата, а кольцевое

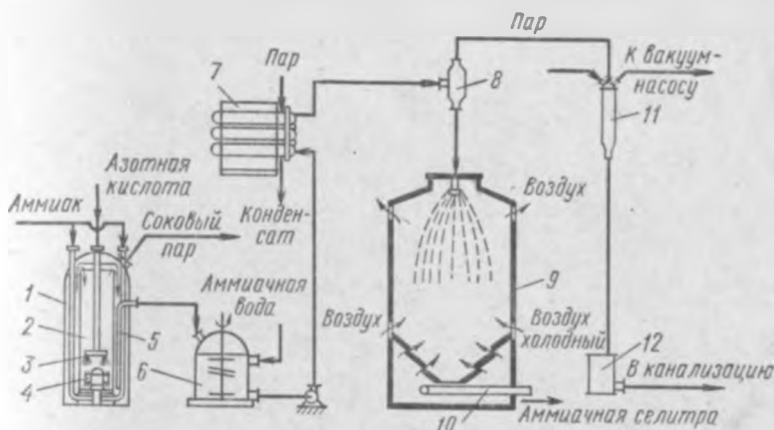


Рис. 33. Схема производства аммиачной селитры с применением аппарата ИТН и выпаркой раствора:

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 — грамулиционная башня; 10 — транспортер аммиачной селитры; 11 — барометрический конденсатор; 12 — барометрический нищик

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.

Соколовый 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, а 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 три ступени с использованием в качестве греющих агентов сокового 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 железобетонной башне высотой 30—35 м. Разбрызгивание осущест-

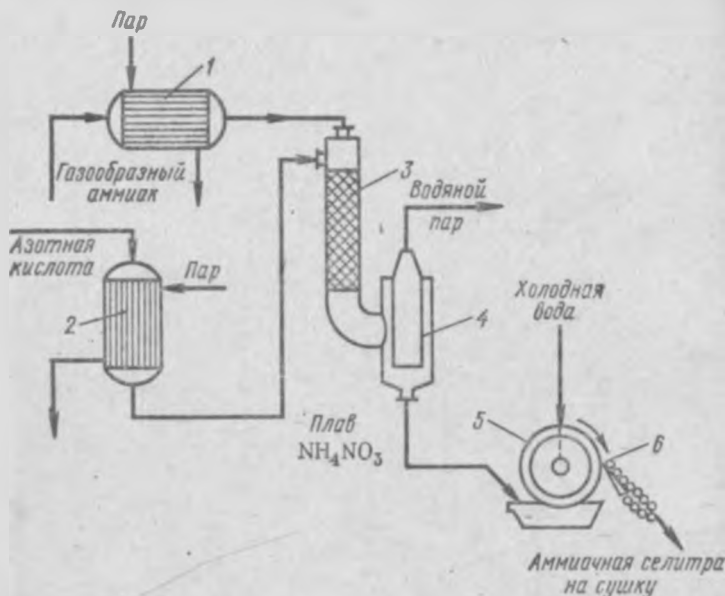


Рис. 34. Схема получения аммиачной селитры безупарочным способом:

1 — подогреватель аммиака; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — реактор; 4 — сепаратор; 5 — барабанный кристаллизатор; 6 — нож

вляется 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 аммиачную селитру получают в виде кристаллических агрегатов — чешуек, проводя кристаллизацию плава на поверхности вращающегося барабана, охлаждаемого изнутри водой (рис. 34).

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 плав, содержащий 97—98% NH_4NO_3 , подается на гранулирование. Упрощенная схема

получения аммиачной селитры безупрочным способом приведена на рис. 34.

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 безбалластное 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). Карбамид 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 (рис. 35). Скорость процесса и фактический выход карбамида также резко увеличивается с повышением давления в результате возрастания движущей силы процесса, т. е. возрастания концентрации газообразных реагентов. Скорость процесса, в частности скорость

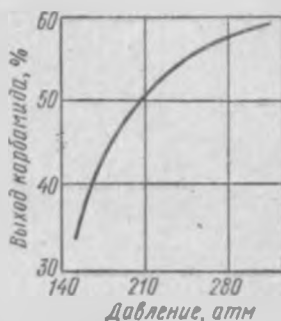


Рис. 35. Зависимость выхода карбамида от давления

лимитирующей стадии (б), резко возрастает с повышением температуры, в результате чего растет фактический выход карбамида

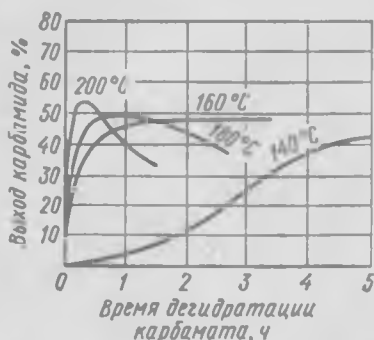


Рис. 36. Зависимость выхода карбамида от температуры и времени пребывания реакционной смеси в реакторе

(рис. 36). Из рис. 36 видно, что выше 180 °С кривые выхода проходят через максимум. При дальнейшем увеличении времени пребывания реакционной смеси в зоне нагрева выход карбамида падает из-за усиления побочных реакций. Выход продукта можно также увеличить применением избытка аммиака в исходной смеси по отношению к стехиометрическому соотношению (рис. 37). 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 $18 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$ Н/м² 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% CO₂, и жидкий аммиак, взятый в избытке 100—125 % от стехиометрического количества. При этих условиях выход карбамида (по CO₂) 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 двуокиси углерода. Упрощенная схема производства карбамида прямым синтезом показана на рис. 38. 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 двуокисью углерода, подаваемой снизу колонны во внутреннее про-

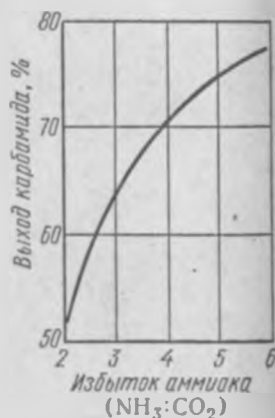


Рис. 37. Зависимость равновесного выхода карбамида от избытка аммиака

странство цилиндра. Колонна работает при режиме вытеснения. Плав карбамида отводится из верхней части колонны, дросселируется до атмосферного давления и направляется в дистилляционную колонну, где от раствора карбамида отгоняются 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

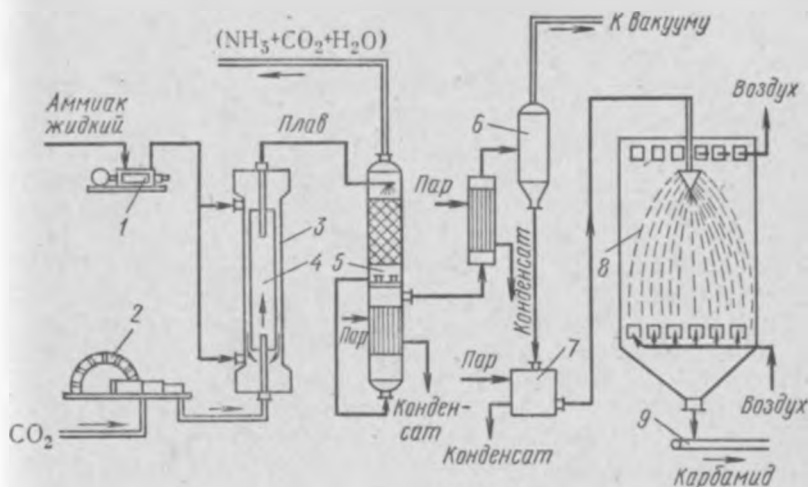


Рис. 38. Схема производства карбамида:

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

и регенерации этих газов: использованием их в смежном производстве аммиачной селитры, разделением путем избирательной абсорбции CO_2 и NH_3 различными поглотителями и возвратом обоих реагентов в процесс (газовый рецикл), поглощением NH_3 и CO_2 из газа инертным минеральным маслом с образованием суспензии карбамата аммония в масле, которую возвращают в колонну синтеза, возвратом в цикл NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей (жидкостной рецикл) и т. п.

6. СОДА

Натриевые щелочи, называемые в промышленности содопродуктами, вырабатываются и потребляются в огромных количествах. К содопродуктам относятся кальцинированная сода (карбонат натрия) 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 наи-

больших масштабах производится и применяется кальцинированная сода, являющаяся одним из важнейших химических продуктов и исходным материалом для многих производств.

Карбонат натрия — белый кристаллический порошок, пл. $2,53 \text{ г/см}^3$, т. пл. 853°C , насыпная плотность около $0,5 \text{ т/м}^3$. Водные растворы соды имеют сильно щелочную 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 — алюминиевая, 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 много-тоннажного продукта служит примером крупного солевого производства, основанного на хемосорбционных процессах в системе жидкость — газ.

Аммиачный способ производства соды является в настоящее время основным 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 по аммиачному способу служат известняк или мел, поваренная соль в виде насыщенного раствора и аммиак. В различных стадиях аммиачно-содового производства протекает ряд реакций: суммарная реакция



Реакция (a) имеет несколько стадий, протекающих при последовательном насыщении раствора NaCl аммиаком (аммонизация) и двуокисью углерода (карбонизация), которые можно упрощенно изобразить реакциями монокарбонизации



бикарбонизации



и обменного разложения



Аммонизация рассола необходима для введения в него двуокиси углерода, не растворимой в насыщенном растворе NaCl . Дальнейшее поглощение CO_2 аммонизированным рассолом происходит в результате 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

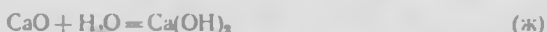
дает в осадок, который отфильтровывают и прокаливают (кальцинируют). При этом образуются конечные продукты — кальцинированная сода и двуокись углерода, используемая для карбонизации



Таким образом, затраченная двуокись углерода регенерируется. Потери CO_2 восполняются двуокисью углерода, 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 хлорида кальция является отходом содового производства. Производство соды на содовых заводах расположено в цехах кальцинированной соды и известково-обжигательных печей; последний обслуживает 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 двуокись углерода. 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 двуокиси углерода (давление диссоциации CaCO_3), определяющее константу равновесия процесса, достигает 10^6 Н/м^2 при 989°C (рис. 39). 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°C

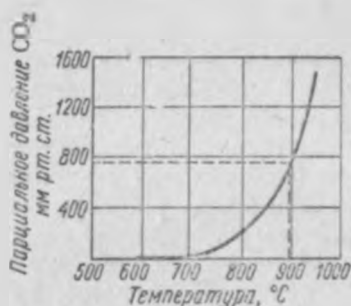


Рис. 39. Зависимость равновесного давления CO_2 от температуры при диссоциации карбоната кальция

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 двуокись углерода, выделяющаяся при диссоциации известняка, разбавляется слабым газом, полученным при сгорании угля в воздушном дутье. Общее количество двуокиси углерода, получаемое 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 неразложившегося 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° С приведена на рис. 40, 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. 40 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. 40) 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 осаждаемого NaHCO_3 с наименьшими потерями исходных реагентов NaCl и NH_4HCO_3 . Коэффициенты, характеризующие использование исходных веществ: натрия U_{Na^+} и аммония $U_{\text{NH}_4^+}$, определяются по формулам:

$$U_{\text{Na}^+} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$U_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} 100. \quad (\text{IV.3})$$

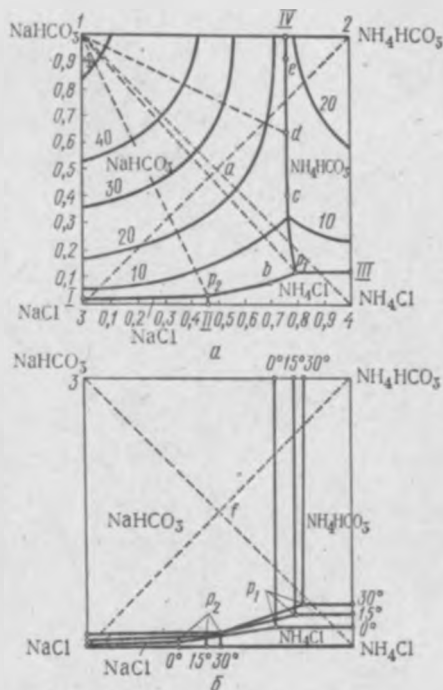


Рис. 40. Диаграмма растворимости системы $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$:

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. 40, 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 $I - P_2$, $P_2 - P_1$ 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. 6 приведены рассчитанные при помощи диаграммы (рис. 40, а) составы карбонизованных растворов и соответствующие значения U_{Na}^+ и U_{NH_4} .

Таблица 6

U_{Na}^+ и U_{NH_4} для равновесных составов карбонизованных растворов при 15° С

Точки на рис. 40	Концентрация соли в исходном растворе на 1000 г воды, г		Концентрация иона в конечном растворе на 1000 г воды, г-экв				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 испарения для карбонизованного раствора состава P_1 (на одну мольную долю этого раствора) составляется уравнение изотермической кристаллизации



По диаграмме (рис. 40, 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.

* 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° С) производится только в нижней части карбонизационной колонны в конце кристаллизации $NaHCO_3$.

отвечающий исходной точке a (см. рис. 40), содержит около 25 моль воды. Из такого раствора будет кристаллизироваться NaHCO_3 до тех пор, пока состав раствора не будет отвечать точке P_1 . Соотношение исходных реагентов 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

$$U_{\text{Na}^+} = \frac{100(\text{Cl}^- - \text{Na}^+)}{\text{Cl}^-} = \frac{\text{NaHCO}_3 \text{ осажд. } 100}{\text{NaCl}} = \\ = \frac{100(0,88 - 0,186)}{0,88} = \frac{0,694}{0,88} \cdot 100 = 78,8\%,$$

$$U_{\text{NH}_4^+} = \frac{100(\text{NH}_4^+ - \text{HCO}_3^-)}{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NaHCO}_3 \text{ осажд. } 100}{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \\ = \frac{(0,814 - 0,12) \cdot 100}{0,814} = \frac{0,694 \cdot 100}{0,814} = 85,1\%.$$

Из рис. 40 и табл. 6 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 велик 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. 40) при различных температурах.

Точки	Температура, °С	Коэффициент использования, %		Точки	Температура, °С	Коэффициент использования, %	
		U_{Na^+}	$U_{\text{NH}_4^+}$			U_{Na^+}	$U_{\text{NH}_4^+}$
P_1	0	73,6	88,0	P_2	0	35,6	95,6
P_1	15	78,8	85,1	P_2	15	43,4	95,1
P_1	30	83,5	84,2	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 (см. рис. 40), лежащая на пересечении диагоналей квадрата и отвечающая эквимолекулярным количествам исходных реагентов NaCl и NH_4HCO_3 . Практический выход NaHCO_3 всегда меньше теоретического. Это объясняется тем, что составы карбонизованных растворов, отвечающие точке P_1 (табл. 6, рис. 40, б), в производственных условиях недостижимы.

На содовых заводах подвергают карбонизации растворы, не насыщенные NaCl , и карбонизованные растворы содержат не более 270 г/л NaCl и около 90 г/л NH_3 (общее содержание аммиака). Поэтому практический выход NaHCO_3 (по NaCl) составляет обычно 65—75% в зависимости от температуры, содержания NaCl в рассоле, степени насыщения его аммиаком и двуокисью углерода и других факторов. Повысить U_{Na^+} можно увеличением содержания NaCl и NH_3 в аммонизированном рассоле, повышением концентрации CO_2 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 формируются кристаллы NaHCO_3 , охлаждения не требуется, так как повышение температуры до $40-50^\circ\text{C}$ (за счет экзотермичности реакций) способствует формированию крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов. В нижней части колонны, где идет завершающий этап кристаллизации, необходимо понижать температуру для уменьшения растворимости NaHCO_3 (см. рис. 40, б) и увеличения его выхода в результате дополнительного выделения кристаллов при охлаждении.

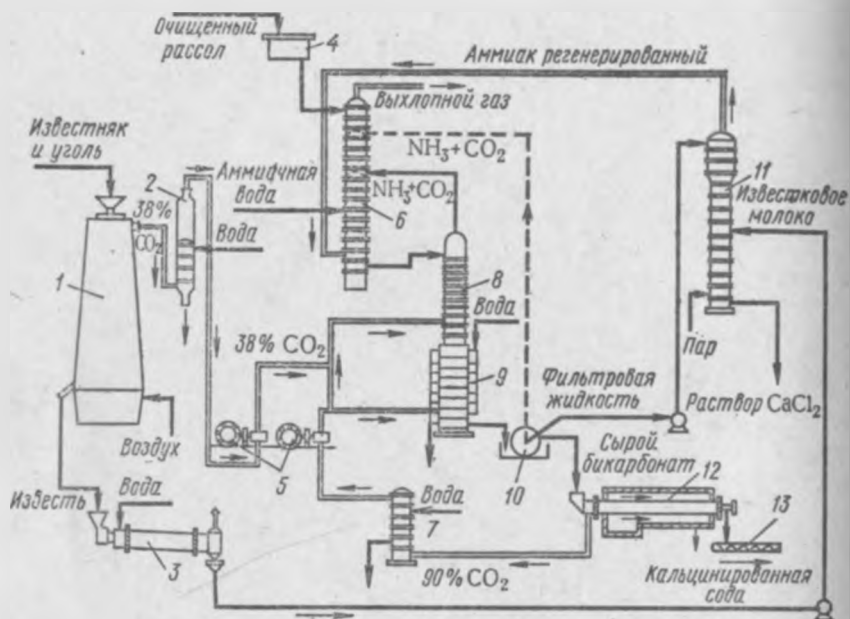


Рис. 41. Схема производства соды по аммиачному способу:

1 — шахтная известково-обжигательная печь; 2, 7 — промыватели печного газа; 3 — гаситель извести; 4 — напорный бак рассола; 5 — компрессор; 6 — барботажная абсорбционная колонна; 8 — барботажная карбонизационная (осадительная) колонна; 9 — нижняя охлаждаемая часть колонны; 10 — барабанный вакуум-фильтр; 11 — барботажная дистилляционная колонна; 12 — печь кальцинации бикарбоната натрия; 13 — транспортер

Диаграммы растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 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. 41. 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 $305-310\text{ г/л NaCl}$. 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 аммонии-

зации и карбонизации рассола, забивая аппаратуру и нарушая нормальный ход процессов. Очистка от катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} производится осаждением примесей строго дозированными осадительными реактивами: суспензией соды в очищенном рассоле и известковым молоком (содово-известковый способ). Осаждение примесей происходит, например, согласно уравнениям реакций:



Осадки гидроокиси магния и карбоната кальция отделяют в отстойниках-сгустителях непрерывного действия. Очищенный и осветленный рассол из напорных баков (рис. 41), расположенных на верхнем этаже многоэтажного цеха кальцинированной соды, самоотеком поступает в абсорбционные колонны барботажного типа (абсорберы), где происходит насыщение рассола аммиаком и до некоторой степени двуокисью углерода. Для этого используют регенерированный аммиак из дистиллеров, а также отходящие газы различных аппаратов цеха (карбонизационных колонн, абсорберов, фильтров), содержащие остатки аммиака и двуокиси углерода. Абсорбция ведется последовательно в нескольких абсорберах. После каждой ступени 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 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 концентрированная двуокись углерода из печей кальцинации соды и слабый печной газ известковых печей. Бикарбонатная суспензия из колонны самоотеком 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 прямоотком с кальцинируемым бикарбонатом в кольцевом пространстве между огнеупорной футеровкой, в которой заключена печь, и ее стенками. Температура (внутри печи) составляет 140—170° С *. Сырой бикарбонат подается в загрузочную часть печи питателем, а готовая кальцинированная сода удаляется из разгрузочной части при помощи

* В настоящее время содовые заводы переходят на более эффективный способ паровой кальцинации в барабанных реакторах или в реакторах со взвешенным слоем сырого бикарбоната.

шнеков и транспортерами подается на упаковку. Газы кальцинации, содержащие водяные пары и около 90% CO_2 в сухом газе, удаляются с загрузочного конца печей и после охлаждения и промывки воды в промывателях компрессором подаются на карбонизацию. Фильтровaya 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 хлорида кальция в шламовые бассейны, расположенные за пределами завода. На 1 т кальцинированной соды сбрасывается до 9 м³ раствора CaCl_2 . 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% CO_2 , 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. В многополочных барботажных колоннах содового производства каждая полка работает по принципу смешения. Однако из-за большого количества полок общий режим в колонне приближается к режиму вытеснения и расчет этих реакторов можно вести, пользуясь закономерностями, характеризующими идеальное вытеснение. Примерные расходные коэффициенты на 1 т кальцинированной соды (95% Na_2CO_3):

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	$5,24 \cdot 10^6$
Электроэнергия, кВт·ч	40
Кокс*, кг	90
Мазут*, природный газ*, кг	120
Вода, м ³	75

* В пересчете на условное топливо с теплотворной способностью $29,3 \times 10^3$ кДж/кг.

Основные направления усовершенствования содового производства — это увеличение производительности аппаратуры, повышение коэффициентов использования сырья, снижение расходных коэффициентов, а также возможно полная утилизация отходов производства. Развитие отечественного аммиачно-содового производства идет по линии укрупнения заводов, совершенствования технологических процессов, внедрения новой более интенсивной аппаратуры, полной механизации трудоемких процессов (укупорка, хранение и транспорт соды), автоматизации всех стадий производства. Большие достижения имеются в области комплексной автоматизации аммиачно-содового производства и исследований возможности управления процессами при помощи ЭВМ.

Главный недостаток аммиачного способа производства соды, препятствующий его дальнейшему развитию, — это огромное количество отбросных сточных вод — растворов хлорида кальция, загрязняющих водоемы. Реальные пути использования этих отходов — производство хлорида кальция из отбросной дистиллерной жидкости или производство азотных удобрений (NH_4Cl) из фильтровой жидкости — позволяют утилизировать не более 15% общего количества хлоридных отходов. Поэтому во всем мире назрела необходимость изыскания новых более экономичных и безвредных способов производства соды с полным использованием сырья и отсутствием отходов.

В Советском Союзе наиболее перспективно получение соды из природного нефелинового сырья, содержащего карбонатные щелочи, путем его комплексной переработки на алюминий, портландцемент, соду и поташ. Этот способ характеризуется меньшей себестоимостью продуктов, в частности соды, чем на специализированных предприятиях, а также полным отсутствием отходов и вредных сбросов производства. В ближайшее время в СССР таким способом будет производиться более 25% всей кальцинированной соды, а в перспективе производство соды из нефелинов, запасы которых весьма велики, должно в значительной мере заменить аммиачный способ.

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 . Для этой структуры характерна высокая прочность связи между Si^{4+} и O^{2-} , благодаря которой большинство силикатов обладает высокой твердостью и тугоплавкостью. Общими для большинства силикатов свойствами являются химическая устойчивость, огнеупорность, а также сравнительная дешевизна вследствие доступности сырья.

Сырье для силикатной промышленности широко распространено в природе в виде 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. В настоящее время технология силикатов включает получение многих минералов и изделий, не содержащих кремнезема и его соединений, например, получение высокоогнеупорных окислов и специальных изделий из них — керметов, магниезиальных, хромомагниезиальных 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

* 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.

самостоятельных отраслей, главными из которых является производство керамики и огнеупоров, вяжущих веществ, стекла и силикатов.

К е р а м и к о й 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°C) и предназначенные для постройки различных частей промышленных печей, топков 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, к которой относятся строительные материалы и огнеупоры, 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 другие и в) плавни и минерализаторы, т. е. вещества, добавление которых способствует появлению жидкой фазы, — полевой шпат $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$, карбонаты $(\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3)$ и др.

В я ж у щ и м и 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.). Цемент — наиболее крупнотоннажный продукт силикатной промышленности, широко применяемый для строительства жилых домов, промышленных зданий и других сооружений.

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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 шлак глиноземного производства, шлак производства едкого натра, содержащий CaCO_3 , колчеданный огарок и т. п.

С т е к л о м 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 химическому составу. Примерный состав и виды некоторых бытовых и промышленных стекол приведены в табл. 7.

Примерный состав некоторых бытовых и промышленных стекол

Виды стекла	Компоненты, входящие в состав стекла, вес, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O 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** (флинги)	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	—	—
Стеклоплетенное волокно . .	48—56	10—18	5—16	0—8	0,5—2	—	—	6—13

Примечание. Отдельные виды стекол включают и другие компоненты:

- * Fe₂O₃ — до 0,5%;
- ** As₂O₃ — 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 получаются стекла с заданными свойствами. Такими материалами являются кварцевый песок, борная кислота и бура, сода, сульфат натрия или поташ K₂CO₃, известняк или мел, магнезит, барит BaSO₄ или витерит BaCO₃, каолин Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, сурик Pb₃O₄ или свинцовый глет PbO, карбонат цинка, нефелин 1(Na, K)₂O·Al₂O₃·2SiO₂, полевые шпаты (алюмосиликаты натрия, калия, кальция), а также стекольный бой и отходы других производств, например доменные шлаки.

В последние годы наука и силикатная промышленность работают над созданием конструктивных материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым радиоэлектронной, авиационной, полупроводниковой, атомной, ракетной техникой. В новых материалах должна сочетаться высокая механическая прочность, особо высокая огнеупорность, химическая и термическая устойчивость, а также специфические электрические, радиотехнические и другие свойства. Для химической техники большое значение имеют материалы, обладающие высокой химической стойкостью и огнеупорностью и одновременно доступные для широкого применения. К таким материалам относятся кварцевая керамика и ситаллы. Кварцевую керамику получают из кварцевого песка или горного хрусталя (для прозрачных изделий) формованием, литьем и обжигом до спекания. Для получения теплоизоляционного материала (пенокварцевая керамика) при формовании используют пенообразователи. Кварцевая керамика обладает высокой химической и термической стойкостью, малым коэффициентом теплового расширения,

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.). Цемент — наиболее крупнотоннажный продукт силикатной промышленности, широко применяемый для строительства жилых домов, промышленных зданий и других сооружений.

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, — железобетон. Сырьем для производства вяжущих веществ служат природные материалы и некоторые промышленные отходы. Из природных материалов используются гипсовые породы (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрид 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 шлак глиноземного производства, шлак производства едкого натра, содержащий CaCO_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 химическому составу. Примерный состав и виды некоторых бытовых и промышленных стекол приведены в табл. 7.

Примерный состав некоторых бытовых и промышленных стекол

Виды стекла	Компоненты, входящие в состав стекла, вес, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O 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** (флинги)	47—65	—	—	—	—	6	45	—
Светотехническое*** (рассеивающее)	69—73	4—6	4—5	—	11—16	2—6	—	—
Электровакуумное****	69—70	—	5—6	3—4	12—13	4	—	—
Стекловолоконное . . .	48—56	10—18	5—16	0—8	0,5—2	—	—	6—13

Примечание. Отдельные виды стекол включают и другие компоненты:

- * Fe₂O₃ — до 0,5%;
- ** As₂O₃ — 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 получаются стекла с заданными свойствами. Такими материалами являются кварцевый песок, борная кислота и бура, сода, сульфат натрия или поташ K₂CO₃, известняк или мел, магнезит, барит BaSO₄ или витерит BaCO₃, каолин Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, сурик Pb₃O₄ или свинцовый глет PbO, карбонат цинка, нефелин (Na, K)₂O·Al₂O₃·2SiO₂, полевые шпаты (алюмосиликаты натрия, калия, кальция), а также стекольный бой и отходы других производств, например доменные шлаки.

В последние годы наука и силикатная промышленность работают над созданием конструктивных материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым радиоэлектронной, авиационной, полупроводниковой, атомной, ракетной техникой. В новых материалах должна сочетаться высокая механическая прочность, особо высокая огнеупорность, химическая и термическая устойчивость, а также специфические электрические, радиотехнические и другие свойства. Для химической техники большое значение имеют материалы, обладающие высокой химической стойкостью и огнеупорностью и одновременно доступные для широкого применения. К таким материалам относятся кварцевая керамика и ситаллы. Кварцевую керамику получают из кварцевого песка или горного хрусталя (для прозрачных изделий) формованием, литьем и обжигом до спекания. Для получения теплоизоляционного материала (пенокварцевая керамика) при формовании используют пенообразователи. Кварцевая керамика обладает высокой химической и термической стойкостью, малым коэффициентом теплового расширения,

хорошими электрофизическими параметрами и низкой теплопроводностью, обусловленной ее пористостью. Она широко используется в химической технике, в электроизоляционной промышленности и в ракетной технике.

С и т а л л ы — материалы из равномерно закристаллизованного стекла — занимают промежуточное положение между стеклом и керамикой. Ситаллы прочнее стекла, тверже высокоуглеродистой стали, обладают высокой химической и термической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, малым коэффициентом расширения. При получении ситаллов в массе стекла создают центры кристаллизации, на которых растут кристаллы основной фазы, определяющей свойства материала. Изменяя состав исходного стекла, можно получать ситаллы с заданными свойствами.

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 чисто механические операции: дробление, размол, смешение твердых материалов при подготовке сырьевой смеси 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 заданным 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 особое 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 кристаллических 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 цементов 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.

Спекание — важнейший процесс, происходящий 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 распла-

хорошими электрофизическими параметрами и низкой теплопроводностью, обусловленной ее пористостью. Она широко используется в химической технике, в электроизоляционной промышленности и в ракетной технике.

С и т а л л ы — материалы из равномерно закристаллизованного стекла — занимают промежуточное положение между стеклом и керамикой. Ситаллы прочнее стекла, тверже высокоуглеродистой стали, обладают высокой химической и термической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, малым коэффициентом расширения. При получении ситаллов в массе стекла создают центры кристаллизации, на которых растут кристаллы основной фазы, определяющей свойства материала. Изменяя состав исходного стекла, можно получать ситаллы с заданными свойствами.

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 чисто механические операции: дробление, размол, смешение твердых материалов при подготовке сырьевой смеси 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 особое 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 кристаллических 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 цементов 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 — важнейший процесс, происходящий 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 распла-

вов 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 нагрева и охлаждения 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. 42), 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 (рис. 42) видно, что наиболее распространенная в природе форма кремнезема — кварц — устойчива до 870°C , где эта кривая пересекается с кривой тридимита. При 573°C β -кварц переходит в α -кварц, который после 870°C становится неустойчивой модификацией вплоть до 1600°C , 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 $1200\text{--}1470^{\circ}\text{C}$ в кристобалит (через метастабильную фазу α -кристобалита, называемую метакристобалитом). Остальные формы кремнезема ниже

* Стабильная форма при наиболее высоких температурах обозначается α , следующая форма, возникающая по мере охлаждения, обозначается β и т. п.

870° С неустойчивы. Наиболее важная для практики модификация α -тридимит (т. пл. 1670° С) устойчива в интервале 870—1470° С, после чего медленно переходит в α -кристобалит, обладающий максимальной температурой 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 240° С быстро переходит в α -модификацию. Это превращение идет с значительным увеличением объема. 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 пере-

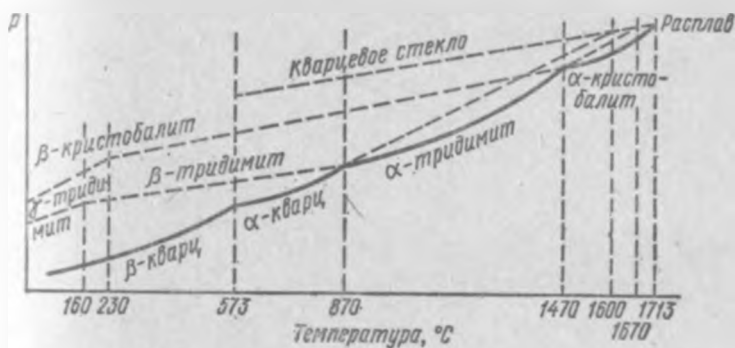


Рис. 42. Диаграмма состояния системы SiO_2

ходы 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 диносовых 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; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, или ко-



Рис. 43. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

рунд, 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. 43, имеет большое значение для технологии керамики и огнеупоров. Из диаграммы видно, что в этой системе в твердой фазе образуются одно химическое соединение — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и две эвтектики. Муллит обладает высокой огнеупорностью (т. пл. 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 фазового состава и свойств при изготовлении полукислых ($70\text{--}90\%$ SiO_2 и $10\text{--}30\%$ Al_2O_3), шамотных ($53\text{--}65\%$ SiO_2 и $30\text{--}45\%$ Al_2O_3) и высокоглиноземистых ($45\text{--}100\%$ Al_2O_3) огнеупоров, а также ориентирует в выборе

исходных материалов (огнеупорных глин и каолинов) и добавок. Диаграмма показывает, что в алюмосиликатных огнеупорах единственной 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 его 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, насколько 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 жид-

кой фаз, пользуясь правилом рычага. Фактически в присутствии примесей — плавней, имеющих 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 $1350\text{--}1400^{\circ}\text{C}$, тогда как в равновесных условиях (рис. 43) для образования муллита и появления расплава потребовался бы подъем температуры выше 1600°C . Для возникновения в шамоте тримитной 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 ,

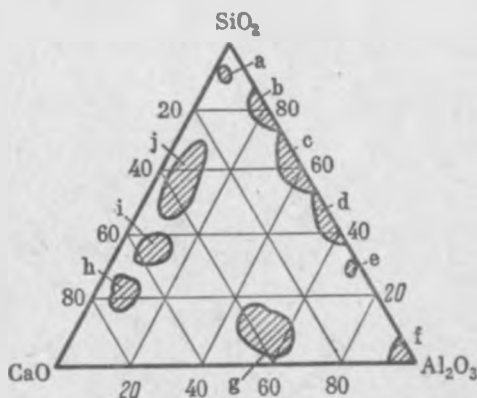


Рис. 44. Состав важнейших силикатных материалов на основе CaO , Al_2O_3 , SiO_2 :

a — динас; *b* — полукислые огнеупоры; *c* — шамот; *d* — высокоглиноземистые огнеупоры; *e* — муллит; *f* — корунд; *g* — глиноземистые цементы; *h* — портланд-цемент; *i* — основные шлаки; *j* — кислые металлургические шлаки

MgO, Na₂O). Эти основные окислы при высоких температурах легко вступают в химические соединения с кислыми и амфотерными компонентами силикатной шихты — кремнеземом, глиноземом и окисью железа.

Для технологии силикатов важную роль играет система CaO—Al₂O₃—SiO₂. Различные соединения, образующиеся в этой системе, являются важнейшими продуктами силикатной промышленности (рис. 44). Диаграмма состояния системы CaO—Al₂O₃—SiO₂, приведенная на рис. 45, показывает состав химических соединений

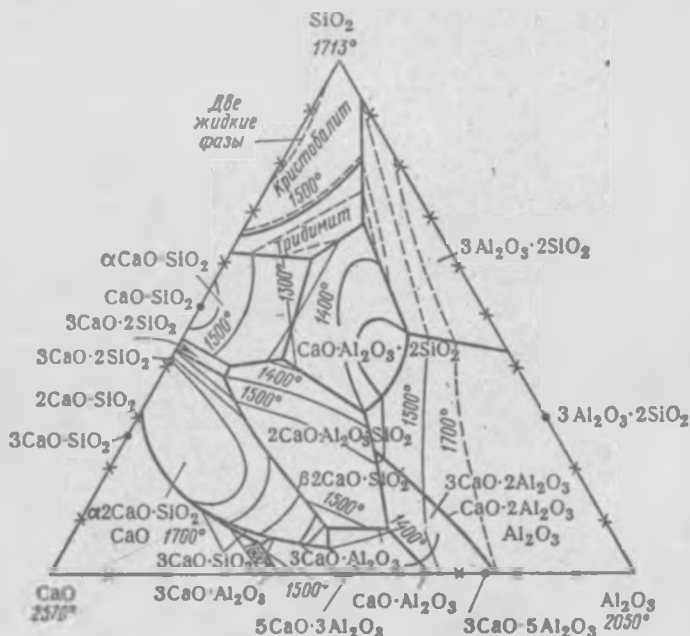


Рис. 45. Диаграмма состояния системы CaO—Al₂O₃—SiO₂

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 (Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, SiO₂) при нагревании. Кривые нагревания (охлаждения) смесей изображаются или в координатах температура — время, или температура — разность температур образца и эталона. В последнем случае (дифференциальный метод термического анализа) образец и эталонное вещество, не имеющие 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 назы-

вают 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, происходящих в нагреваемых смесях. Сопоставление термограмм, дополненное петрографическими и рентгенографическими исследованиями новых соединений, образовавшихся при варке стекла, позволили выяснить механизм процессов, протекающих в нагреваемых смесях.

В качестве примера на рис. 46 приведена кривая нагревания смеси Na_2CO_3 , CaCO_3 и SiO_2 , отвечающей известково-содовой шихте, наиболее часто применяемой в производстве стекла. Кривая нагревания изображена в координатах разности температур исследуемой смеси и эталона (обычно прокаленная Al_2O_3 или MgO). Минимумы и максимумы на кривой нагревания обусловлены эндотермическими и экзотермическими эффектами реакций и фазовых переходов. Замедление нагревания при 380°C отвечает удалению CO_2 из шихты вследствие начала реакции

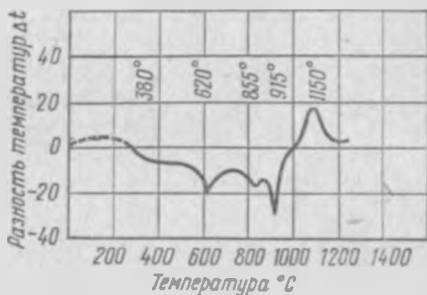


Рис. 46. Термограмма смеси $\text{CaCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$



Эта реакция протекает в основном при более высоких температурах ($700-900^\circ \text{C}$). Эндотермический эффект при 620°C обусловлен образованием двойной соли $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ и выделением двуокиси углерода по уравнению реакции



Эндотермический эффект при 855°C отвечает плавлению соды, а при 915°C — диссоциации известняка. Экзотермический эффект в интервале температур $1010-1150^\circ \text{C}$ является отражением экзотермической реакции



Стеклообразная фаза получается при полном или частичном расплавлении силикатной шихты и охлаждении расплава. Присутствие стеклообразной фазы в готовых изделиях (керамика) обеспечивает высокую прочность, связывая отдельные минералы в прочный монолит. В производстве стекла, глазурей, эмалей получение вещества в стеклообразном состоянии является целью технологического процесса.

С т е к л а м и называют аморфные тела, получаемые при перехождении неметаллического расплава, сохранившие структуру жидкости 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 , 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 служит 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 окислов 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.

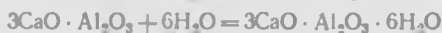
3. Стекла обладают более высоким запасом внутренней энергии, чем кристаллические вещества того же состава, и поэтому являются менее устойчивыми системами. Поэтому кристаллизация стекла сопровождается выделением тепла.

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 изменемостью физико-химических свойств.

К о л л о и д н о - х и м и ч е с к и е 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. Чтобы применять цементы в строительной практике и в промышленности, необходимо знать поведение отдельных компонентов цемента при затворении его водой. Вяжущие свойства цемента основаны на способности силикатов и алюминатов кальция присоединять воду с последующим образованием высокопрочных кристаллов. Трехкальцевый силикат реагирует с водой 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 формуется. 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 изготовляется 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 порт-

ланд-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 главнейших окислов в клинкере. Эти соотношения называются модулями — силикатным модулем n и глиноземным модулем p :

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (\text{V.1})$$

$$p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (\text{V.2})$$

$$\text{КН} = \frac{(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}}) - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)}{2,8(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{своб}})} \quad (\text{V.3})$$

Главной характеристикой минералогического состава клинкера портланд-цемента служит коэффициент насыщения КН кремнезема известью, выражающий отношение количества извести, оставшейся в клинкере после образования $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и CaSO_4 , к количеству извести, необходимому для связывания кремнезема в виде $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Пользуясь заданными модулями и КН, а также данными химического анализа сырьевых материалов — известняка и глины, рассчитывают их весовое соотношение в шихте. Для портланд-цемента коэффициент насыщения составляет 0,8—0,95. Чем меньше КН, тем больше содержание в клинкере $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 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. 47. 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. смешение шламов разного химического состава для получения требуемого соотношения компонентов. Сырьевая смесь обжигается в барабанных вращающихся печах. 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 происходит испарение воды, дегидратация минералов, диссоциация известняка и реакции между образующимся основным оксидом CaO и составляющими глиняного компонента SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В зоне спекания при 1450°C окончательно формируется цементный клинкер. Полученный клинкер охлаждается холодным воздухом в колосниковых холодильниках до $50\text{--}60^\circ \text{C}$. В этих холодильниках, расположенных под печами, зерна клин-

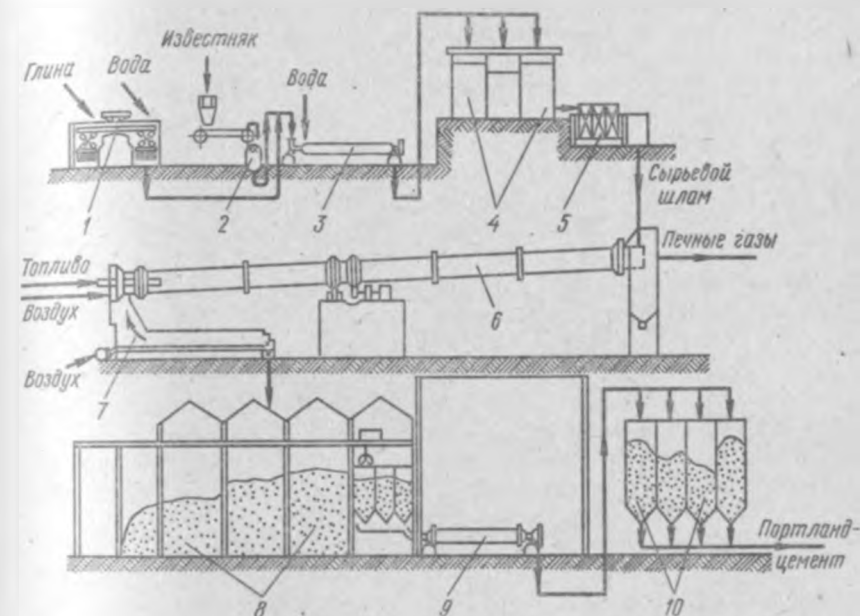


Рис. 47. Схема производства портланд-цемента мокрым способом:

1 — глиноболтушка; 2 — молотковая дробилка; 3 — сырьевая мельница; 4 — корректировочные шламбассейны; 5 — горизонтальные шламбассейны; 6 — барабанная вращающаяся печь; 7 — колосниковый холодильник; 8 — склад; 9 — цементная мельница; 10 — цементные силосы

кера равномерным слоем распределяются на колосниковой решетке, под которую подается воздух, направляемый далее в печь для горения топлива. Из холодильников клинкер подается на склад, 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 силосах, снабженных аэрирующими днищами, через которые в период разгрузки силоса нагнетается воздух, разрыхляющий цемент. Отправку цемента потребителю производят навалом в авто- или железнодорожных цементовозах или 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, известняк, 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 двуокисью углерода, 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.

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлургическое производство возникло в глубокой древности. Еще на заре развития человеческого общества (до н. э.) были известны и применялись 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 пламенных 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. 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 современному термодинамике, выдающийся русский металлург П. П. Аносов, в первой половине XIX в. заложивший основы учения о стали, Д. К. Чернов — основоположник металловедения, Н. Н. Бекетов (1865), сыгравший большую роль в развитии металлотермии.

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. П. Бардин, А. А. Байков, развившие теорию и практику металлургии чугуна.

Классификация металлов.** Металлы составляют большую часть всех элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, но в технике они классифицируются по иным признакам. До настоящего времени не разработана 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, хром 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:

* В скобках приведены даты открытий или начала совершенствования процессов.

** Приведенная классификация не является общепринятой и совершенной с точки зрения современного состояния металлургии, поэтому в настоящее время разрабатывается новая классификация металлов.

вольфрам, молибден, ванадий, тантал, титан, цирконий и ниобий, к ним же иногда относят кобальт; б) легкие: стронций, скандий, цезий и рубидий и др.; в) рассеянные: германий, галлий, таллий, индий и рений; д) редкоземельные: лантан, иттрий, гафний, церий, скандий и др.; е) радиоактивные: торий, радий, актиний, протактиний, полоний, уран и зауреновые 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 физические свойства металла. Кристаллы важнейших металлов имеют форму центрированного куба (кристаллы: α -Fe, Cr, V, Mo, W, K, Na и другие с координационным числом 8), куб с центрированными гранями (кристаллы: γ -Fe, Ni, 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 сплавляемыми 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 отвечают 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). 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 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. 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 -Fe превращается в δ -Fe, 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, пл. 7890 кг/м^3 . Оно обладает высокой теплопроводностью, электропроводностью, магнитной проницаемостью, высокой пластичностью, хорошо куется, штампуется, прокатывается и сваривается.

На основе железа получают разнообразные сплавы, широко применяемые в технике. Расход железа и его сплавов в настоящее время составляет по массе около $92\text{--}93\%$ от общего расхода всех применяемых металлов. Большое значе-

ние получили сплавы железа, содержащие углерод. На рис. 48 показаны фазовые и структурные превращения в железоуглеродистых сплавах с изменением температуры (диаграмма состояния железо — углерод). 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 железоуглеродистых сплавов, содержащая 4,3% углерода, затвердевает при 1130°C , она называется ледебуритом и представляет механическую смесь зерен: выше 723°C аустенита с цементитом, ниже 723°C перлита с цементитом. Сплав с содержанием 6,67% углерода соответствует цементиту Fe_3C . Точка E (при 1130°C) на диаграмме соответствует предельной раство-

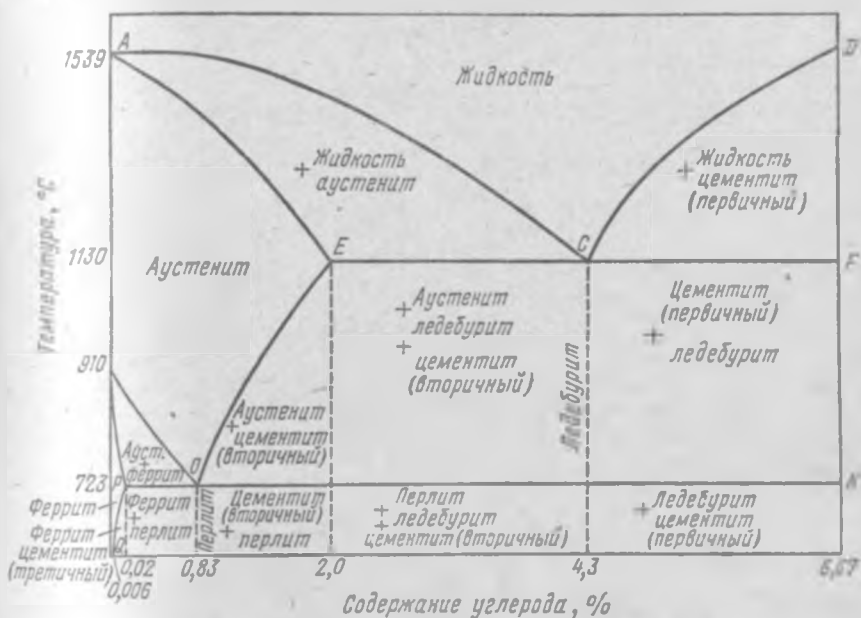


Рис. 48. Диаграмма состояния системы железо — цементит

рности углерода в твердом железе (2% C). При 723°C с содержанием 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 $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$. Этот сплав, как и эвтектический, имеет строго определенный состав (0,83% C) и самую низкую температуру образования (723°C). Он представляет собой механическую смесь зерен цементита и феррита и называется перлитом.

В процессе охлаждения сплавов $\gamma\text{-Fe}$ при 723°C переходит в $\alpha\text{-Fe}$ с выделением свободного цементита. Поэтому весь аустенит распадается на механическую смесь — перлит. При нагревании процесс идет в обратном направлении. При 723°C $\alpha\text{-Fe}$ переходит в $\gamma\text{-Fe}$, в котором растворяется углерод, содержащийся в сплавах с образованием твердого раствора — аустенита. Линия PK 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, если пустая порода содержит преимущественно кремнезем SiO_2 , основными, если 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 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. К типовым разновидностям пирометаллургических процессов относятся 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. Часть кокса, при получении чугуна в домне, заменяют природным, коксовым газом, мазутом или пылевидным топливом. Образующиеся 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 пирометаллургических процессов. Так, в производстве алюминия глинозем получают из руд, применяя пирометаллургические процессы, получение же алюминия из глинозема осуществляется пирометаллургическим процессом электролиза расплава. Основные стадии производства меди из сульфидных руд состоят из пирометаллургических процессов, 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, двуокись серы и др.), обработкой жидкими растворителями (кислоты, щелочи и др.). Обычно извлекаемый металл переходит в раствор, из которого выделяется оксид 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 оксидов кремнием, ферросилицием, алюминием и другими, дающими с кислородом более устойчивые оксиды, чем оксид извлекаемого металла.

В производстве тугоплавких металлов (вольфрам, титан и др.) применяется метод порошковой металлургии, заключающийся в восстановлении из оксидов металлов в виде порошка. Тугоплавкие сплавы производятся прессованием металлических порошков с последующим спеканием в электрических печах. Температура спекания порошка обычно составляет 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. ЧУГУН И СТАЛЬ

Производство чугуна и стали в нашей стране выросло по сравнению с 1913 г. в 25 раз (в США за то же время примерно в два раза), что обеспечило нашей стране первое место в мире.

Из печей различного типа, которые применяются для производства металлов, наибольшее распространение получили шахтные (доменные), ваннные (мартеновские, конверторные и тигельные) и электрические (дуговые и индукционные) печи. Современные доменные печи (см. ч. I, рис. 73) представляют собой мощные производительные агрегаты объемом до 5000 м³. Такая печь потребляет до 25 000 т/сут шихтовых материалов и непрерывно выпускает через 4 летки до 13 000 т чугуна (4 млн. т год). Для интенсификации работы доменной печи в состав дутья, обогащенного кислородом (до 30%), вводят природный газ и мазут, а также повышают давление газов в печи до $2 \cdot 10^5$ — $2,5 \cdot 10^5$ Н/м². Средний расход кокса на 1 кг передельного чугуна в СССР колеблется в пределах 0,45 — 0,55 кг. О работе доменной печи можно судить по количеству израсходованного углерода I_C по отношению к полезному объему печи:

$$I_C = \frac{C_K K + C_d Q_d}{100v}, \quad (VI.1)$$

где C_K — содержание углерода в коксе, %; C_d — содержание углерода в углеродсодержащих добавках, %; K — расход кокса, т/сут; Q_d — расход углеродсодержащих добавок, м³/сут; v — полезный объем печи, м³. Интенсивность работы доменной, вычисленная по формуле (VI.1), составляет 0,95 — 1,25 т/м³·сут. Структура себестоимости чугуна (%):

Сырые материалы	30—40
Кокс	40—55
Природный газ	2—4
Расходы по переделу	13—18
(в том числе заработная плата)	0,3—0,7)

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 добавлением в рас-

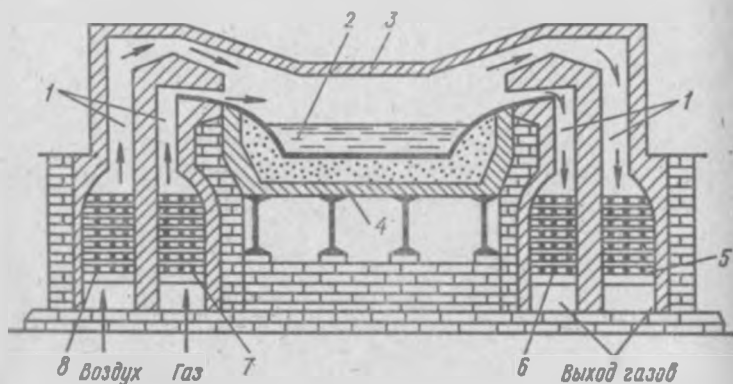


Рис. 49. Мартеновская печь:

1 — каналы для подвода отопительного газа и воздуха и для отвода продуктов сгорания; 2 — рабочее пространство; 3 — свод; 4 — под печи; 5—б — регенераторы

плавленный 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 и MnO . Для удаления серы и фосфора необходимо в шлаке держать избыточное количество окиси кальция.

Мартеновская печь (рис. 49) состоит из свода, передних, задних, боковых стен, пода и регенераторов. В передней стенке расположены окна для загрузки шихты, в задней — отверстие для выпуска стали и в боковых — отверстия для ввода газового топлива и воздуха для горения, а также для отвода продуктов горения при 1600 С в регенераторы. Применение регенераторов способствует полному использованию топлива. Подогрев газообразного топлива и воздуха в регенераторах рассчитывается по формуле

$$t = Q/cM, \quad (VI.2)$$

где Q — теплосодержание продуктов сгорания; c — теплоемкость продуктов сгорания; M — масса продуктов сгорания.

Заменяя воздух или часть его кислородом, снижаем массу продуктов сгорания [см. (VI.2)] и тем самым повышаем температуру реакции. Производительность крупных мартеновских печей достигает 1 — 1,5 млн т/год за счет интенсивной подачи кислорода, ускорения процессов окисления примесей, большой движущей силы процесса, быстрого движения нагретых газов, использования лучистого тепла, в результате чего резко возрастают коэффициенты массопередачи k и теплоотдачи α .

Особые условия создаются в двухванных печах (рис. 50): рабочее пространство одной ванны спарено с другой и образующийся в одной ванне избыток тепла используется в другой ванне, что позволяет в принципе отказаться от регенераторов для предварительного подогрева газов и воздуха.

Прирост производства стали происходит главным образом за счет строительства высокопроизводительных конверторов с основной футеровкой. Выплавку стали из жидкого чугуна (рис. 51) с добавкой стального лома осуществляют продувкой кислородом в несколько струй под давлением ($9 \cdot 10^5$ — $14 \cdot 10^5$ Н/м²) сверху агре-

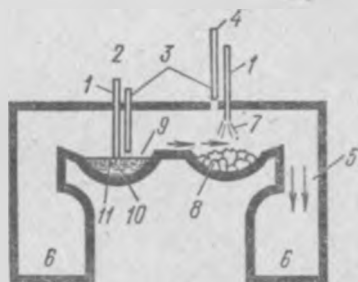


Рис. 50. Схема двухванной печи:

1 — топливно-кислородные фурмы; 2 — положение фурмы в период доводки; 3 — фурмы для вдувания твердых материалов; 4 — положение фурмы в период подогрева скрапа; 5 — отходящие газы; 6 — шлаковики; 7 — факел; 8 — скрап; 9 — направление движения газов; 10 — сталь; 11 — шлак

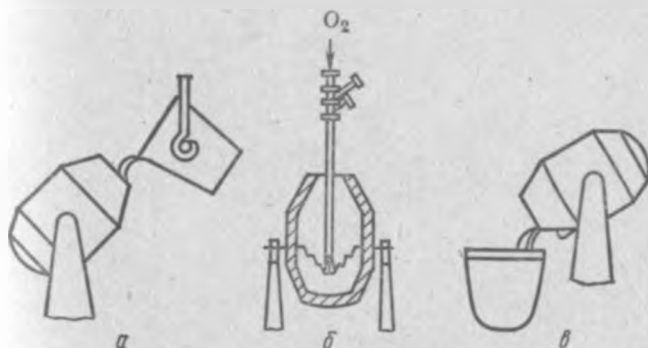


Рис. 51. Основные технологические операции кислородно-конверторной плавки:

а — загрузка; б — продувка; в — выгрузка

гата через водоохлаждаемые фурмы. Кислородные струи, содержащие 99,5% O₂, пронизывают металл, вызывая его циркуляцию и перемешивание со шлаком. Подача кислорода продолжается от 14 до 24 мин и по окончании плавки выливают сталь в ковш. Высоколегированные (нержавеющие, инструментальные, жаростойкие) и другие стали ответственного назначения выплавляются

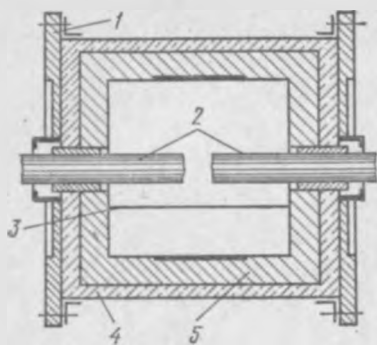


Рис. 52. Дуговая печь косвенного нагрева:

1 — кожух печи; 2 — электроды; 3 — уровень металла в ванне; 4 — теплоизоляционный слой; 5 — футеровка

чения дуги. В комбинированных печах (см. ч. I, рис. 81) нагрев материала осуществляется за счет электрической дуги, возникающей между электродами и металлом. В крупных электрических печах электроды автоматически опускаются по мере сгорания и непрерывно наращиваются без остановки печи (см. ч. I, рис. 83).

В индукционных печах нагрев электропроводного материала производится токами, индуктированными в самом нагреваемом объекте, или 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. 53) представляет собой катушку (индуктор), внутри которой находится металл (шихта) в тигле. Через индуктор пропускается переменный ток, создающий пере-

только в электрических печах (дуговых и индукционных). Это объясняется тем, что в электропечах можно быстро поднять и точно регулировать температуру, исключить загрязнения стали продуктами горения топлива, расплавить любые специальные присадки, получая температуру до 3000°C , и осуществить любой металлургический процесс, создавая при необходимости окислительную, восстановительную, нейтральную атмосферу или вакуум.

В дуговых печах электрическая дуга образуется между двумя электродами (рис. 52) и материал нагревается теплом излу-

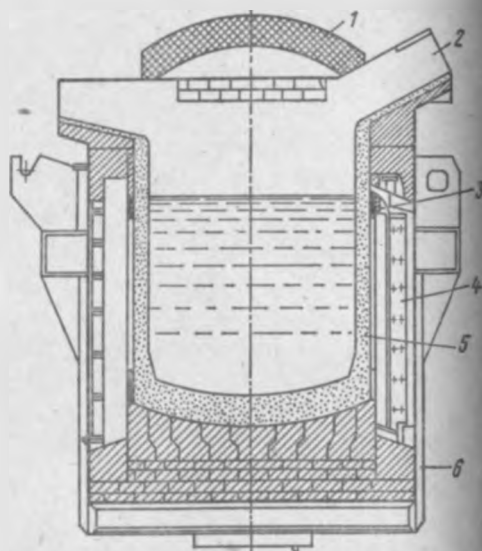


Рис. 53. Индукционная бессердечниковая печь (для плавки стали):

1 — свод печи; 2 — сливной желоб; 3 — индуктор, охлаждаемый водой; 4 — магнитный экран; 5 — тигель печи; 6 — каркас

менное магнитное поле, возбуждающее в металлической шихте вихревые токи, в результате чего выделяется тепло, необходимое для осуществления процесса.

3. ПРОИЗВОДСТВО МЕДИ

Медь — металл, широко применяемый в технике. В чистом виде медь имеет светло-розовый цвет. Т. пл. 1083°C , т. кип. 2300°C , пл. $8,93\text{ г/см}^3$. 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. Медь растворяется в HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . В присутствии воздуха, влаги и SO_2 медь покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основной серноокислой соли, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. В расплавленном 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 нерентабельны для переработки. В медных рудах часто кроме меди (1—6%) 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%



Рис. 54. Схема пирометаллургического способа производства меди

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. Этот метод не получил в промышленности широкого распространения,

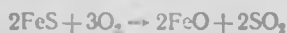
Пирометаллургический способ получения меди (рис. 54) основан на применении плавки сульфидных руд. Сульфидная руда содержит не только сульфиды меди, железа и других металлов, но и пустую породу, состоящую из окислов кремния, алюминия, железа, кальция и др. Если такую руду расплавить, то расплавленная масса при отстаивании будет разделяться на два слоя — нижний слой будет сплавом сульфидов пл.

и верхний — сплавом окислов пл. ~ 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 сульфида железа до FeO и Fe_2O_3 , 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 сульфида железа кислородом воздуха:



Окислению подвергается сульфид меди по уравнению



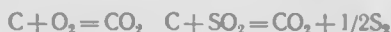
Однако практически окисляется только сульфид железа, так как окись меди (I) вступает во взаимодействие с FeS и вновь сульфидируется:



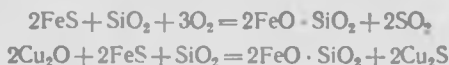
Обжиг руды ведут в печах кипящего слоя или в полочных механических печах. Обжиговый газ, содержащий SO_2 , используют для производства серной кислоты. Обожженные медные концентраты плавят на штейн в отражательных или электрических печах. Для шлакования пустой породы в плавильную печь подают флюсы, в состав которых 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 отопливается мазутом или каменноугольной пылью. Температура в плавильной печи достигает $1550\text{—}1600^\circ \text{C}$. 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 вначале 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 $1030\text{--}1060^\circ\text{C}$ 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 $80\text{--}90\%$ по массе состоит из сульфидов меди и железа и содержит $10\text{--}20\%$ окислов других металлов. Расход условного топлива составляет $11\text{--}25\%$ от массы шихты. Извлечение меди и благородных металлов в штейн при отражательной плавке достигает $96\text{--}99,5\%$. Двуокись серы, выходящая из отражательных печей, содержит лишь $1,5\%$ SO_3 . 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. ч. I, рис. 73) предназначаются, как правило, для плавки на штейн кусковой руды, т. е. руды, идущей непосредственно в плавку. При этом 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 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 $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Горячие газы, поднимаясь вверх, проходят через толщу шихты. Температура газов на уровне колошника $400\text{--}550^\circ\text{C}$. 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 двуокисью серы:



Важнейшие реакции плавки:



Флюсы дают легкоплавкий силикат кальция:



Расплавленная смесь сульфидов и силикатов стекает вниз и выпускается из плавильной печи для расслаивания в отстойник, называемый

яемый 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%.

Передел 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:



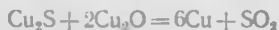
Частично может окисляться сульфид меди до окиси меди (I):



Но в результате обменного взаимодействия с FeS окись меди (I) вновь превращается в сульфид:



Таким образом, в первом периоде продувки воздухом может произойти только окисление FeS. Образование окиси меди (I) 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 Cu_2S окисляется до окиси меди (I), которая взаимодействует с Cu_2S с образованием меди:



Полученная в конверторе медь содержит 98,4—99,4% Cu и называется черновой медью. Медеплавильный конвертор представляет собой горизонтально установленный цилиндр, по образующей которого расположены фурмы для вдувания воздуха. Температура в конверторе должна быть около 1250° С.

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° С). Кислород, содержащийся в горячих газах, проходящих над расплавленной медью, частично окисляет ее до Cu_2O . Последняя взаимодействует с примесями (Me), окисляя их по реакции $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Me} = 2\text{Cu} + \text{MeO}$. 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, если 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 — более совершенный способ 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.

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 карбоната аммония. В последнем случае в растворе образуются комплексные аммонийные соли. Из растворов медь выделяется электролизом или вытеснением железом (процесс цементации), например $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$. Гидрометаллургические способы применяются в основном для переработки бедных окисленных руд, и их значение в современной металлургии меди невелико.

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 процессы используют при производстве важнейших продуктов: хлора, щелочей, водорода, кислорода, неорганических окислителей (перманганаты, персульфаты, перекись водорода и др.), при получении и рафинировании металлов (алюминия, магния, цинка, натрия, меди и др.), декоративных и защитных (от коррозии) покрытий металлов.

К недостаткам электрохимических производств относится высокий расход энергии: в себестоимости продуктов расходы на электроэнергию составляют значительную долю. Вопросы рационального использования электрической энергии в электрохимических производствах имеют первостепенное значение. Критериями рационального использования электрической энергии при электролизе являются выход по току и коэффициент использования энергии.

Выход по току η — отношение количества вещества $G_{\text{ф}}$, полученного практически при электролизе в результате затраты определенного количества электричества, к количеству вещества $G_{\text{т}}$, которое должно было бы выделиться в соответствии с законами Фарадея. Выход по току выражается обычно в процентах:

$$\eta = (G_{\text{ф}}/G_{\text{т}}) 100. \quad (\text{VII.1})$$

Теоретическое количество полученного вещества $G_{\text{т}}$ (кг) определяется по формуле

$$G_{\text{т}} = I\tau E / 1000, \quad (\text{VII.2})$$

где I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч; E — электрохимический эквивалент — количество вещества, выделяющегося на электроде при прохождении 1 А·ч (для хлора 1,323, едкого натра 1,492, водорода 0,0376).

Пример. Определить выход по току, если в течение 24 ч, в ванне для электролиза раствора поваренной соли при токе 15 500 А было получено 4200 л электрохимического щелока, содержащего 125 г/л NaOH.

Р е ш е н и е. По уравнению (VII.2) теоретически должно было бы получиться следующее количество едкого натра:

$$G_T = \frac{15\,500 \cdot 24 \cdot 1,492}{1000} = 555 \text{ кг.}$$

Фактически было получено едкого натра

$$G_F = \frac{125 \cdot 4200}{1000} = 525 \text{ кг.}$$

Следовательно, выход по току равен

$$\eta = (G_F/G_T) 100 = \frac{525}{555} 100 = 94,6\%.$$

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 и выражается отношением теоретически необходимого для выделения единицы продукта количества энергии W_T к действительно затраченной W_{np} . В процентах он равен

$$\mu = (W_T/W_{np}) 100. \quad (VII.3)$$

Теоретический расход энергии кВт·ч на единицу получаемой продукции определяется по уравнению

$$W_T = v_T/\tau/G_T, \quad (VII.4)$$

где v_T — теоретическое напряжение разложения, В.

Практический расход энергии зависит от напряжения, приложенного к электролизеру v_{np} ,

$$W_{np} = (v_{np}/\tau/G_F) 100. \quad (VII.5)$$

Таким образом, после подстановки значений W_T из уравнения (VII.4) и W_{np} из (VII.5) в уравнение (VII.3) получаем

$$\mu = (v_T/v_{np}) \eta\%. \quad (VII.6)$$

Из уравнения (VII.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 φ_{kp} реакций при данных условиях, т. е.

$$v_T = \varphi_{ap} - \varphi_{kp}. \quad (VII.7)$$

Равновесные электродные потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln C, \quad (VII.8)$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал, В; R — газовая постоянная, л-атм-г-моль-град; T — температура, К; z — число зарядов иона; F — число Фарадея, 96 000 Кл; C — концентрация, г-экв/л.

Практически к ванне прикладывается напряжение $U_{пр}$, состоящее из теоретического напряжения U_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 :

$$U_{пр} = (\varphi_{ар} - \varphi_{кр}) + \varphi_{кон} + (\varphi_a - \varphi_k) + \Sigma IR, \quad (VII.9)$$

где R — сопротивление, Ом.

Уравнение (VII.9) представляет собой так называемый баланс напряжения. В промышленных электролизерах, несмотря на принимаемые меры, действительное напряжение $U_{пр}$ значительно выше теоретического. Ниже приведен баланс напряжения на ванне с железным катодом и графитовыми анодами для электролиза растворов хлорида натрия.

Потенциал анода $\varphi_{ар}$, 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

$$\mu = \frac{1,320 + 0,820}{3,593} 96 = 57,2\%.$$

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 $U_{пр} = 4,4$ В, в то время как напряжение разложения составляет $U_t = 1,1$ В. При выходе по току около 85% коэффициент использования энергии будет $\mu = (1,1/4,4)85 = 20,3\%$. 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

* 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.

без выделения металлов наибольшее распространение получают электролиз водных растворов хлорида натрия.

Электролиз водных растворов хлорида натрия. При электролизе водных растворов хлорида 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 н. у. плотность хлора $3,21 \text{ кг/м}^3$. При атмосферном давлении т. кип. хлора — $33,6^\circ \text{C}$, т. зам. — 102°C . Хлор растворяется в воде, органических растворителях и обладает высокой химической активностью.

Хлор потребляется прежде всего химической промышленностью 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 хлор используют для производства соляной кислоты, хлорной извести, 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 нефтеперерабатывающей 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 более 20 млн. т/год.

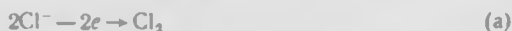
Е д к и й н а т р, или **ка у с т и ч е с к а я с о д а**, — кристаллическое непрозрачное вещество, хорошо растворимое в воде, имеющее при атмосферном давлении т. пл. 328°C . В промышленности выпускается твердый едкий натр и его водные растворы. Едкий натр широко используется во многих отраслях промышленности — целлюлозно-бумажной, химических волокон, нефтеперерабатывающей, органического синтеза, мыловаренной, лакокрасочной и в ряде других.

В о д о р о д — газ, т. кип. которого при атмосферном давлении — $252,8^\circ \text{C}$. Водород используют для синтеза важнейших неорганических и органических продуктов: аммиака, метанола и других спиртов, для гидрогенизации жиров, твердых и жидких топлив, очистки нефтепродуктов и др.

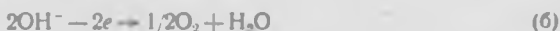
Сырьем для производства хлора и щелочи служат, главным образом, растворы поваренной соли, получаемые растворением твердой соли, или же природные рассолы. Растворы поваренной соли независимо от пути их получения содержат примеси солей кальция и магния и до того, как они передаются в цеха электролиза, 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. 95). 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. Промышленные электролизеры, применяемые для оборудования современных крупных хлорных цехов, должны иметь высокую производительность, простую конструкцию, быть компактными, работать надежно и устойчиво.

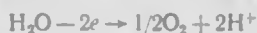
Электролиз растворов хлорида натрия в ваннах со стальным катодом и графитовым анодом позволяет получать едкий натр, хлор и водород в одном аппарате (электролизере). При прохождении постоянного электрического тока через водный раствор хлорида натрия можно ожидать выделения хлора:



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 хлорида натрия концентрация гидроксильных ионов около $1 \cdot 10^{-7}$ г-экв/л. При 25° С равновесный потенциал разряда гидроксильных ионов будет

$$\varphi_{\text{ap}} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln C = 0,41 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,3}{1 \cdot 96\,000} \lg 10^{-7} = 0,82 \text{ В.}$$

Равновесный потенциал разряда ионов хлора при концентрации NaCl в растворе 4,6 г-экв/л равен

$$\varphi_{\text{ap}} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln C = 1,36 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,3}{1 \cdot 96\,000} \lg 4,6 = 1,32 \text{ В.}$$

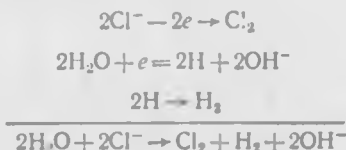
Следовательно, на аноде с малым перенапряжением должен в первую очередь разряжаться кислород. Однако на графитовых анодах перенапряжение кислорода много выше перенапряжения хлора и поэтому на них будет происходить в основном разряд ионов Cl^- с выделением газообразного хлора по реакции (а). Выделение хлора облегчается при увеличении концентрации NaCl в растворе вследствие уменьшения при этом равновесного потенциала. Это является одной из причин использования при электролизе концентрированных растворов хлорида 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 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 (6). Помимо этого, хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите и гидролизуется по реакции



В случае диффузии щелочи (ионов OH^-) к аноду или смешения катодных и анодных продуктов хлорноватистая и соляная кислоты нейтрализуются щелочью с образованием гипохлорита и хлорида натрия:



Ионы ClO^- на аноде легко окисляются в ClO_2^- . Следовательно, из-за побочных процессов при электролизе будут образовываться гипохлорит, хлорид и хлорат натрия, что снижает выход по току и коэффициент 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 пространств 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 католите сокращают вероятность побочных процессов. Выход по току в данный момент может быть для электролиза раствора хлорида натрия приближенно определен по уравнению

$$\eta = 1 - \frac{0,82}{1 + 0,512 (C_1/C_2)}, \quad (\text{VII.10})$$

где C_1 и C_2 — соответственно концентрации NaCl и NaOH в растворе

Уравнение (VII.10) подтверждает, что выход по току уменьшается с ростом концентрации NaOH и понижением концентрации хлорида натрия. Влияние концентрации щелочи в катодите на выход по току показано на рис. 55, 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 хлорида натрия проводят при 70—80° С.

Промышленные электролизеры с фильтрующей диафрагмой широко применяются в промышленности. Принципиальная схема та-

кой ванны приведена на рис. 56. Ванна имеет стальной перфорированный (с отверстиями) катод и графитовый анод. К катоду плотно прилегает фильтрующая диафрагма из асбестового картона. Раствор хлорида натрия подается в анодное пространство, фильтруется сквозь диафрагму и достигает катода. Скорость фильтрации электролита характеризуется так называемой протекаемостью диафрагмы v (см³/ч) и зависит от площади сечения диафрагмы F (см²), гидростатического давления столба электролита h (см вод. ст.), толщины диафрагмы b (см) и вязкости электролита μ (сПз):

$$v = (Fh/b\mu) k, \quad (\text{VII.11})$$

Рис. 56. Схема ванны с фильтрующей диафрагмой:

1 — диафрагма; 2 — стальной катод; 3 — катодное пространство; 4 — анод; 5 — анодное пространство

стекает в катодное пространство и удаляется из ванны. В ваннах не происходит полного разложения поваренной соли и устанавливается постоянная концентрация щелочи и неразложившейся поваренной соли. В электролитическом щелоке, вытекающем 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



Рис. 55. Зависимость выхода по току от концентрации щелочи в катодите

компактные электролизеры с нагрузкой до 50 000 А. Диафрагма в этом случае насыщается или «осаждается» на поверхность катода из суспензии асбестового волокна в соляно-щелочных растворах при помощи вакуума. На рис. 57 приведена схема ванны с осажденной диафрагмой. Эта ванна состоит из трех основных частей — бетонного дна, стального катода и бетонной крышки

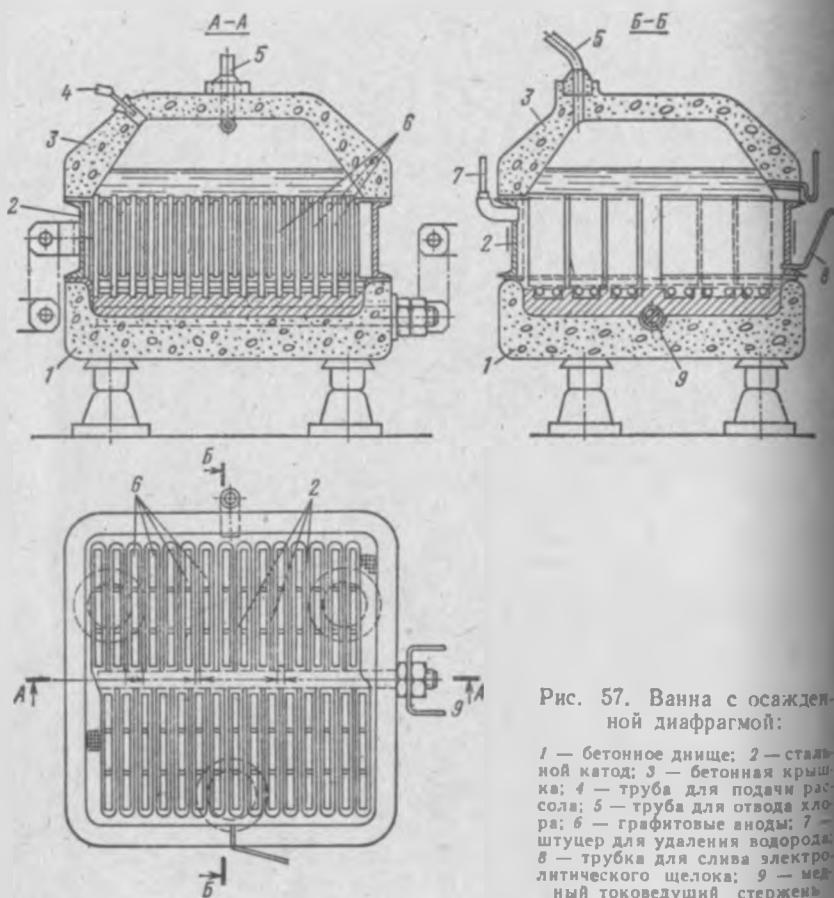


Рис. 57. Ванна с осажденной диафрагмой:

1 — бетонное днище; 2 — стальной катод; 3 — бетонная крышка; 4 — труба для подачи раствора; 5 — труба для отвода хлора; 6 — графитовые аноды; 7 — штуцер для удаления водорода; 8 — трубка для слива электролитического щелока; 9 — медный токоведущий стержень

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. В последнее время начали применять более эффективные окиснорутениевые аноды, нанесенные на титан. Катод — стальная рама, внутри которой смонтирован ряд 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 отвер-

стил 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 несколько моделей ванн с осажденной диафрагмой.

Электролиз растворов хлорида натрия в ваннах с ртутным катодом и графитовым анодом позволяет 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

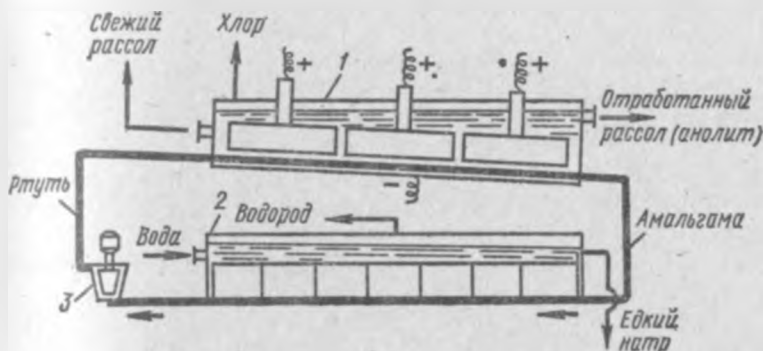


Рис. 58. Схема ванны с ртутным катодом:

1 — электролизер; 2 — разлагатель; 3 — насос

газообразного хлора $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$. 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÷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: $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$, $\text{Na} + n\text{Hg} = \text{NaHg}_n$ — и водород практически почти не выделяется.

Амальгама натрия разлагается водой в специальном аппарате — разлагателе по уравнению 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. 58, состоит из двух частей: электролизера и раз-

лагателя. Электролизер и разлагатель конструктивно могут быть разделены и сообщаться друг с другом трубопроводом или могут быть расположены в одном общем кожухе. 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 питается концентрированным (310—315 г/л) раствором хлорида 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 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. 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. 8) 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.

Таблица 8

Показатели работы электролизеров

Показатель	Электролизер			
	с осажденной диафрагмой		с ртутным катодом	
	БГК-25	БГК-50	Р-101	Р-102
Нагрузка, А	25 000	50 000	150 000	300 000
Напряжение, В	3,45	3,7	4,6	4,7
Выход по току, %	96	96	95	95
Расход энергии на 1 т хлора, кВт·ч	2 720	2 920	—	—
Выработка хлора, т/сут	0,765	1,53	4,5	9,04

Возможность получения в ртутных ваннах концентрированных щелоков, свободных от поваренной соли, является существенным достоинством ртутных ванн. Исходя из этого, если 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 серии. Число ванн в серии зависит от напряжения, подаваемого от выпрямителя тока. 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 хлорида 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 степени. 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 $10 \cdot 10^5$ — $12 \cdot 10^5$ Н/м² и комнатной температуре, 2) атмосферном давлении и низкой температуре около —50° С и 3) давлении $3 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Н/м² и температуре от —5 до —25° С. 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 — бесцветный газ, имеющий т. пл. —114,2° С и т. кип. —85° С. 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° С растворяет 525,2 л HCl (в растворе 46,15 вес % HCl), при 18° С — 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° С. Хлористый водород исполь-

зуется в значительных количествах для гидрохлорирования органических соединений.

Соляная кислота применяется для производства неорганических солей цинка, бария и др., в цветной металлургии, гальванопластике, для получения хлоропрена $\text{CH}_2\text{CClCHCH}_2$, 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 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 $500-550^\circ \text{C}$ в муфельных печах, при этом получается твердый сульфат натрия и газ, содержащий 30—40% хлористого водорода. Ныне сульфатный метод почти полностью вытеснен более эффективным прямым синтезом HCl .

Синтез хлористого водорода производится из хлора и водорода, получаемых при электролизе водных растворов поваренной соли. Водород сгорает в хлоре с выделением тепла:



Константа скорости этой реакции k увеличивается с повышением температуры по уравнению Аррениуса. Константа равновесия реакции образования хлористого водорода

$$K_p = p_{\text{HCl}} / (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}) \quad (\text{VII.12})$$

или

$$K_p = 4x_p^2 / (1 - x_p)^2, \quad (\text{VII.13})$$

где p — парциальные давления компонентов.

Влияние температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9586}{T} - 0,44 \lg T + 2,16. \quad (\text{VII.14})$$

Из уравнений (VII.13), (VII.14) была определена зависимость x_p от температуры;

$t, ^\circ\text{C}$	17	727	1727	2227
x_p	$2,51 \cdot 10^{-17}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$

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 $2300-2400^\circ \text{C}$. В реакционной смеси имеется 5—10%-ный избыток водорода, позволяющий более полно исполь-

зовать хлор. Взаимодействие хлора с водородом осуществляется в печах (см. ч. I, рис. 26), работающих в режиме, близком к вытеснению. Выходящий из печи газ содержит 80—90% HCl , что позволяет вырабатывать соляную кислоту концентрацией более 31%. Значительные количества хлористого водорода получают в качестве побочного продукта на предприятиях органического синтеза.

Абсорбция хлористого водорода водой сопровождается образованием гидратов и идет с выделением тепла. Без отвода тепла растворения нельзя получить кислоту, более концентрированную, чем азеотропная смесь. Для получения кислоты более высокой концентрации принимались меры для интенсивного отвода в окружающую среду тепла растворения, что сопряжено с чрезвычайной громоздкостью абсорбционной установки. В СССР А. М. Гаспаряном был предложен метод поглощения хлористого водорода водой без отвода в окружающую среду тепла растворения HCl , т. е. в адиабатических условиях. При этом может происходить адиабатическое повышение температуры, которое рассчитывается по уравнению (III.89) (см. ч. I). Однако тепло абсорбции компенсируется затратой тепла на интенсивное испарение воды.

На рис. 59 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 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, которые не разрушаются соляной кислотой: керамики, кварца, пластических масс (фаолит, винипласт).

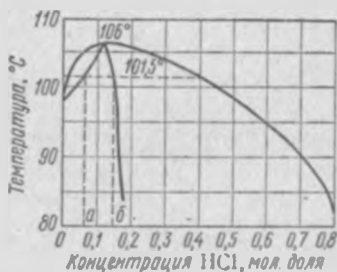


Рис. 59. Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$

При электролизе водных растворов могут получаться только вещества, потенциал выделения которых на катоде более положителен, чем потенциал выделения водорода. В частности, такие электро-отрицательные металлы, как литий, калий, кальций, натрий, магний, алюминий и др., не могут быть выделены из водных растворов на твердых катодах и в промышленности их получают исключительно электролизом расплавов солей, оксидов, гидроксидов 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, 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.

А л ю м и н и й — легкий металл, плотность которого при 20° С составляет 2,7 г/см³, т. пл. 659° С, т. кип. 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 конструктивными 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. 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. При переработке сырья на глинозем для дальнейшего получения из него алюминия требуется обеспечить

производство глинозема высокой степени чистоты, так как примеси могут привести к резким нарушениям процесса электролиза. Производство глинозема весьма сложно. В нем сочетаются химические превращения с рядом физических процессов: тонким измельчением сырья, нагреванием и охлаждением, отстаиванием осадков, фильтрацией и др. В общем сущность производства глинозема из бокситов заключается в отделении гидроокиси алюминия от других минералов.

Гидроокись алюминия при взаимодействии с содой (спекание) или едким натром (выщелачивание) переводится 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

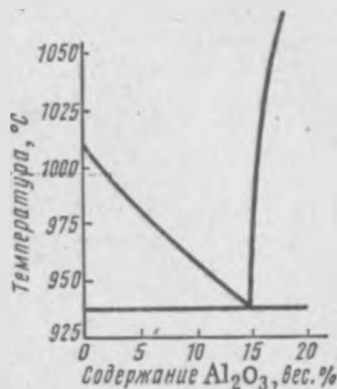


Рис. 60. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{AlF}_6$

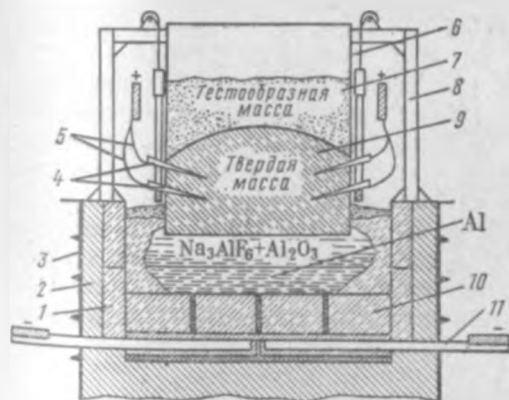


Рис. 61. Схема электролизера с самообжигающимися анодами:

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

более положительных, чем алюминий, ионов, достаточно электропроводен, но в то же время обеспечивает выделение тепла, необходимого для плавления электролита, образует с глиноземом сплавы, температура плавления которых много ниже темпера-

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 . Выход окиси алюминия в готовый продукт не превышает 60%.

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

туры плавления чистого глинозема (2050°C). Диаграмма плавления системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$, построенная Федотьевым и Ильиным и представленная на рис. 60, 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 $950\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Схематически процесс электролиза сводится к выделению на катоде расплавленного алюминия и сгоранию угольного анода за счет выделявшегося на нем кислорода. При температуре электролиза 1000°C плотность алюминия $2,35\text{ г/см}^3$, а плотность криолита, содержащего 10% глинозема, $2,03\text{ г/см}^3$. Алюминий, как более тяжелый, собирается на дне ванны и периодически из нее извлекается. Поскольку в процессе электролиза аноды разрушаются, для непрерывной работы ванны необходима специальная конструкция анодов.

Ванны с самообжигающимися анодами работают без смены анодов. Схема такой ванны приведена на рис. 61. Кожух ванны футерован огнеупорным кирпичом и угольными плитами. Дно ванны является катодом, оно выложено из 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 вверх. Таким образом, самообжигающиеся электроды являются электродами непрерывного действия. Процесс электролиза ведут при напряжении $4,2\text{--}4,5\text{ В}$, нагрузке $80\,000\text{--}150\,000\text{ А}$, с выходом по току $88\text{--}90\%$. Расход энергии составляет $16\,100\text{--}16\,200\text{ кВт}\cdot\text{ч т}$. Алюминий, полученный электролизом глинозема, содержит примеси, в основном железо и кремний. Для получения чистого алюминия его подвергают рафинированию.

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 1975 г. в стране было добыто свыше 701 млн. т угля, 491,0 млн. т нефти и 289 млрд. м³ природного газа. В течение ближайших лет в топливном балансе страны 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 м³ 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; га-

зоообразные — 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. 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. 9. 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 (см. табл. 9).

Таблица 9

Состав топлив

Топливо	Органическая масса, %			Влага, %	Зола, %	Сера, %	Выход летучих, %	Теплотворная способность высшая, кДж/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	≤ 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

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 (см. табл. 9). 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, образуя двуокись серы, 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. 9.

Летучими веществами 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. 9.

Теплотворная способность — 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. 9.

Состав и свойства нефти. 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), наftenовых (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. Наftenовые 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 парафиновые (например, некоторые грозненские, башкирские, нефти Татарии), парафино-наftenовые (сураханская), наftenовые (некоторые бакинские), парафино-наftenо-ароматические (некоторые майкопские), ароматические (чусовская).

Неуглеводородная часть нефти состоит из сернистых, кислородных и азотистых соединений. Сера, количество которой колеблется от 0,1 до 7,0%, 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 наftenовые кислоты, смолы и асфальтовые веще-

выделение паров смолы и образование пирогенетической воды; выше 350°C уголь переходит в пластическое состояние; при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ 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 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).

С ы р ь е м 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 отошенных 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 $650\text{--}750$ 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 увеличит сопротивление движению газов, расстройству хода доменной печи, снижению ее производительности и т. п. Кокс должен иметь теплотворную способность $31\,400\text{--}33\,500$ кДж/кг. Показателями качества кокса являются 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 чугуны, 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 1 т сухого угля. Состав и выход коксового газа определяются 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. 158), 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, пириндин, карбазол, кумарон и др. Пл. смолы 1,17—1,20 г/см³. Выход смолы составляет от 3 до 4% от массы 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 двухсот 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 СССР добыча углей для коксования составляет более 150 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.

выделение паров смолы и образование пирогенетической воды; выше 350°C уголь переходит в пластическое состояние; при $500-550^{\circ}\text{C}$ 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 реакций. При коксовании каменных углей в результате получают следующие продукты: кокс, коксовый газ, каменноугольную смолу, сырой бензол, надсмольную воду и соли аммония (большой частью сульфат аммония).

Сырье для коксования служат спекающиеся угли, которые дают прочный и пористый металлургический кокс, например, коксующиеся угли марки К. Однако в промышленной практике составляет 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 увеличит сопротивление 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 являются 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 1 т сухого угля. Состав и выход коксового газа определяются 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. 158), 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, пириндин, карбазол, кумарон и др. Пл. смолы 1,17—1,20 г/см³. Выход смолы составляет от 3 до 4% от массы 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 двухсот 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 СССР добыча угля для коксования составляет более 150 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. Реакции

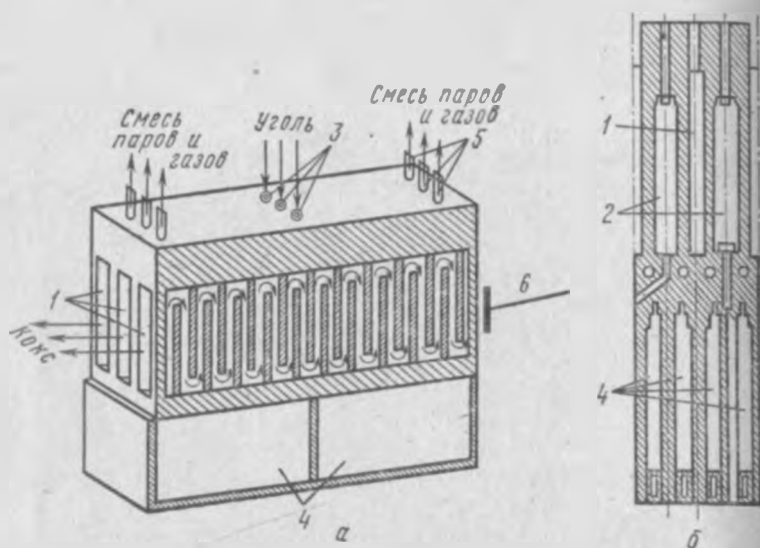


Рис. 62. Коксовая печь:

а — разрез по обогревательному простенку; б — поперечный разрез камеры; 1 — камера; 2 — обогревательный простенок; 3 — загрузочные люки; 4 — регенераторы; 5 — стояки; 6 — коксовыталкиватель

протекают сначала только в твердой фазе. По мере повышения температуры происходит образование газо- и парообразных 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. 62), 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. Уголь в камере нагревается через стенки камеры дымовыми газами, проходящими по обогревательным простенкам, находящимся между камерами. Горячие дымовые газы образуются при сжигании 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 вертикалами. По вертикалам движутся греющие газы, они отдают тепло стенкам камеры и уходят в регенераторы. При установившемся режиме количество тепла Q , переданное за единицу времени, в печах косвенного нагрева определяется по уравнению

$$Q = k_t F \Delta t, \quad (\text{VIII.1})$$

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

$$k_t = 1 / (1/\alpha_1) + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2), \quad (\text{VIII.2})$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к угольной шихте, $\text{кДж/м}^2 \times \text{град} \cdot \text{ч}$; δ_1 — толщина стенки, м; δ_2 — половина толщины угольной загрузки, м; λ_1 , λ_2 — соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и угольной загрузки, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$.

Для увеличения коэффициента теплопередачи, помимо обычных приемов повышения α_1 и α_2 , уменьшают толщину стенки камеры и слоя угля. Обычно толщина стенки, выполненной из dinasового кирпича, около 0,1 м, а ширина камеры принимается равной 407—410 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 примерно 14 м. Высота камеры определяется в основном условиями равномерного обогрева ее по высоте. С этой точки зрения удовлет-

ворительные результаты получаются при высоте камеры около 4,3 м.

Коксовая камера представляет собой реактор периодического действия и потому температура угольной загрузки изменяется во времени. В связи с этим разность температур между греющим газом в обогревательном канале t_k и угольной шихты t_y : $\Delta t = t_k - t_y$ также изменяется во времени. Сразу после загрузки камеры шихтой t_y мало, следовательно, значение Δt велико и поэтому в единицу времени в холодную шихту поступает большое количество тепла и уголь у стенок камеры начинает коксоваться. Однако средние слои

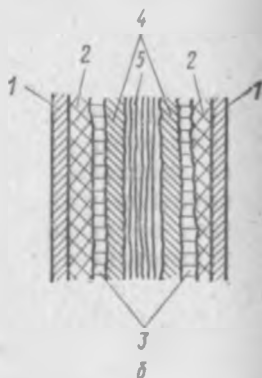
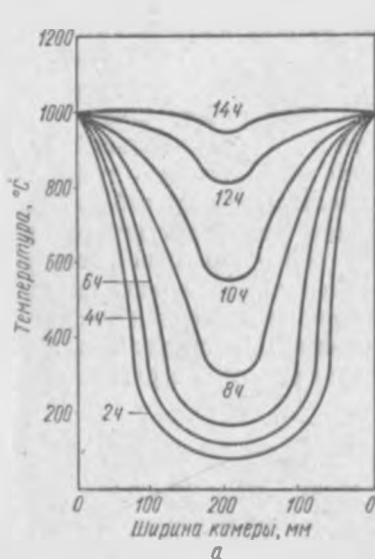


Рис. 63. Изохроны распределения температур по ширине камеры с шихтой (а) и разрез камеры с шихтой (б):

1 — стенки камеры; 2 — кокс; 3 — полукок; 4 — уголь в пластическом состоянии; 5 — неизменная шихта

шихты остаются холодными. По мере увеличения t_y уменьшается количество тепла, передаваемого в единицу времени, но постепенно повышается температура по сечению камеры. На рис. 63, 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. 63, б), что у стенок находится слой образовавшегося кокса; далее по мере снижения температуры от стенок к оси камеры располагаются слой полукокса, затем угля, находящегося в пластическом состоянии, и, наконец, в центре камеры неизменная шихта. С течением времени температура по сечению выравнивается, слои перемещаются к оси камеры и постепенно угольная загрузка прококсовывается. 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 рассматривать теплопередачу как теплопередачу через

плиту, то этот процесс в упрощенном виде описывается уравнением

$$\tau = b^2 \cdot t_y / 4a \cdot t_k, \quad (\text{VIII.3})$$

где τ — период коксования, ч; b — ширина камеры, м; a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{ч}$.

Из уравнения (VIII.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

$$\tau = (0,4^2 \cdot 1100) / (4 \cdot 0,0024 \cdot 1400) = 13 \text{ ч},$$

что вполне согласуется со временем, необходимым для завершения процесса (рис. 63, а).

Образующаяся в процессе коксования смесь паров и газов непрерывно выводится из камеры через стояк (рис. 64). По оконча-

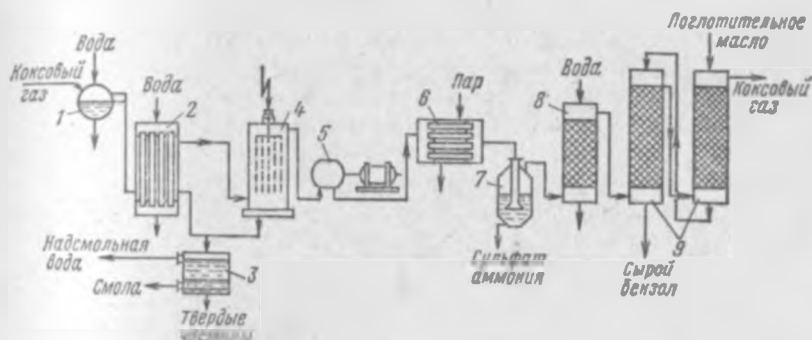


Рис. 64. Схема переработки прямого коксового газа:

1 — газосборник; 2 — холодильник; 3 — оборник; 4 — электрофильтр; 5 — эксгаузер; 6 — подогреватель; 7 — сатуратор; 8 — холодильник; 9 — скрубберы

нии коксования передняя и задняя двери специальным механизмом снимаются и образовавшийся в камере «коксовый пирог» при помощи так называемого коксовыталькивателя 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, коксовыталькиватель, тушильный вагон, тушильную башню, в которой тушильный вагон с раскаленным коксом орошается водой, и угольную башню — бункер для загрузки камер углем.

Разделение продуктов коксования. Сначала производят разделение прямого коксового газа. Из него конденсируют смолу и воду, улавливают аммиак, сырой бензол и сероводород. Затем подвергают разделению надсмольную воду, каменноугольную смолу и сырой бензол с получением индивидуальных веществ или их смесей. Разделение продуктов коксования основано на многих типовых приемах и процессах химической технологии: массо- и теплопередаче при непосредственном соприкосновении газа с жидкостью, теплопередаче через стенку, конденсации, физической абсорбции и хемосорбции. Используются также избирательная абсорбция, десорбция, дистилляция, многократная ректификация, фракционная кристаллизация, выделение продуктов в результате протекания тех или иных химических реакций. 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. ч. I, гл. II, уравнение (II.71)], 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 в 1 м³ газа (при 0° С 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 твердых частиц. Газ выходит из коксовой печи при 700° С. Процесс разделения прямого коксового газа (рис. 64) начинается в газосборнике, в который интенсивно впрыскивается холодная надсмольная вода, и газ охлаждается примерно до 80° С, благодаря чему из него частично конденсируется смола. Одновременно в газосборнике из газа удаляются твердые частицы угля. Для конденсации смолы необходимо охлаждение газа до 20—30° С; оно может производиться в холодильниках различной конструкции — трубчатых, оросительных, непосредственного смешения. В схеме, приведенной на рис. 64, 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 60 000—70 000 В.

Для отсоса газа из печей и транспортирования его через аппаратуру устанавливается эксгаузер (турбогазовулка). Аммиак, остающийся в газе после холодильников, улавливается 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° С. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вместе с маточником выводятся из сатуратора, отделяются от него на центрифугах (на рис. 64 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° С в скрубберах. В качестве поглотителей применяется каменноугольное (фракция перегонки каменноугольной смолы, кипящая при 230—300° С) или соляровое масло (фракция, кипящая при 300—350° С). Газ, поступающий в бензолные скрубберы, предварительно охлаждается водой в холодильниках непосредственного смешения. При этом из газа вымываются 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 серусодержащих 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° С. 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 в смоле (%): нафталина 5—10; фенантрена 4—6; карбазола 1—2; антрацена 0,5—1,5; фенола 0,2—0,5; крезола 0,6—1,2; пиридиновых оснований 0,5—1,5. Помимо этого, 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 созданием 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 экономического 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 И СЛАНЦЕВ И О СУХОЙ ПЕРЕГОНКЕ ДЕРЕВА

Полукоксование — процесс термического разложения топлива при нагревании его без доступа воздуха до конечной температуры 500—550° С в печах прямого или косвенного нагрева.

Полукоксование углей. Этот процесс позволяет получать полукокс, полукоксовый газ, полукоксовую смолу и надсмольную воду (последняя не используется).

Полукоккс 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, более рентабельным оказывается производство из них различных видов жидких топлив и сырья для химической промышленности.

Полукоксование горючих сланцев. Этот процесс характеризуется высоким выходом смолы; кроме того, получаются 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. 165). Из сланцевой смолы получают моторные топлива, растворители и другие продукты.

Полукоксы из-за высокой зольности содержат 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° С образуются газы (CO, CO₂) и небольшие количества уксусной кислоты и метилового спирта. До 270—280° С протекают эндотермические реакции, после начинают проходить экзотермические процессы. В этих условиях усиливается выделение парообразных продуктов, в том числе CH₃COOH и CH₃OH, а также газов. В интервале температур 280—400° С 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 противопожарной 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.

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 др., являющиеся сырьем для химической промышленности.

По масштабам производства главенствующее положение принадлежит жидким и газообразным топливам, смазочным маслам и, в последнее время, индивидуальным углеводородам. Топлива в зависимости от их использования делятся на карбюраторные (авиационные и автомобильные бензины и тракторные топлива), реактивные (для реактивных и турбореактивных двигателей), дизельные, газотурбинные и котельные.

Бензины должны обладать следующими свойствами: иметь определенный фракционный состав, давление насыщенных паров, детонационные свойства и химическую стабильность, не должны корродировать аппаратуру. Фракционный состав характеризуется температурой начала и конца кипения фракций, получаемых при разгонке бензина в интервале температур 25—200° С. 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. Степень сжатия ограничивается характером горения смеси в цилиндре. При запале смеси от искры образующаяся пламя может распространяться в цилиндре двигателя с различной скоростью. При нормальном горении скорость распространения пламени равна 10—15 м/с, однако при некоторых степенях сжатия наступает детонация, при которой пламя распространяется со скоростью 1500—2500 м/с. Появление детонации сопровождается стуком в цилиндре, перегревом, черным дымом на выходе 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 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 тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, 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. 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. Коррозионное действие бензинов увеличивается с повышением содержания в них серы и кислотности.

Тракторное топливо, в качестве которого главным образом используется керосин, характеризуется теми же показате-

телями, 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 узкую фракцию, кипящую в среднем в пределах $200-350^{\circ}\text{C}$. 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, состоящей из цетана $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, цетановое число которого принято за 100 и α -метилнафталина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ с цетановым числом 0.

Котельное топливо — мазут и другие нефтяные отатки. 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.

К газообразным нефтяным топливам относятся попутные газы и газы, получаемые при переработке нефти и нефтепродуктов.

Смазочные масла по областям применения можно разделить на группы: индустриальные — веретенное, машинное и др.; для двигателей внутреннего сгорания — автотракторное (автолы), авиационные масла и др.; трансмиссионные, турбинные, компрессорные; для паровых машин — цилиндровые; 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, а также стабилизации. Удаление примесей производится на промыслах и на нефтеперерабатывающих заводах.

Отделение газов осуществляется в аппаратах, называемых трапами, в которых снижаются давление и скорость движения нефти, при этом из нее десорбируются попутные газы. Наряду с попутными газами 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 пе-

сколько 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 наftenовых 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.

Стабилизация нефти производится после ее обезвоживания и обессоливания. Этот процесс обеспечивает снижение потерь легких углеводородов при транспортировке и хранении, а также постоянство давления паров. Стабилизация заключается в отгонке пропан-бутановой, а иногда частично пентановой фракции углеводородов. Установки стабилизации оборудованы печами для подогрева нефти и ректификационной колонной для отделения пропан-бутановой фракции, которая представляет собой ценное сырье для химической промышленности.

Основные методы переработки и аппаратура. В зависимости от получаемых при переработке нефти продуктов существуют три варианта переработки нефти: топливный с получением моторного и котельного топлив; топливно-масляный, при котором получают топлива и смазочные масла, и нефтехимический (комплексный), при реализации которого получают не только топлива и масла, но и сырье для химической промышленности — олефины, ароматические и предельные углеводороды и др.

Для всех процессов переработки нефти характерна общность методов. Их можно разделить на две группы: физические и химические.

Физические методы переработки нефти основаны на различии физических свойств компонентов нефти: температуры кипения, кристаллизации, растворимости и т. п. Наибольшее распространение получила так называемая прямая перегонка нефти и нефтепродуктов, основанная на разнице в температурах кипения отдельных фракций.

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.

При переработке нефти получили также распространение процессы, протекающие в результате каталитических превращений.

Аппаратура, применяемая при переработке нефти и нефтепродуктов, должна обеспечить нагревание их до высокой темпе-

ратуры, разделение получаемых продуктов и при необходимости проведение каталитических реакций. Нефть или нефтепродукты нагревают в трубчатых печах дымовыми газами. Передача тепла от греющих газов к сырью, движущемуся по трубам, происходит через стенки труб или путем радиации (излучения), или конвекцией. Поверхность теплопередачи F_p при нагреве излучением может быть определена по формуле

$$F_p = Q_p / \sigma_p. \quad (\text{VIII.4})$$

Поверхность труб при конвективном нагреве F_k рассчитывается по формуле

$$F_k = Q_k / (k_t \Delta t_{cp}). \quad (\text{VIII.5})$$

где Q_p и Q_k — количество тепла, которое передается через стенки труб при радиационном и конвективном нагреве соответственно,

σ_p — тепловая напряженность труб, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч}$; Δt_{cp} — средняя логарифмическая разность температур сырья и греющих газов, $^{\circ}\text{C}$; k_t — коэффициент теплопередачи, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$. Обычно величина σ_p колеблется в пределах от 60 000 до 160 000 $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч}$; k_t составляет 85—170 $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$.

В настоящее время для нагрева нефти и нефтепродуктов эксплуатируются трубчатые печи беспламенного горения (рис. 65). Печь выполнена из сборных ребристых панелей. Между ребрами панелей заложена теплоизоляционная кладка, обеспечивающая температуру наружной поверхности стен примерно 45°C . Сырье движется по последовательно соединенным трубам. Сначала оно проходит трубы 6, находящиеся в конвективной камере, а затем поступает в радиантные трубы 2, 1, 5. Эти трубы располагаются у перевальных

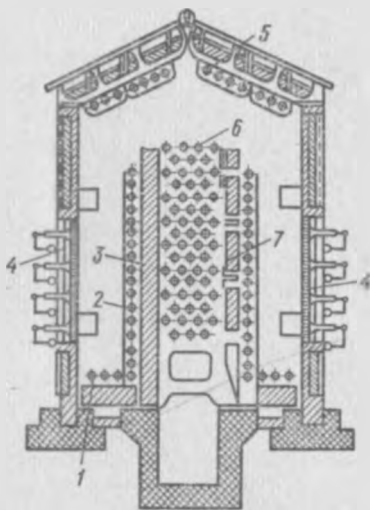


Рис. 65. Трубчатая печь беспламенного горения:

1, 2, 5 — радиантные трубы; 3, 7 — перевальные стенки; 4 — горелки; 6 — трубы конвективной камеры

стенок на поду и у свода печи. Печь работает на газовом топливе, которое поступает в горелки, выполненные в виде керамических призм, вмонтированных в стенки печи. При беспламенном сжигании в горелках газообразного топлива керамические плитки накаляются и интенсивно излучают тепло на поверхность радиантных труб. Образующиеся при горении дымовые газы проходят конвективную камеру и отдают путем конвекции тепло поступающему на переработку сырью. Современные трубчатые печи характеризуются высокой степенью утилизации тепла дымовых газов нагретого сырья, тепло которых используется для получения пара.

Существуют печи беспламенного горения с вертикальным расположением радиантных труб.

Продукты нефтепереработки разделяют главным образом ректификацией в ректификационных колоннах различных типов. Наиболее распространены колонны с барботажными колпачками. 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 выше 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 нефтепереработки осуществляются в контактных аппаратах различных конструкций. Как правило, катализатор в этих процессах очень быстро теряет активность и потому контактные узлы включают контактные аппараты и регенераторы. Эксплуатируются контактные аппараты и регенераторы с фильтрующим слоем катализатора, кипящим слоем и с движущимся катализатором.

Наряду с указанными основными аппаратами установки переработки нефти включают теплообменники, конденсаторы, хранилища и др.

Физические методы переработки нефти (прямая перегонка нефти). При перегонке нефти получают фракции, или дистилляты, температуры отбора и выход которых приведены в табл. 10.

Таблица 10

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 (табл. 11).

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. В настоящее время нефть и мазут перегоняются 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 теплообменниках, которые служат подогревателями сырья. В промышленности эксплуатируют одноступенчатые установки перегонки нефти, на которых при атмосферном 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 выделяют масляные дистилляты. Двухступенчатые установки перегонки нефти называют атмосферно-вакуумными.

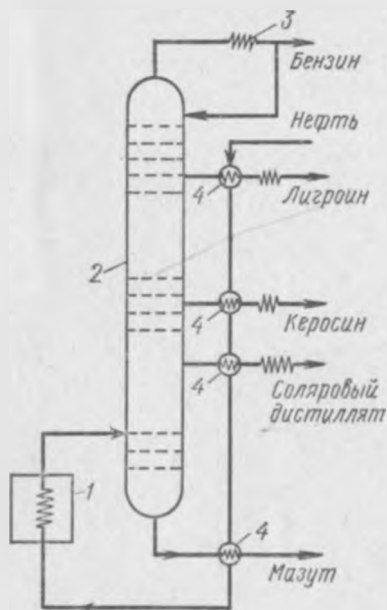


Рис. 66. Схема установки для перегонки нефти

на рис. 66. Нефть насосом последовательно прокачивается через теплообменники 4, где она, отнимая тепло от дистиллятов, подогревается примерно до 170—175°С и поступает в трубки трубчатой печи 1. В трубках нефть находится под некоторым избыточным давлением, которое создается насосом. Из трубчатой печи нефть

Принципиальная схема одноступенчатой установки представлена

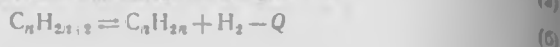
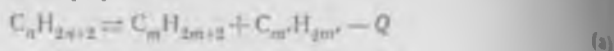
при $300-350^{\circ}\text{C}$ в парожидкостном состоянии подается в нижнюю часть ректификационной колонны 2, где давление снижается, происходит испарение фракций и отделение их от жидкого остатка — мазута. Пары фракций поднимаются вверх и ректифицируются. По высоте колонны в сконденсированном виде отбираются дистилляты, которые дополнительно ректифицируются в отпарных колоннах (на рис. 66 не показаны) и охлаждаются сначала поступающей нефтью в теплообменниках 4, а затем водой в холодильниках 3. Из верхней части колонны отводятся пары бензина, охлаждаемые в холодильнике 3, где они превращаются в жидкость. Жидкий бензин частично подается на орошение колонны. Двухступенчатые установки состоят из двух однотипных блоков, блока прямой перегонки нефти (рис. 66) и второго блока разделения мазута. Мазут, выводимый из ректификационной колонны, направляют в трубчатую печь, где он нагревается до $400-420^{\circ}\text{C}$, и подают в ректификационную колонну, работающую под вакуумом. Из нижней части этой колонны выводится гудрон, а по высоте отбираются масляные дистилляты. Выход бензинов при прямой гонке, зависящей от фракционного состава нефти, колеблется от 3 до 15%.

Бензины прямой гонки состоят в основном из парафиновых и наftenовых 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.

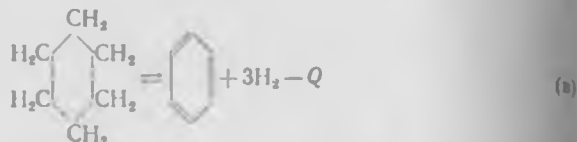
Химические высокотемпературные методы переработки нефти и нефтепродуктов. Высокотемпературные химические методы переработки нефти и нефтепродуктов включают деструктивные процессы, при которых происходят более или менее глубокие изменения строения молекул исходного сырья. К таким методам относится крекинг фракций перегонки нефти (от лигроина до мазута). Термин «крекинг» произошел от английского слова to creak, что означает раскалывать, расщеплять. Таким образом, под крекингом понимают расщепление исходных молекул на более мелкие. При крекинге наряду с распадом молекул протекают 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 $470-540^{\circ}\text{C}$ и $6 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$. Несмотря на сложность процессов превращения углеводородов при крекинге, можно установить некоторые закономерности поведения отдельных групп углеводородов. Метановые углеводороды могут при высоких температурах подвергаться реакциям

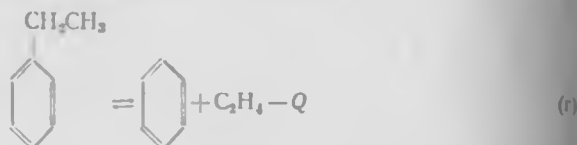
разрыва цепей и дегидрированию:



Образующиеся олефины подвергаются дальнейшим превращениям. Нафтеновые углеводороды дегидрируются с образованием ароматических углеводородов, например при дегидрировании циклогексана получают бензол:



Ароматические углеводороды могут расщепляться по связи $C_{ар} - C_{11}$ 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.

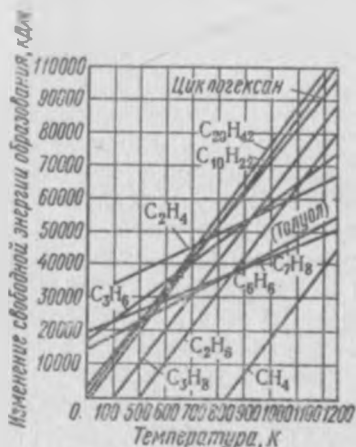


Рис. 67. Зависимость изменения свободной энергии образования углеводородов (на 1 атом углерода) от температуры

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. 67 приведена зависимость изменения свободной энергии образования некоторых углеводородов от температуры в пределах 300—1200 К. Эти данные позволяют

установить относительную стабильность углеводородов. Повышение температуры снижает прочность углеводородов. Как видно из

рис. 67, 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 расщепляются углеводороды с длинной цепью. Место разрыва связи с повышением температуры сдвигается к краю цепи и образуются более устойчивые углеводороды с короткими цепями вплоть до метана. Однако и метан выше 820 K начинает разлагаться на углерод и водород. Метановые и нафтеновые углеводороды при низких температурах (ниже 500 K) более стабильны, а при высоких температурах более устойчивы ароматические углеводороды и олефины и поэтому при высоких температурах они будут накапливаться в продуктах крекинга. Рис. 67 не дает ответа на вопрос о том, какая из реакций (а) или (б) более термодинамически вероятна. Для реакции дегидрирования изменение свободной энергии

$$\Delta F = 130 - 0,14T \text{ кДж/г-моль.} \quad (\text{VIII.6})$$

Для реакции разрыва углеродной цепи

$$\Delta F = 80 - 0,14T \text{ кДж/г-моль.} \quad (\text{VIII.7})$$

Из уравнений (VIII.6) и (VIII.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 существенно влияет 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 процесса крекинга общим кинетическим уравнением, достаточно полно отражающим многообразие происходящих реакций, затруднительно. Тем не менее скорость крекинга приближенно описывается уравнением первого порядка:

$$u = dx/d\tau = k_{\text{ср}} (a - x), \quad (\text{VIII.8})$$

где $k_{\text{ср}}$ — усредненная константа скорости реакции. Уравнение (VIII.8) описывает реакции первичного расщепления парафиновых углеводородов, высших олефинов, деалкилирования. Вместе с тем усредненная константа скорости реакции $k_{\text{ср}}$ уменьшается по мере протекания 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.

Основным продуктом, производимым на большинстве заводов, является бензин. При некоторой температуре t_n начинается разложение малоустойчивых тяжелых углеводородов с образованием более легких углеводородов, входящих в состав бензина. При повышении температуры (рис. 68) этот процесс ускоряется и выход бензина x_6 (при постоянном времени пребывания в реакторе и давлении) увеличивается. Однако дальнейшее повышение температуры вызывает распад 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,

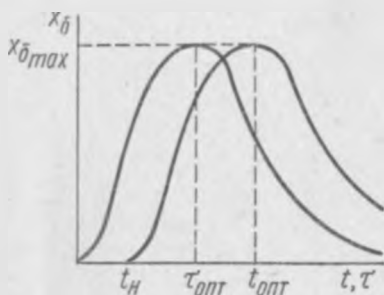


Рис. 68. Зависимость выхода бензина от температуры и времени пребывания сырья в реакторе

приводящие к образованию газообразных продуктов, что увеличивает x_6 , с другой — способствует протеканию вторичных реакций, при которых появляются тяжелые продукты и уменьшается выход бензина. Таким образом, кривая зависимости $x_6 = f(P)$ аналогична кривой $x_6 = f(t)$ (рис. 68) и на ней имеется максимум, соответствующий наибольшему выходу бензина. Если стремятся увеличить выход жидких продуктов, процесс проводят под повышенным давлением и, наоборот, если желательно получить

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. 68. При увеличении времени пребывания τ продуктов в зоне высоких температур (при $P, t = \text{const}$) возрастает степень разложения тяжелых углеводородов и увеличивается выход бензина. При дальнейшем увеличении τ легкие углеводороды расщепляются с выделением газов и значение x_6 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.

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 $4 \cdot 10^6$ — $6 \cdot 10^6$ Н/м², второй — при 550° С и выше

при давлении порядка $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$ Н/м². При жидкофазном процессе реакции протекают в жидкой и паровой фазах, при паровом — 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. Этот процесс 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 реакционноспособных непредельных углеводородов делает их менее стабильными, чем бензины прямой гонки. Газы термического крекинга — смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов, бутиленов, пентанов и др. Крекинг-остаток используется главным образом как котельное топливо.

П и р о л и з керосина или других нефтепродуктов — паровая фазный крекинг, проводимый 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 газов C_3 — C_4 , 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. Достоинства каталитического крекинга сделали его одним из основных методов промышленной переработки нефти и нефтепродуктов. Присутствие катализатора снижает энергию активации реакций крекинга и благодаря этому скорость каталитического крекинга значительно выше, чем термического. Так, например, каталитический крекинг нафтенных 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.

К а т а л и т и ч е с к и й к р е к и н г проводится в паровой фазе, при 450—520° С, 10^5 — $2 \cdot 10^5$ Н/м² и времени соприкосновения паров сырья с катализатором в несколько секунд. В качестве катализаторов используются пористые, обладающие высокой адсорбционной способностью алюмосиликаты, главным образом синтетические. Про-

цесс 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 через поры катализатора 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 последовательность 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. Нафеновые углеводороды в присутствии алюмосиликатов подвергаются дегидрированию и расщеплению связей C—C как с раскрытием колец, так и с отрывом боковых цепей. В результате превращений нафенов 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 (VIII.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 $550-600^{\circ}\text{C}$, 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. Существует три вида установок: с неподвижным, или фильтрующим, слоем катализатора, со взвешенным, или кипящим, слоем катализатора, с движущимся катализатором (см. ч. I, гл. VI). 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 сменнoциклическая работа контактных аппаратов, как малонинтен-

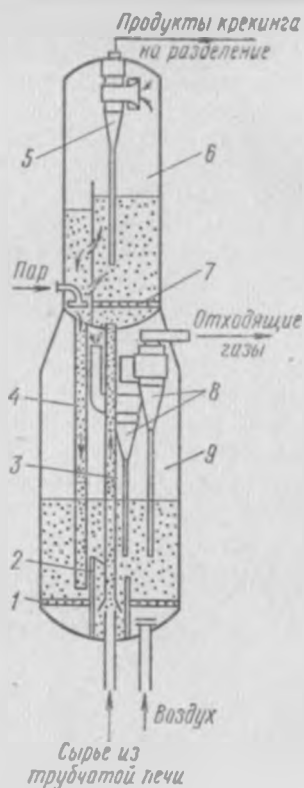


Рис. 69. Реактор каталитического крекинга в кипящем слое:

1, 7 — решетки; 2 — колодец с эжектором; 3, 4 — катализаторопроводы; 5, 8 — циклоны; 6 — контактный аппарат; 9 — регенератор

сивная, 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 осуществляется на сферических зернах катализатора. В представленной на рис. 69 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. 69 не показана), засасывает регенерированный катализатор из цилиндрического колодца и по трубе вместе с катализатором поступает на решетку контактного аппарата, работающего по модели смещения твердой и газовой фаз, что обеспечивает изотермичность режима. В контактном аппарате происходит крекинг. Продукты крекинга освобождаются от частиц катализа-

тора в циклоне и идут на разделение. Зерна катализатора, покрытые образовавшимся коксом, перетекают в отпарную секцию, где обрабатываются паром для отслоения пленки кокса. Одновременно пар, подаваемый в нижнюю часть отпарной секции, создает паровой затвор, исключающий 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

$$D = \sqrt[3]{4V_r / \pi \omega_r}, \quad (\text{VIII.9})$$

где V_r — объем газопаровой фазы, проходящей через реактор, $\text{м}^3/\text{с}$; ω_r — линейная скорость газопаровой фазы в свободном сечении реактора, $\text{м}/\text{с}$. Величина V_r зависит от глубины крекинга и для установившегося режима определяется по формуле

$$V_r = \left(\frac{G_r}{M_r} + \frac{G_6}{M_6} + \frac{G_t}{M_t} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_k}{273} \cdot \frac{760}{P}, \quad (\text{VIII.10})$$

где G_r , G_6 , G_t — получаемые количества соответственно — крекинга-газа, бензина и паров тяжелой фракции; M_r , M_6 , M_t — средние молекулярные массы газа, бензина, тяжелой фракции 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 ω_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» ω_k . Максимальная скорость потока определится по уравнению

$$\text{Re}_y = \frac{\text{Ar}}{18 + 0,61 \sqrt{\text{Ar}}}, \quad (\text{VIII.11})$$

где Re_y — критерий Рейнольдса, включающий скорость уноса самых мелких частиц катализатора; Ar — критерий Архимеда.

$$\text{Re}_y = \omega_y d / \nu,$$

где d — диаметр частицы; ν — коэффициент кинематической вязкости газа.

Минимальную скорость потока сырья ω_k можно рассчитать по формуле

$$\text{Re}_k = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22 \sqrt{\text{Ar}}}, \quad (\text{VIII.12})$$

где Re_n — критерий Рейнольдса, включающий скорость взвешивания наиболее крупных частиц катализатора ω_n . Критерий Архимеда вычисляется по формуле

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_t - \rho_r}{\rho_r}, \quad (\text{VIII.13})$$

где g — ускорение силы тяжести; ρ_t и ρ_r — 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 таблице.

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	Итого	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: $M_6 = 110$, $M_r = 260$, $M_g = 32$. По формуле (VIII.10) рассчитывается секундный объем газопаровой фазы

$$V_r = \left(\frac{G_i}{M_r} + \frac{G_6}{M_6} + \frac{G_g}{M_g} \right) \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_k}{273} \cdot \frac{760}{P} = \left(\frac{7000}{32} + \frac{27\,500}{110} + \frac{13\,000}{260} \right) \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + 450}{273} \cdot \frac{760}{1050} = 6,15 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Отсюда диаметр реактора будет при $\omega_r = 0,3 \text{ м/с}$

$$D = \sqrt{\frac{4V_r}{\pi\omega_r}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,15}{3,14 \cdot 0,3}} = 5,10 \text{ м}.$$

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. 70). Сырье после нагревания в трубчатой печи поступает сверху в контактный аппарат, куда сверху же подается зернистый 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. 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. 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. 70.

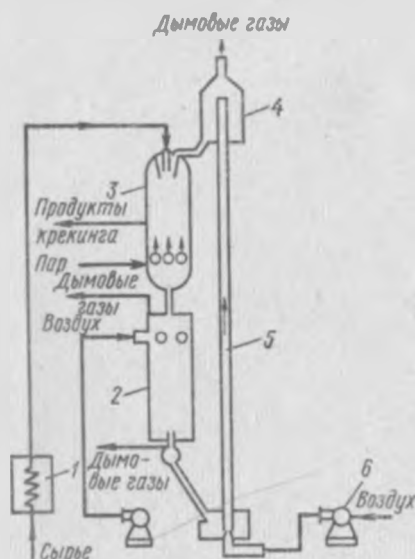


Рис. 70. Реактор каталитического крекинга с движущимся катализатором:

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, нафтеновых 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 диспелляты, которые частично возвращаются в реактор и циркулируют в системе.

Каталитический риформинг получил большее распространение, чем термический. При каталитическом риформинге образуются ароматические углеводороды благодаря реакциям дегидрогенизации шестичленных нафтенов, дегидроциклизации парафинов, изомеризации пятичленных нафтенов 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 $480-510^{\circ}\text{C}$ и от $15 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^6$ Н/м², то в результате получают бензол, толуол, ксилол. При давлении около $5 \cdot 10^6$ Н/м² 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 образуются 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.

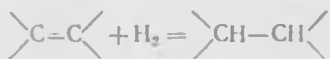
Существуют химические и физико-химические методы очистки. К химическим методам принадлежат очистка серной кислотой и гидроочистка, к физико-химическим методам — адсорбционные и абсорбционные способы очистки. Сернокислотная очистка заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством 90—93%-ной серной кислоты 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 380—420° С, давлении от $35 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^8$ Н/м². 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 соприкасаются 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. Адсорбционные методы очистки заключаются в избирательном (селективном) растворении вредных компонентов нефтепродуктов. В качестве избирательных растворителей используются нитробензол, фурфурол, жидкая двуокись серы, 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, диенофинов и др. Ингибиторами служат фенолы, ароматические амины, аминифенолы 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 др., 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. 12.

Состав природных и попутных газов

Месторождение	Содержание, об. %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	выс- шие углево- роды	N ₂ + CO ₂ + + H ₂ S +
Природные газы						
Газлинское (Бухарская область)	94,6	2,20	0,6	0,2	0,4	2,0
Ирезовское (Тюменская область)	94,75	1,45	0,45	0,05	—	1,42
Шебелинское (Харьковская об- ласть)	92,5	4,00	1,01	0,31	0,37	1,64
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. 13. Помимо указанных в табл. 13 продуктов в газах содержатся некоторые тяжелые газообразные углеводороды, в частности пентанамиленовая фракция.

Таблица 13

Состав газов нефтепереработки

Компо- ненты	Содержание газов при нефтепереработке, об. %				Компо- ненты	Содержание газов при нефте- переработке, об. %			
	жидкофазный крекинг	пиролиз	каталитиче- ский крекинг	каталитиче- ский риформинг		жидкофазный крекинг	пиролиз	каталитиче- ский крекинг	каталитиче- ский риформинг
H ₂	3—4	12	5—6	8—10	C ₄ H ₁₀	5—6	0,2	12—46	30—40
CH ₄	10—50	55—57	10	4—10	C ₂ H ₆	2—3	16—18	3	—
C ₂ H ₆	17—18	5—7	3—5	10—15	C ₃ H ₈	6—8	7—8	6—11	—
C ₃ H ₈	10—15	0,5	16—20	35—40	C ₄ H ₁₀	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, маленовый 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 (см. табл. 12 и 13) 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, галондирование, нитрование, алкилирование, изомеризация, полимеризация, используемые для получения этилена, пропилена, бутана, ацетилен, альдегидов, спиртов, кислот, кетонов, галондо- и нитропроизводных, полимерных материалов и т. п. Помимо этого, алкилирование, изомеризация и полимеризация углеводородов применяются для получения высокооктановых компонентов топлив.

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.

Исходные вещества — простые углеводороды: метан, этилен, пропилен, бутилен, ацетилен, бензол, толуол и др., 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.

Полупродукты: 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, кау-

чука, 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, моносульфа-

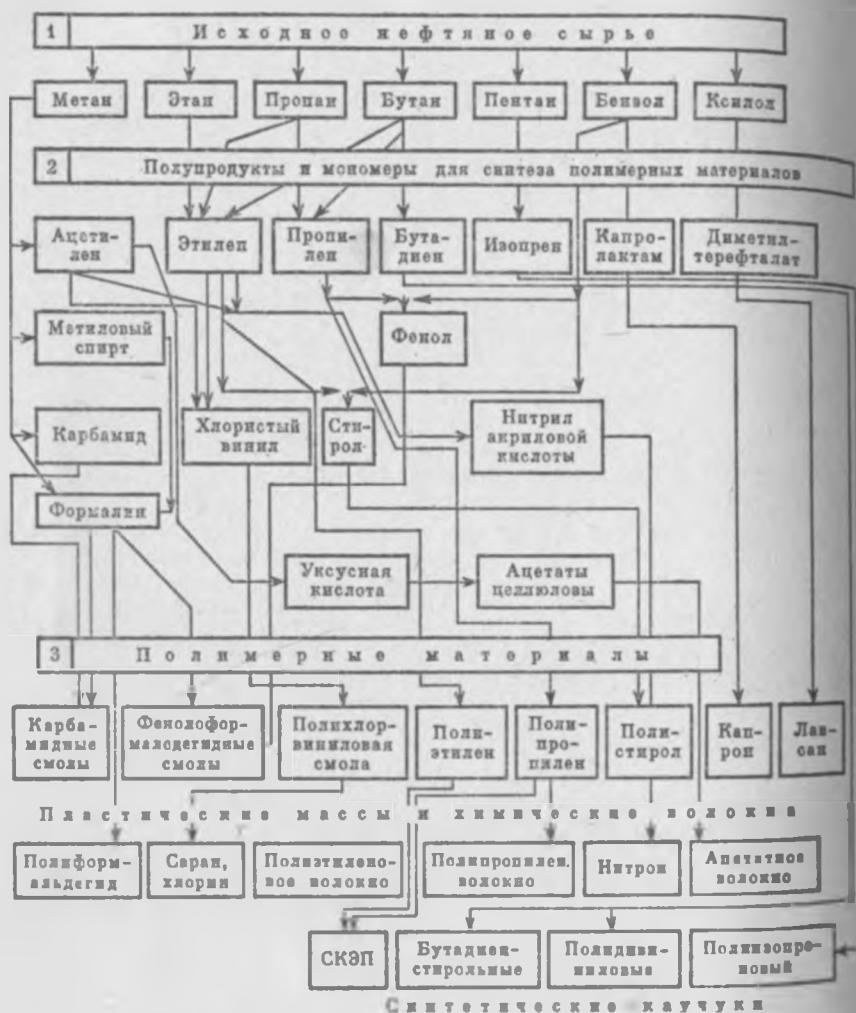


Рис. 71. Использование нефтяного сырья в органическом синтезе

кислоты и других химических продуктов и полупродуктов, используемых для изготовления красителей, синтетического каучука, пластмасс, лаков, инсектицидов, фармацевтических и дезинфицирующих препаратов, взрывчатых веществ и др. 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. Наша страна располагает громадными запасами нефти, природного и попутного нефтяного газа, представляющих собой наиболее экономичные виды сырья для химического синтеза. Использование нефтяного сырья для получения разнообразных продуктов представлено на рис. 71. 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. Как правило, любое сырье необходимо предварительно очистить от влаги, механических примесей, сернистых соединений и других примесей и разделить, выделив 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 и адсорбционно-десорбционный (см. ч. I, стр. 271). 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 органического синтеза: синтез-газ (смесь CO и H_2); насыщенные алифатические углеводороды (от метана до пентанов); индивидуальные моноолефины (от C_2 и выше) и их смеси; диолефины: бутадиев, изопрен и др.; ацетилен; ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы и пр.

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 про-

изводства 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 и определяется скоростью реакции и вычисляется по уравнению

$$u = dG/d\tau = kv \Delta C \quad (IX.1)$$

или

$$u = dx/d\tau = k \Delta C, \quad (IX.2)$$

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:

$$k = f(k_1, k_2, k_3, k_4, \dots), \quad (IX.3)$$

причем функциональная зависимость может сильно изменяться с повышением температуры, давления и концентрации реагирующих веществ и других параметров режима. Селективность процесса по целевому продукту определяется соотношением констант скоростей целевой и побочных реакций (см. ч. I, гл. III и VI). Поэтому для интенсификации процессов органического синтеза часто применяют селективные катализаторы, ускоряющие 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 ΔC и скорость процесса и увеличивают, варьируя температуру и давление, смещая тем самым равновесие в сторону целевого продукта. При проведении процессов сорбции увеличивают движущую силу процесса повышением концентрации реагирующих веществ или отводом готового продукта из зоны реакции. Применение различных средств интенсификации производственных процессов нередко ограничивается стойкостью органических соединений, что особенно проявляется в высокотемпературных процессах ввиду разложения исходных веществ и продуктов.

Наряду с катализаторами для увеличения константы скорости процесса в производстве органических полупродуктов используют инициаторы, фотосинтез и радиационное облучение. Под действием

облучений можно проводить окисление парафиновых углеводородов, хлорирование бензола, полимеризацию этилена, получение привитых полимеров, вулканизацию каучука и т. п. Образующиеся продукты обладают более ценными свойствами, чем полученные обычным путем. Так, после 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. ч. I, гл. II). 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 технологической 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 влияют 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

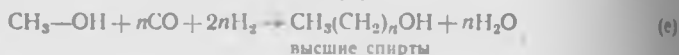
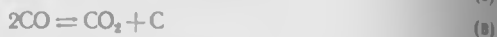
Метиловый спирт (метанол) — важное соединение для получения, главным образом, формальдегида, а также диметилсульфата, диметилтерефталата, метилацетата, диметилформамида, антидетонационных смесей (тетраметилсвинец), ингибиторов, антифризов, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, лаков, красителей 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. Синтез-газ, как и азотоводородную смесь, можно получать конверсией генераторных газов или природного газа. При синтезе метанола, как и при синтезе аммиака, взаимодействие смеси тщательно очищенных газов происходит при высоких дав-

лении 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. Поэтому оба синтеза ведут на аналогичных 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 $350\text{--}400^\circ\text{C}$ и $2 \cdot 10^7\text{--}3 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ в присутствии смешанного цинко-хромового катализатора ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$). Основная реакция процесса



Одновременно, особенно при уменьшении давления или увеличении температуры сверх оптимальной, могут протекать и следующие побочные реакции:



Количество тех или иных побочных соединений в продукционной смеси зависит не только от температуры и давления, но и от состава исходной газовой смеси, селективности и состояния 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 сдвигает равновесие 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 $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Константа равновесия основной реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

может быть вычислена по уравнению

$$\lg K_p = 3970T^{-1} - 7,49 \lg T + 0,00177T - 0,031T^2 + 9,22. \quad (\text{IX.4})$$

Равновесные концентрации метанола при 300 и 350°C в области давлений $5 \cdot 10^6\text{--}40 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ для исходной смеси, содержащей 33,3% CO и 66,7% H_2 , приведены в табл. 14. Фактические выходы

Равновесные концентрации метанола в зависимости от давления

Давление, Н/м²	Равновесные концентрации метанола (%) при температурах		Давление, Н/м²	Равновесные концентрации метанола (%) при температурах	
	300° С	350° С		300° С	350° С
5 · 10⁶	9,9	—	30 · 10⁶	76,0	37,7
10 · 10⁶	26,3	8,2	40 · 10⁶	86,0	53,1
20 · 10⁶	53,4	24,0			

всегда ниже равновесных вследствие недостаточной активности и избирательности применяемых катализаторов. Каталитическую способность для реакции синтеза метанола проявляют многие металлы. В промышленности используется цинк-хромовый катализатор, который получается осаждением оксидов цинка и хрома, при соотношении $ZnO : Cr_2O_3 \approx 2 : 1$. Катализатор восстанавливают в токе того же газа. Длительность работы такого катализатора без регенерации колеблется от 4 до 6 месяцев.

Исследованием процесса синтеза метанола во взвешенном слое цинк-хромового катализатора при широком изменении параметров технологического режима (300—400°, $5 \cdot 10^6$ — $25 \cdot 10^6$ Н/м², при очень больших объемных скоростях; от 358 000 до 800 000 ч⁻¹, $H_2 : CO = 2,6 : 8$, средний диаметр зерна катализатора 0,38—2,5 мм) выявлена применимость уравнения Темкина для описания скорости процесса. Общая скорость реакции синтеза определяется адсорбцией водорода. По опытным данным определены показатели степени при концентрациях компонентов и получено кинетическое уравнение (процесс изучался во взвешенном слое катализатора при $5 \cdot 10^6$ — $25 \cdot 10^6$ Н/м², 360—440° С и лимитирующей стадией принималась адсорбция водорода)

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{p_{H_2} p_{CO}^{2,5}}{p_{CH_3OH}^{1,5}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}^{2,5}} \quad (IX.5)$$

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 $E = 100$ кДж/моль.

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Для цинк-хромового

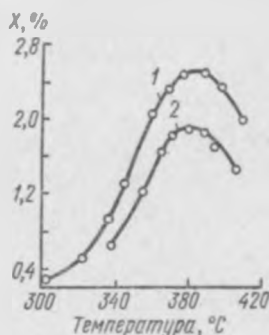


Рис. 72. Зависимость выхода метилового спирта от температуры реакции при среднем диаметре зерен катализатора 0,38 мм, $25 \cdot 10^6$ Н/м²; $H_2 : CO = 8$, $V_{пл} = 450000$ ч⁻¹:

1 — спирт-сырец; 2 — чистый спирт

вого катализатора при давлениях около $5 \cdot 10^6$ — $25 \cdot 10^6$ Н/м² при объемных скоростях 20 000—40 000 ч⁻¹ оптимальные температуры колеблются в пределах 360—380° С. На низкотемпературных катализаторах, например на медь-цинк-алюминиевых катализаторах, используемых при 220—280° С, процесс осуществляется при более низких давлениях $4 \cdot 10^6$ — $10 \cdot 10^6$ Н/м². На рис. 73 приведены кривые общей и полезной степени превращения СО 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 (рис. 73). Ниже приведена зависимость выхода метанола от объемной скорости реакционных газов при 370° С, $25 \cdot 10^6$ Н/м² на цинк-хромовом катализаторе.

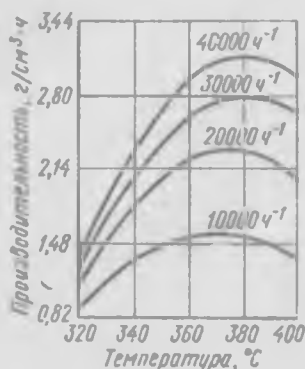


Рис. 73. Зависимость производительности катализатора при $30 \cdot 10^6$ Н/м² от объемной скорости

Объемная скорость газа, ч⁻¹ : 2400 9000 18 000 35 000
Выход CH_3COOH , г/л·ч 170 327 375 750

Технологическая схема производства метилового спирта представлена на рис. 74. Исходная смесь газов после предварительной

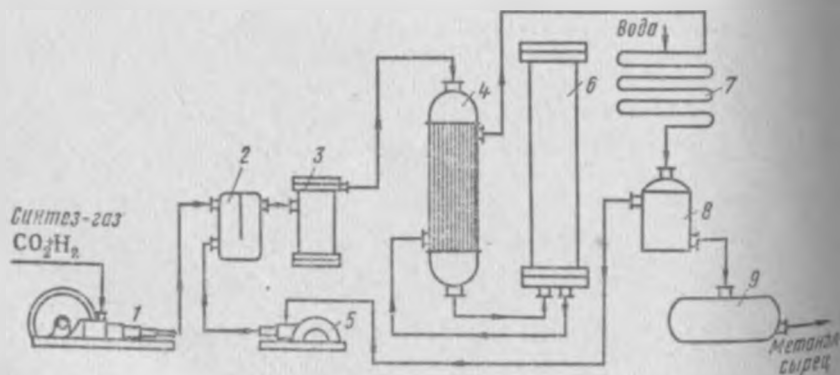


Рис. 74. Схема установки для синтеза метилового спирта из окиси углерода и водорода:

1 — компрессор; 2 — смеситель; 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 10^6 Н/м². 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 °С за счет тепла реакционных газов и далее направляется в колонну 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. При необходимости 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. 75 приведена схема колонны синтеза, в которой в одном корпусе совмещены катализаторная короба, электроподогреватель и теплообменник. Синтез-газ вводится сверху и проходит по кольцевому пространству между корпусом колонны и катализаторной коробкой. Затем

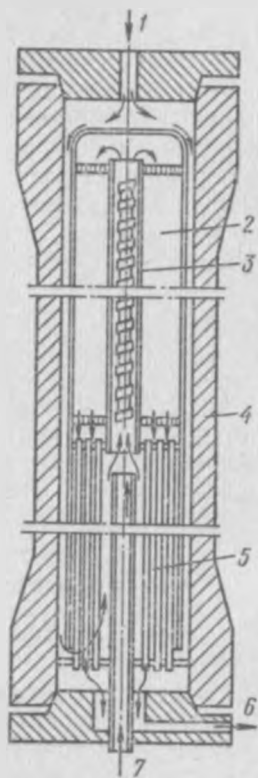


Рис. 75. Схема колонны синтеза метанола:

1 — вход основного газа; 2 — катализаторная коробка; 3 — электроподогреватель; 4 — корпус колонны; 5 — теплообменник; 6 — выход газа; 7 — вход байпасного газа

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 приближение к оптимальной температуре. Колонна работает в режиме, близком к идеальному вытеснению. 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 дожимается 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 $700 \text{ м}^3 \text{ СО}$ и $1400\text{—}2000 \text{ м}^3 \text{ Н}_2$ (из 1 м^3 синтез-газа образуется около 400 г спирта, т. е. выход составляет от 84 до 87% от теоретического).

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 СО и Н_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 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, будучи очень реакционноспособными соединениями, играют 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. 230); 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, целлюлозы, ацетальдегида, уксусной кислоты,

искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ, 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:

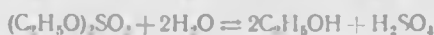


Рис. 76. Влияние давления на степень насыщения серной кислоты этиленом:

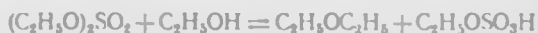
1 — $1,9 \cdot 10^5$ Н/м²; 2 — $3,1 \cdot 10^5$ Н/м²; 3 — $7,6 \cdot 10^5$ Н/м²; 4 — $10 \cdot 10^5$ Н/м²; 5 — $16,5 \cdot 10^5$ Н/м²; 6 — $23,6 \cdot 10^5$ Н/м²

Этилен поглощается серной кислотой медленнее, чем другие газообразные олефины (например, в сотни раз медленнее, чем изобутилен). По мере образования 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. Нужная степень насыщения до 0,6 моля 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—75° С. С дальнейшим повышением температуры уменьшается количество образующейся этилсерной кислоты. Влияние давления на абсорбцию этилена представлено на рис. 76. 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.

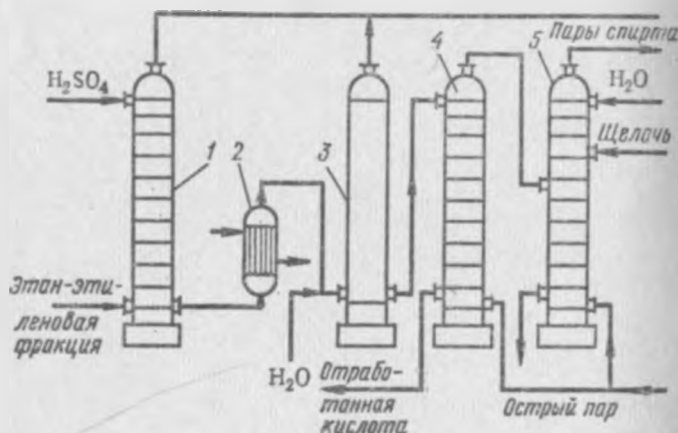


Рис. 77. Принципиальная схема производства этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена:

1 — абсорбер; 2 — теплообменник; 3 — гидролизер; 4 — отпарная колонна; 5 — нейтрализационная колонна

Принципиальная технологическая схема производства этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена приведена на рис. 77. Этиленэтановая фракция нефтепереработки, содержащая 60—75% этилена, под давлением $20 \cdot 10^5$ — $25 \cdot 10^5$ Н/м² поступает в нижнюю часть тарельчатого абсорбера (около 20 тарелок с колпачками), 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 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 $2 \cdot 10^5$ — $3 \cdot 10^5$ Н/м². 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, 43—50%-ная серная кислота, диэтиловый эфир, растворенные газы и непрогидролизовавшиеся этилсульфаты. Вся эта смесь поступает в отпарную колонну ($1,5 \cdot 10^5$ Н/м², 95—125°С), где происходит окончательный гидролиз. Выходящая парогазовая смесь далее направляется на промывку, нейтрализацию и конденсацию. Полученный спирт-сырец поступает затем на ректификацию. Слабая серная кислота отводится на очистку от смолистых примесей и после концентрирования и добавки олеума 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

$$K_p = \frac{2100}{T} - 6,195. \quad (IX.6)$$

Как следует из уравнения реакции и термодинамических данных рис. 78, чтобы равновесие сдвинуть в сторону гидратации этилена, необходимо понижение температуры и повышение давления, однако при ниже 280°С скорость гидратации очень мала, а применение давления свыше $80 \cdot 10^5$ Н/м² экономически не рентабельно.

В качестве катализатора используется фосфорная кислота, нанесенная на широкопористые носители: кизельгур, силикагель, алю-

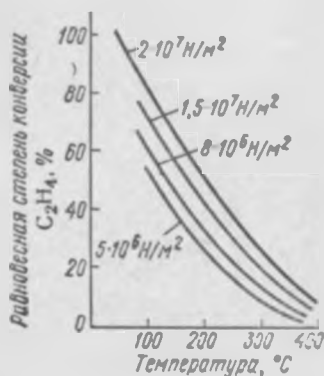


Рис. 78. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в спирт от температуры и давления

мосиликат. Носители, обладающие широкими порами, облегчают протекание диффузии реагентов внутрь зерен пористого катализатора. Так как данный кислотногетерогенный катализ осуществляется свободной кислотой, находящейся в виде жидкой пленки (абсорбирующей пары воды из газовой фазы) на поверхности носителя, то активность катализатора зависит от концентрации кислоты, которая в свою очередь зависит от парциального давления паров воды (рис. 79). Так, при давлении паров воды $27,5 \cdot 10^5$ Н/м² концентрация кислоты составляет при 280°С 83%, а при 290°С — 85%. В результате обширных исследований и промышленных испытаний установлены основные условия взаимодействия газообразного этилена и водяных паров: 1) температура 280—290°С; 2) давление

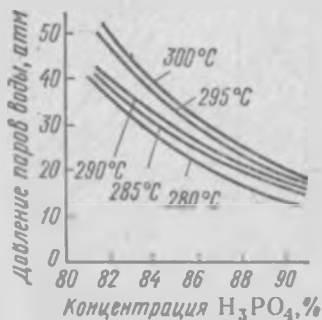


Рис. 79. Зависимость давления паров воды от концентрации фосфорной кислоты при различных температурах

70·10⁵—80·10⁵ Н/м²; 3) концентрация этилена в циркулирующем газе 80—85 об. %; 4) молярное отношение воды к этилену 0,6—0,75 : 1 и 5) концентрация фосфорной кислоты на поверхности катализатора не ниже 83%; 6) объемная скорость 1800—2500 ч⁻¹. Перечисленные условия позволяют получать водноспиртовой раствор концентрацией спирта 15—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%).

Технологическая схема прямой гидратации этилена (рис. 80) 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 280°С поступает в гидрататор, который заполнен твердым катализатором на высоту 8,5 м. Время контакта 18—20 с. Необходимую для процесса температуру исходной смеси можно получить смешением этилена с перегретым паром высокого давления (около $70 \cdot 10^5$ Н/м²). По режиму работы гидрататор приближается к адиабатическому реактору идеального вытеснения.

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

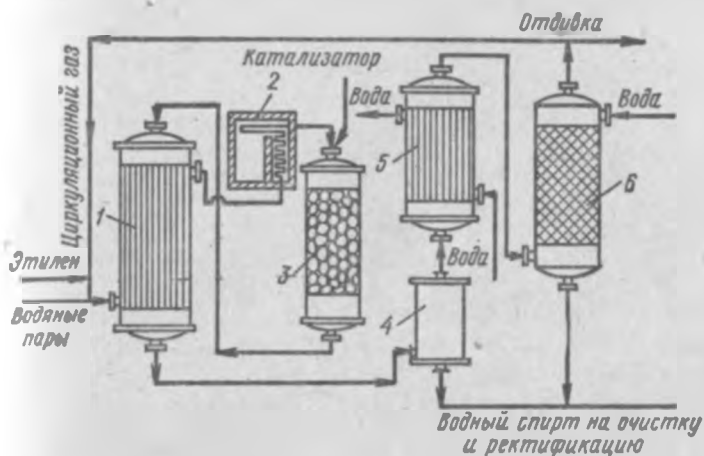


Рис. 80. Принципиальная схема установки для производства этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе:

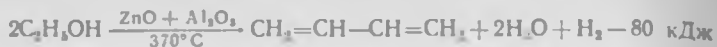
1 — трубчатый теплообменник; 2 — печь; 3 — реактор; 4 — сборник; 5 — холодильник; 6 — промывная колонна с насадкой

кислоты в реактор в ходе процесса можно продлить службу катализатора, после чего его нужно заменять, так как на поверхности осаждаются смолистые соединения. Парофазная каталитическая гидратация этилена является более перспективной, чем сернистая.

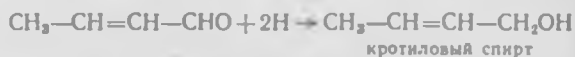
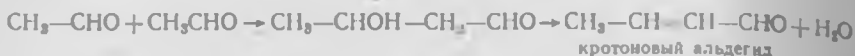
5. ПРОИЗВОДСТВО 1,3-БУТАДИЕНА (ДИВИНИЛА)

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). 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



Одновременно протекают побочные реакции. 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 позволили повысить выход дивинила (x_p), который 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 180—200° С поступают в перегреватель контактной печи, где подогреваются до 370—410° С. Контактное разложение 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. 81). Печь 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 поступают в перегреватели спирта, а затем во внутреннее пространство печи, в котором по окружности расположены реторты (16 или 24 шт.), заполненные катализатором. Выгрузка катализатора осуществляется периодически через патру-

бок в нижней части реторты. Газы, выходящие из реторт печи, поступают в коллектор контактных газов и при 360° С направляются в цех конденсации и ректификации спирта, предварительно проходя котлы-утилизаторы, где охлаждаются до 180° С. 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° С, поглощается абсорбентом этиловым спиртом. Из спиртового раствора отгоняют дивинил, который после тщательной очистки направляют на полимеризацию.

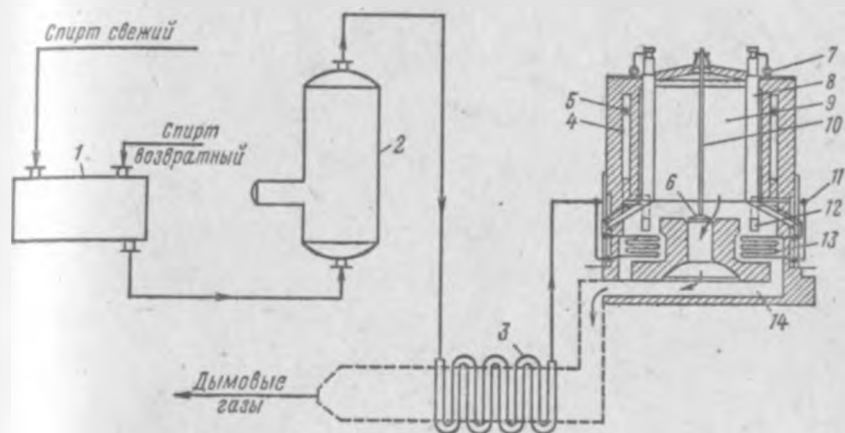
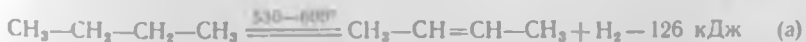


Рис 81. Схема установки для производства дивинила (бутадиена-1,3) из этилового спирта:

1 — черник спирта; 2 — спиртоиспаритель; 3 — центральный перегреватель; 4 — топка; 5 — форсунка; 6 — шибер; 7 — коллектор контактных газов; 8 — реторта; 9 — муфта; 10 — тяга; 11 — коллектор спиртовых паров; 12 — канал; 13 — змеевиковый перегреватель; 14 — бор

Важное значение для промышленности синтетического каучука имеет процесс каталитического дегидрирования бутана и бутиленов до бутадиена. Но наиболее экономичным методом получения бутадиена является его выделение из газов пиролиза нефтяного сырья. Использование селективных катализаторов обеспечивает 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 С—Н и одновременно предотвращают разрыв связей С—С.

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 потому колеблется в небольших пределах. На ход реакций дегидрирования влияют состав и активность катализатора, температура, давление, продолжительность процесса и наличие примесей в исходных веществах. Выход дивинила ограничивается не только условиями термодинамического равновесия, но и протекающими одновременно реакциями крекинга углеводородов. На рис. 82 показана зависимость равновесия реакции дегидрирования *n*-бутана от температуры и давления. В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличению выхода дивинила способствуют пониженное давление и применение более высоких температур. Зависимость константы равновесия реакции дегидрирования *n*-бутана в бутилен от температуры выражается уравнением

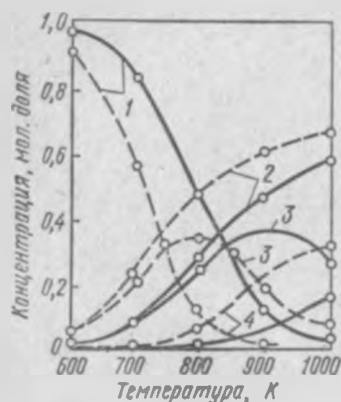


Рис. 82. Равновесные концентрации продуктов при дегидрировании *n*-бутана:

1 — *n*-бутан; 2 — водород; 3 — бутилен; 4 — дивинил; — — — — — давление $1 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$; — — — — — давление $1 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$

$$\lg K_p = 7,574 - 30\,500/4,575T, \quad (IX.7)$$

а зависимость степени равновесного превращения от давления P — уравнением

$$x_p = \sqrt{K_p/(K_p + P)}. \quad (IX.8)$$

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 с (рис. 83). Степень конверсии *n*-бутана за один проход составляет 40—60%, а выход *n*-бутиленов (селективность) равен 35—40% от исходного сырья. Константа равновесия равна

$$K = 5,7012 - (28\,000/4,575T). \quad (IX.9)$$

Процесс дегидрирования *n*-бутана осуществляется в одну или две стадии. Принципиальная схема двухстадийного способа производства дивинила из бутана представлена на рис. 84. Дегидрирование бутана в движущемся или кипящем слое катализатора обеспечивает непрерывность и повышает производительность реакторов. Дегидрирование *n*-бутиленов обычно

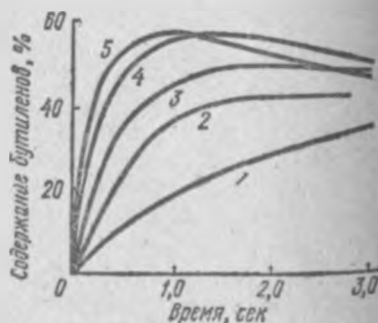


Рис. 83. Зависимость времени контакта от температуры при дегидрировании *n*-бутана в *n*-бутилены:

1 — 525 °С; 2 — 550 °С; 3 — 570 °С; 4 — 600 °С; 5 — 625 °С

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% (в пересчете на прореагировавший газ). Для расчета скорости процесса предложено следующее кинетическое уравнение:

$$u = -\frac{dC_1}{d\tau} = k_1 \frac{C_1}{C_2^{0.5}} \left(1 - \frac{C_2 C_3}{C_1 K_c} \right), \quad (IX.10)$$

где C_1 , C_2 , C_3 — концентрации бутана (C_1), бутиленов (C_2) и водорода (C_3); K_c — константа равновесия.

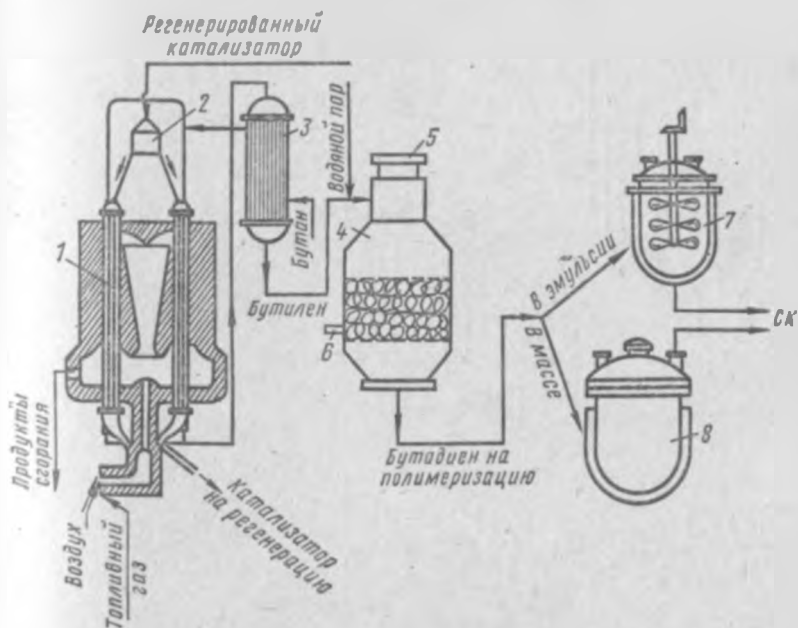


Рис. 84. Принципиальная схема получения дивинила и на его основе каучуков из бутанов:

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)

Из уравнения (IX.10) видно, что процесс дегидрирования бутана тормозится продуктами реакции. Порядок реакции дегидрирования *n*-бутилена близок к нулевому и процесс не тормозится образующимися продуктами:

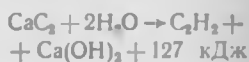
$$u = -\frac{dC_1}{d\tau} = kC_1^0. \quad (IX.11)$$

При увеличении времени контакта более 0,2 с и повышении температуры сверх оптимальной селективность процесса падает. Кажущаяся энергия активации реакции на смешанных окисных катализаторах (окислы Fe, Cu, Mg, Cr, Zn и K) равна 75—80 кДж/моль.

Среди многочисленных газообразных углеводородов ацетилену принадлежит особое место. Практическое применение и использование ацетилена исключительно велико и многообразно. Так как ацетилен — соединение ненасыщенное, то его молекулы легко вступают в самые различные химические реакции и получаемые при этом многочисленные производные дают начало большому

количеству важных для народного хозяйства веществ. В настоящее время ацетилен получают из карбида кальция и углеводородного сырья.

Производство ацетилена разложением карбида кальция осуществляется в ацетиленовых генераторах мокрым и сухим способами по уравнению реакции



При мокром способе в генераторах, работающих по принципу «карбид в воду», дробленный карбид кальция равномерно подается в генератор, содержащий большое количество воды, за счет нагревания которой и отводится выделяющееся в ходе процесса тепло. Воды берется

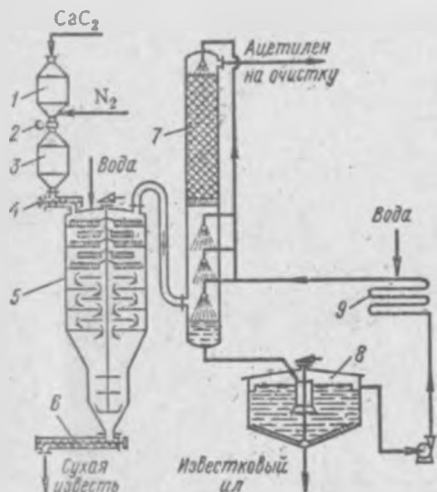


Рис. 85. Схема производства ацетилена из карбида кальция:

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

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, высота 7,5 м; 11 полок), устройство которого подобно механическим полочным печам (см. ч. I, рис. 72, в). Необходимое количество воды подается разбрызгивающим устройством на верхнюю полку и обильно смоченный карбид кальция перемещается гребками по спирали сверху вниз через отверстия, устроен-

ные в полках попеременно: в центре и на периферии (рис. 85). Передвигаясь с полки на полку, карбид одновременно перемешивается и практически полностью (на 98%) превращается в ацетилен и Ca(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 100°C направляется в скруббер, орошаемый водой. Здесь газ охлаждается до $20-30^\circ\text{C}$ и освобожденный от пыли поступает на очистку от фосфористого водорода ($300-600\text{ мг/м}^3$), сероводорода ($200-400\text{ мг/м}^3$) и аммиака. Образовавшееся известковое молоко из нижней части скруббера непрерывно выводится в отстойник. Шлам из нижней части отстойника 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 ($10-11\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ 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 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 - 88\text{ кДж}$. Повышение температуры и уменьшение давления позволяют сместить процесс в сторону конечных продуктов. Но при $1400-1500^\circ\text{C}$ 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 $1400-1500^\circ\text{C}$ идет быстрее реакции распада ацетилена на элементы. Это вместе с закалкой и обеспечивает возможность получения ацетилена. Равновесные выходы ацетилена из метана при атмосферном давлении возрастают с повышением температуры:

$T, ^\circ\text{K}$	...	500	1000	1200	1400	1800	2200
$\text{C}_2\text{H}_2, \%$	...	0,0	1,53	11,8	46,2	96,54	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°C . 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.

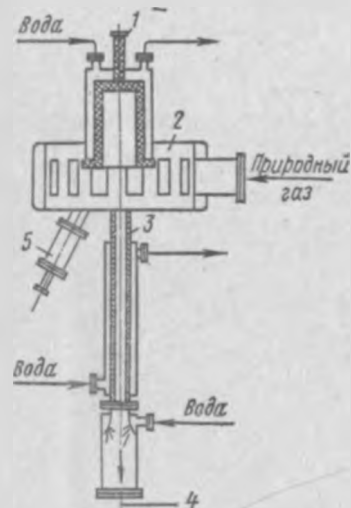


Рис. 86. Реактор для электрокрекинга:

1 — катод; 2 — реакционная камера; 3 — заземленный анод; 4 — вывод газов крекинга; 5 — пусковой электрод

Электрокрекинг проводится в реакторе (рис. 86), дуга в котором создается постоянным током между электродами. Исходная газовая смесь с большой скоростью (более 100 м/с) под избыточным давлением $0,5 \cdot 10^5\text{ Н/м}^2$ входит по касательной в верхнюю расширенную часть реактора, выполненную в виде стального пустотелого цилиндра, проходит зону действия электрической дуги (1600°C) и выходит из нее по охлаждаемой водой узкой трубе, являющейся анодом. Газы, пропускаемые здесь с большой скоростью ($600\text{—}1000\text{ м/с}$), в конце трубы имеют температуру 600°C ; непосредственным впрыскиванием воды обеспечивается их быстрое охлаждение до 150°C («закалка»). Образовавшийся при этом в ре-

зультате 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 применяют пусковой электрод. Расход электроэнергии на 1 кг концентрированного ацетилена составляет примерно $10\text{ кВт}\cdot\text{ч}$. Конверсия метана за один пропуск через реактор составляет $40\text{—}50\%$. Содержание ацетилена в газе до 14% . Данным методом можно перерабатывать метан природного газа и пары гомологов метана, что является одним из достоинств этого метода.

Термический крекинг осуществляется в регенеративных печах при $1450\text{—}1600^{\circ}\text{C}$. 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, что способствует

максимальному использованию тепла. В СССР осуществлен крекинг пропана в трубчатых печах при 1100—1200 °С, времени реакции 0,1—0,15 с и остаточном давлении 380 мм рт. ст. Более широко распространен термоокислительный крекинг (пиролиз), в котором необходимое тепло получается за счет сжигания части метана:



Основные реакции термоокислительного крекинга



В печи пиролиза поддерживается температура около 1450 °С. Для окисления применяется кислород, взятый в количестве 60—65 об. % от метана. Оба газа предварительно разделяются и подогреваются до 400—600 °С и затем с большой скоростью подаются в реакционный канал, где находятся примерно 0,003—0,006 с. Созданная в Советском Союзе 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 закалки при окислительном пиролизе метана можно значительно увеличить выход ацетилена, этилена и синтез-газа. Так как метод пиролиза и состав исходного сырья в значительной степени влияют на состав конечного газа, схемы выделения ацетилена могут сильно отличаться друг от друга.

При производстве ацетилена из метана одновременно с основным продуктом получают большие количества водорода и других газов (табл. 15). 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 термоокислительного 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).

Одним из важнейших промышленных синтезов на основе ацетилена является производство ацетальдегида. Из ацетилена он может

Таблица 15

Примерный состав газов, образующихся при обработке 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

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 (наиболее перспективный метод). Производство ацетальдегида на основе реакции Кучерова осуществляется в промышленности по схеме, приведенной на рис. 87. Тщательно очищенный

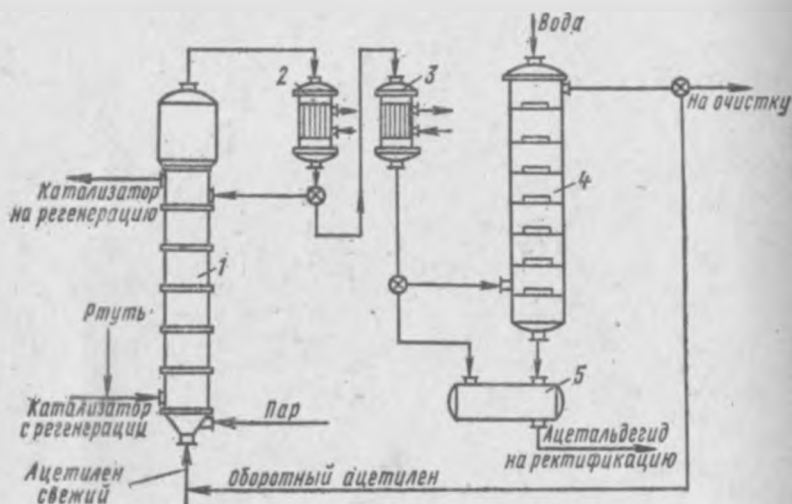
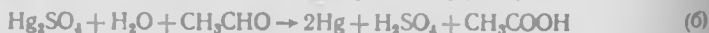


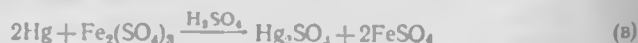
Рис. 87. Схема получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в жидкой фазе:

1 — барботажный гидрататор; 2 и 3 — трубчатые холодильники; 4 — барботажная колонна; 5 — сборник ацетальдегида

ацетилен, смешанный с циркулирующим газом под давлением $1,5 \cdot 10^5$ — $2,5 \cdot 10^5$ Н/м², непрерывно барботирует в гидрататоре (высота 15, диаметр узкой части 1,34 м) через контактную жидкость, содержащую раствор сульфата ртути (II) в серной кислоте. Так как ацетальдегид — сильный восстановитель, в ходе процесса идет восстановление ртути (II) до ртути (I), а затем — до металлической ртути:



Для сохранения необходимого состава катализаторной жидкости вводят металлическую ртуть и окислители, которые в присутствии серной кислоты переводят Hg в сульфат ртути (II), 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% ацетилен гидратируется по уравнению 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. Каждая полка барботажной гидратационной колонны по степени перемешивания газа и жидкости ближе к режиму смешения, чем к режиму вытеснения. Движение фаз происходит на полке по схеме перекрестного тока. Однако вследствие значительного количества полок процесс можно рассчитывать по модели вытеснения при противоточном движении фаз. 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 холодильник.

В первом конденсаторе охлаждаются 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 ацетилен, 0,1 кг ртути, около 3 т водяного пара, а также неко-

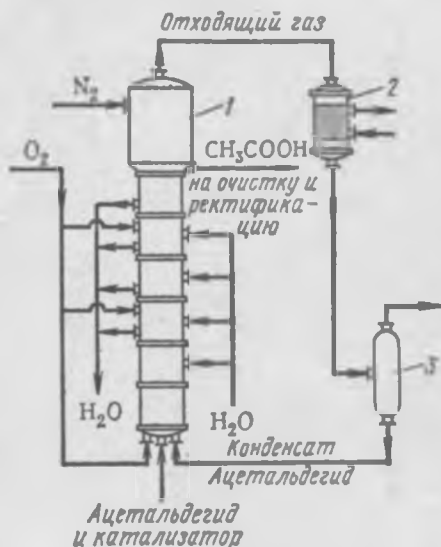


Рис. 88. Схема получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида:

1 — окислительная колонна; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор

торое 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. Выход ацетальдегида 88—90% на прореагировавший ацетилен. Конверсия ацетилена за проход ~50%.

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 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 подобно той, которая используется для получения ацетальдегида. Производство состоит из трех стадий: 1) окисление ацетальдегида; 2) абсорбция ацетальдегида из отходящих газов и 3) выделение ацетальдегида из уксусной кислоты. В нижнюю часть колонны (рис. 88) 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 $2 \cdot 10^5$ Н/м². Выделяющееся тепло отводится циркулирующей жидкостью 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.

1. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Громадное значение в народном хозяйстве имеют природные и синтетические высокомолекулярные органические соединения: целлюлоза, химические волокна, пластмассы, каучуки, резина, лаки, клеи, искусственная кожа и мех, пленки и др. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения обладают совокупностью замечательных свойств. Они могут быть эластичными или жесткими, твердыми или мягкими, прозрачными или непрозрачными 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 немыслим дальнейший технический прогресс в самолето-, машино- и судостроении, радио- и электротехнике, реактивной и атомной промышленности и других областях науки и техники. Из пластмасс можно изготовлять 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. 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.

2. СВОЙСТВА, КЛАССИФИКАЦИЯ 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.

Высокомолекулярные соединения 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. 16). Число таких звеньев, определяющих длину цепи высокомолекулярного соединения, называется степенью поли-

Таблица 16

Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

Полимер	Исходный мономер	Повторяющееся звено
Полэтилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Полivinилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl
Полистирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ C_6H_5
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Полиакрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN
Полиизобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3
Полибутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
		или $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$
Натуральный каучук	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3
Поликапролактam (капрон)	$\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}$	$-\text{C}-\text{(CH}_2)_5-\text{N}-$ O H

меризации 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 (рис. 89). У нитроцеллюлозы (рис. 89, 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 нитроцеллюлозы 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 охарактеризовать только величиной среднего молекулярного веса. Следовательно, молекулярный вес полимера (M) равен произведению молекулярного веса элементарного звена (m) на степень полимеризации (n):

$$M = mn. \quad (X.1)$$

Для высокомолекулярных соединений характерны некоторые общие свойства. Они, как правило, трудно растворимы, причем 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 размер молекул полимера, тем выше температура его размягчения и плавления.

Огромный молекулярный вес и соответствующие ему силы молекулярного взаимодействия придают полимерам высокую прочность (рис. 90), 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 разно-

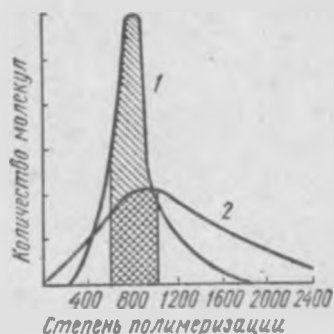


Рис. 89. Распределение молекул различной длины:

1 — нитроцеллюлоза; 2 — полистирол

образными свойствами. 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 и жесткость. Высококристаллические химические волокна

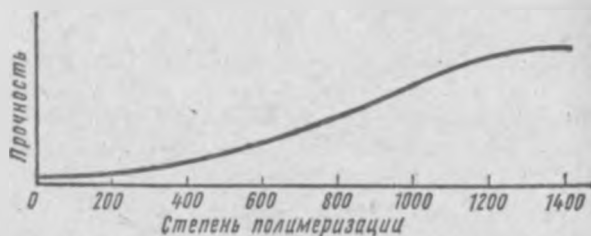


Рис. 90. Зависимость прочности хлопкового волокна от молекулярной массы

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. 91. На рис. 91 можно выделить три области состояния высокомолекулярного соединения: стеклообразное, высокоэластическое и жидкотекучее.



Рис. 91. Зависимость деформации полимера от температуры при постоянной нагрузке

Границы перехода из одной области в другую обусловлены размерами макромолекул и структурой полимера. Степень полимеризации или величина молекулярного веса во многом определяет не только свойства полученных полимеров, но и области их применения.

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.

По химическому составу главной цепи можно все полимеры разбить на три группы.

Карбоцепные полимеры имеют главную цепь, состоящую только из атомов углерода, как, например, у полиэтилена, полиизобутилена, поливинилхлорида, полибутадиена и др. (см. табл. 16).

Гетероцепные 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, капрои), полиуретаны, кремнийорганические полимеры и др. Элементарные органические 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



Рис. 92. Разветвленная структура высокополимеров

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, пластмасс, резины и пр. Полимеры с такой формой молекул прочны, эластичны, способны растворяться и могут плавиться. В ходе синтеза может происходить разветвление

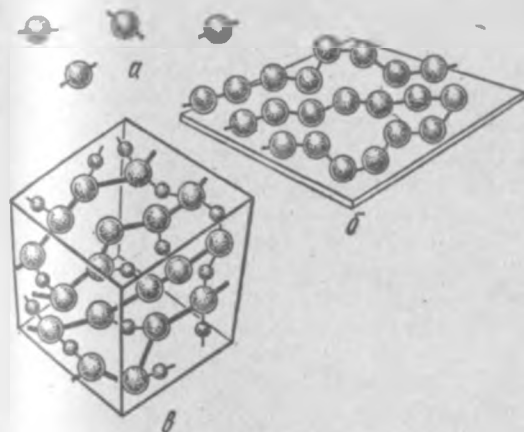
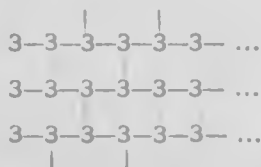


Рис. 93. Связи между звеньями в молекуле полимера:

а — мономеры; б — полимер с линейными связями; в — полимер с пространственными связями

длинной цепи и образовываться измененная структура с боковыми ответвлениями, меньшими, чем основная цепь (рис. 92). Такой формой молекул обладают 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 мостиками из атомов или групп атомов, образуя «сшитые» молекулы. Увеличение количества поперечных мостиков приводит к неограниченной по величине пространственной, трехмерной структуре (рис. 93):



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 молекулярный вес. При полимеризации неопределенных соединений при определенном воздействии двойные связи в молекулах «раскрываются» и за счет образующихся свободных валентностей большое число молекул мономера соединяется друг с другом. При полимеризации циклических соединений свобод-

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 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 представляет собой высокомолекулярное соединение.

Цепная полимеризация — один из важнейших методов производства синтетических смол — состоит из стадий: возбуждение процесса, рост цепи и обрыв цепи (см. ч. I, гл. IV). Общую реакцию можно представить следующим образом:

	Константа скорости	Скорость
Инициирование цепи . . . $M \rightarrow M_1^*$	k_i	u_i
Рост цепи $M_1^* + M \rightarrow MM_1^*$	k_p	u_p
		
		
	$M_{n-1}^* + M \rightarrow M_n^*$	u_p
Обрыв цепи $M_n^* + M_m \rightarrow M_{n+m} k_o$	k_o	u_o

Цепная полимеризация может быть вызвана (инициирована): 1) облучением светом, лучами солнца и пр.; 2) облучением, например, γ -лучами, или действием тока высокой частоты; 3) нагреванием; 4) каталитически; 5) действием инициаторов, т. е. веществ, ускоряющих процесс полимеризации, но в отличие от катализаторов, необратимо расходующихся в процессе. Предполагая, что константа скорости роста цепи k_p одна и та же для всех ступеней n , следовательно, не зависит от величины радикала, общая скорость расходования мономера будет

$$-\frac{d[M]}{dt} = u_i + u_p = u_i + k_p [M][M\cdot], \quad (X.2)$$

где $[M\cdot]$ — концентрация всех полимерных радикалов; $[M]$ — концентрация молекул мономера; u_i — 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_p . В самом начале реакции $[M\cdot]$ 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:

$$u_n = u_0 = k_0 [M \cdot]^2. \quad (X.3)$$

Отсюда концентрация полимерных радикалов

$$[M \cdot] = \left[\frac{u_n}{k_0} \right]^{1/2}. \quad (X.4)$$

Подставляя выражение (X.4) в уравнение (X.2), имеем

$$u_n = - \frac{d[M]}{d\tau} = u_n + k_p [M] \left[\frac{u_n}{k_0} \right]^{1/2}. \quad (X.5)$$

Уравнение (X.2) можно переписать, вставив значение длины кинетической цепи λ , определяемой как среднее число молекул мономера, расходуемых в каждом процессе инициирования, т. е. $\lambda = u_p / u_n$. Тогда

$$u_n = - \frac{d[M]}{d\tau} = u_p \left(1 + \frac{u_n}{u_p} \right) = u_p \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right). \quad (X.6)$$

Из уравнений (X.2) и (X.4) следует, что

$$u_n = - \frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] [M \cdot] \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) = k_p [M] \left[\frac{u_n}{k_0} \right]^{1/2} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right). \quad (X.7)$$

Если степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика, величина $1/\lambda$ становится ничтожно малой и тогда выражение в круглых скобках приближается к единице. При этом скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера при взаимодействии его с растущим радикалом, в системе будет равна

$$u_0 = - \frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \left[\frac{u_n}{k_0} \right]^{1/2}. \quad (X.8)$$

Так как радикалы возникают при иницировании и погибают при обрыве, то скорость иницирования пропорциональна концентрации инициатора C_n и при малой величине C_n

$$u_n = k_i [C_n]. \quad (X.9)$$

Чем больше концентрация инициатора, тем больше в единицу времени возникает свободных радикалов, иницирующих процесс полимеризации. Тогда

$$u_n = - \frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \left[\frac{k_n}{k_t} \right]^{1/2} [C_n]^{1/2}. \quad (X.10)$$

Обозначив

$$k_p \left[\frac{k_n}{k_t} \right]^{1/2} = k', \quad (X.11)$$

имеем

$$u_n = k' [M] [C_n]^{1/2}. \quad (X.12)$$

При логарифмировании уравнение (X.12) примет вид

$$\lg u_n = \lg k' [M] + 1/2 \lg [C_n]. \quad (X.13)$$

При большой концентрации инициатора зависимость носит более сложный характер. Константы скорости и энергии активации $[E_p]$ роста цепи зависят от химической природы мономера (табл. 17).

Таблица 17

Константы скорости и энергии активации для некоторых мономеров

Мономер	k_p (при 60 °C)	E_p , кДж/моль	Мономер	k_p (при 60 °C)	E_p , кДж/моль
Акрилонитрил . . .	1 960	—	Метилметакрилат	575	19,6
Бутадиен	105	38,9	Стирол	178	30,3
Винилацетат . . .	2 040	17,6	Хлористый винил	12 900	15,5
Изопрен	50	41,0			

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 течение реакции распадаются на реакционноспособные 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.



Рис. 94. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора

При повышении концентрации инициатора возрастает и число свободных радикалов, образующихся при его распаде, что увеличивает число активных центров и в результате возрастает суммарная скорость полимеризации и уменьшается средняя молекулярная масса (рис. 94). При ионной полимеризации (катионная или анионная), протекающей в присутствии катализаторов, активными промежуточными продуктами полимеризации служат ионы, ионные пары или поляризованные комплексы. Ионная полимеризация осуществляется по цепному или ступенчатому механизму. При катионной полимеризации конец растущей цепи заряжен положительно: $M_n + M \rightarrow M_{n+1}^+$, а при анионной полимеризации — отрицательно: $M_n + M \rightarrow M_{n+1}^-$.

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 поли-

меров, полученных в результате обычных процессов полимеризации, пространственное расположение боковых групп вдоль оси макромолекулы не упорядочено, чем объясняется аморфная структура таких соединений.

Новые комплексные катализаторы, состоящие из металлоорганических соединений (например, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и хлоридов металлов переменной степени окисления (например, TiCl_3 , TiCl_4), позволили получить 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 при гомогенном и гетерогенном катализе. В отличие от цепных реакций для 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 полимеризации, при этом значительно возрастает скорость образования активных центров.

Рост их концентрации увеличивает скорость реакции, рост цепи и особенно быстро возрастает скорость обрыва цепи. В результате уменьшаются 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 полимеризацию и при этом молекулярный вес полимера не уменьшается. Суммарная скорость полимеризации, проводимой в растворителе, и молекулярный вес полимера увеличиваются при повышении концентрации мономера (рис. 95). Если полимеризация осуществляется в инертном растворителе, то зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера выражается уравнением

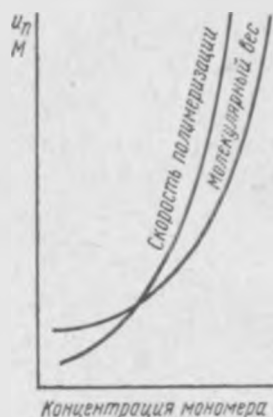


Рис. 95. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации мономера

$$u_n = kM^n,$$

(X.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 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 разделить на 4 группы: 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 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 при 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 промышленности. 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 тем-

пературы осуществляется при помощи эмеевика или водяной рубашки, что намного улучшает тепловой режим процесса по сравнению с блочным методом. При этом методе 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 применяется наиболее широко. 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 полимеризации. Скорость процесса больше, чем при полимеризации в массе, а образовавшийся полимер имеет наиболее 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.

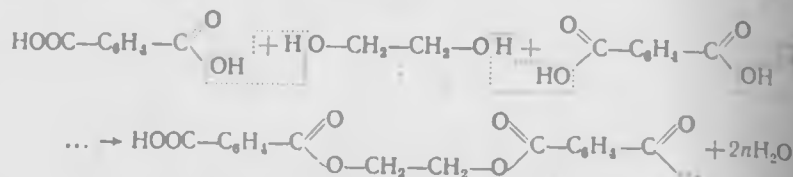
К недостаткам процесса относится загрязнение полимера эмульгаторами, которые ухудшают эксплуатационные свойства изделий. Данным способом получают поливинилхлорид, некоторые марки полистирола и многочисленные сополимеры бутадиена, винилацетата, акрилонитрила и т. п.

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^{-5} 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, что обеспечивает более благоприятный отвод тепла. Образующийся полимер с высоким молекулярным весом осаждается в виде частиц не растворимого в воде твердого вещества.

Реакцией поликонденсации называют процесс взаимодействия большого числа молекул двух или нескольких различных мономеров с выделением соответствующего количества побочных низкомолекулярных продуктов реакции, например воды, спирта и др. Наличие этих продуктов обуславливает обратимость

процесса. Элементарный состав полученного при этом высокомолекулярного соединения отличается от состава исходных мономеров, причем в ходе реакции молекулярный вес вещества постоянно возрастает. В процессе обычно участвуют функциональные группы COOH , OH , NH_2 и др. Этой реакцией получают феноло-формальдегидную смолу, мочевино-формальдегидную смолу, анид (найлон), лавсан, энант и др. Так, из этиленгликоля и терефталевой кислоты получают смолу лавсан:



или в общем виде



В зависимости от способа проведения и строения исходных мономеров реакция поликонденсации может идти как равновесная и как необратимая. Необратимая поликонденсация, как правило, протекает с большой скоростью. Обратимая поликонденсация осуществляется, как правило, с малой скоростью. Так, из диаминов и дикарбоновых кислот образуются полиамиды. Процесс обратной поликонденсации, как и обычная конденсация, характеризуется константой равновесия K и константами скорости прямой и обратной реакций. В момент равновесия скорость образования высокомолекулярного соединения равна скорости его деструкции. Если обе реакции второго порядка и если условно принять, что функциональные группы участвуют только в реакциях поликонденсации и не участвуют в побочных процессах, то фактическая скорость u образования продукта поликонденсации за промежуток времени t будет равна

$$u = u_1 - u_2 = k_1(1 - \varphi_t)^2 - k_2\varphi_t G, \quad (\text{X.15})$$

где u_1 и u_2 — скорости реакции поликонденсации и обратной реакции деструкции; k_1 и k_2 — константы скорости реакции поликонденсации и обратной; φ_t — количество функциональных групп исходного соединения, вступивших в реакцию поликонденсации за время t ; но так как общее содержание функциональных групп в исходной смеси принято за единицу, то φ_t выражается в долях единицы; G — количество низкомолекулярного продукта, образовавшегося за время t .

Константа равновесия обратимых процессов $K = k_1/k_2$. Следовательно, фактическая скорость образования высокомолекулярного соединения в результате поликонденсации может быть выражена уравнением

$$u = k_1 \left[(1 - \varphi_t)^2 - \frac{\varphi_t G}{K} \right]. \quad (\text{X.16})$$

Из уравнения (X.16) видно, что скорость процесса поликонденсации, условия равновесия и выход конечного высокомолекулярного соединения в большой мере определяются количеством низкомолекулярного побочного продукта G в реакционной среде. Зависимость предельной степени поликонденсации $\bar{x}_n$ от константы равновесия K и концентрации низкомолекулярного соединения в реакционной смеси C выражается уравнением

$$\bar{x}_n = \sqrt{K/C} \quad (\text{X.17})$$

и приведена на рис. 96. Следовательно, в соответствии с уравнением (X.17) для получения полимера с большим молекулярным весом необходимо 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. 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 молекулярной массы получаемых продуктов. Но при достижении равновесия молекулярная масса будет выше при более низкой температуре. Поэтому стараются вначале для достижения высокой скорости процесса про-

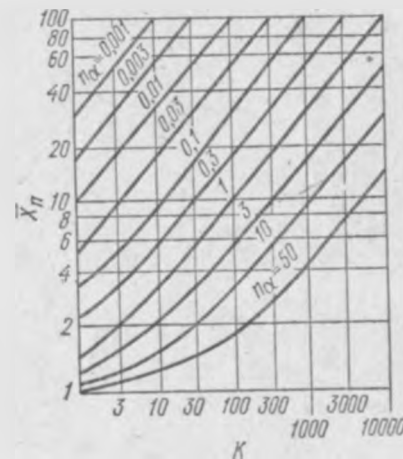


Рис. 96. Зависимость степени поликонденсации от константы равновесия при различном содержании отщепляющегося низкомолекулярного соединения (в логарифмических координатах)

водить поликонденсацию при повышенной температуре, понижая ее затем при приближении к равновесному состоянию для получения продукта с большой молекулярной массой.

Зависимость степени полимеризации n от полноты протекания реакции x и количества функциональных групп N выражается формулой

$$n = 2/(2 - xN). \quad (X.18)$$

На основании того, что на каждом этапе поликонденсации участвуют две функциональные группы, можно сделать вывод: процесс подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, которое, если концентрация каждого типа функциональной группы одна и та же, примет следующий вид:

$$-dC/d\tau = kC^2 \quad \text{или} \quad dC/C^2 = -k d\tau \quad (X.19)$$

и после интегрирования

$$1/C = k\tau + \text{const.} \quad (X.20)$$

Так как концентрация реагирующих веществ пропорциональна общему числу их молекул N за время τ , уравнение (X.20) примет вид

$$1/N = k'\tau + \text{const.} \quad (X.21)$$

Поскольку число молекул N через время τ связано с начальным числом молекул N_0 в реакционной смеси уравнением

$$N_0 = Nn, \quad (X.22)$$

то $N = N_0/n$; тогда уравнение (X.21) примет вид

$$n/N_0 = k'\tau + \text{const.} \quad (X.23)$$

Следовательно, средняя степень полимеризации n пропорциональна времени, что подтверждается и практическими данными (рис. 97). Зависимость константы скорости от температуры процесса поликонденсации подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 98).

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 направле-

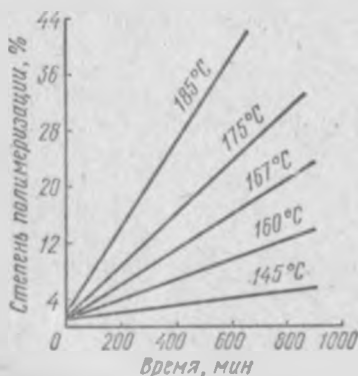


Рис. 97. Зависимость степени полимеризации от времени реакции (кинетика поликонденсации гексаметилендиамина с себациновой кислотой) при различной температуре

ние 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, полиэфиры, полиуретаны, поликарбонаты и некоторые другие классы полимеров. 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 молекулярной массы 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 свойствами, а также размером и строением макромолекул. Таким образом, для высокомолекулярных соединений характерны четыре типа химических реакций.

1. Образование трехмерных молекул вследствие появления химических связей между цепями — сшивание (например, вулканизация каучука, дубление кожи).

2. Разрыв цепей молекул под влиянием света, термических, механических и химических факторов на более короткие (деструкция). Как правило, в результате деструкции образуются элементарные вещества. Уменьшение молекулярного веса снижает эластичность и прочность на разрыв и изгиб, изменяет вязкость раствора и т. п. Деструкция используется при производстве пластика, резин, литевых композиций и пр.

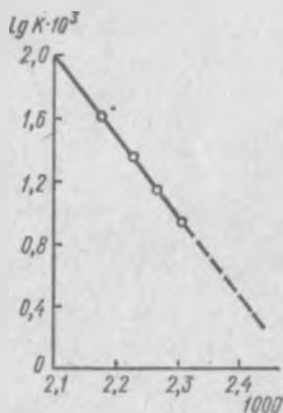
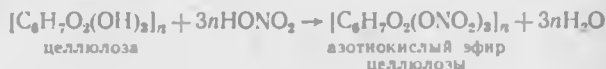


Рис. 98. Зависимость логарифма константы скорости поликонденсации гексаметилендиамина с себациновой кислотой от обратной температуры ($E = 24$ ккал/моль)

3. Замещение боковых функциональных групп, имеющих в макромолекуле, на другие группы или атомы в результате реакции с низкомолекулярными соединениями. Так, из целлюлозы, содержащей в каждом своем элементарном звене три гидроксильные группы, получают ряд эфиров. Реакция нитрования целлюлозы может быть представлена так:



При этом главная цепь высокомолекулярного соединения не затрагивается. Скорость реакций подобного типа в большинстве случаев определяется скоростью диффузии низкомолекулярного соединения в фазу полимера.

4. Внутримолекулярные реакции между функциональными группами одной и той же макромолекулы (внутримолекулярная циклизация).

3. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Целлюлоза — один из самых основных видов полимерных материалов.

Целлюлоза, иногда называемая клетчаткой, имеет волокнистое строение и является главной составной частью стенок растительных клеток и вместе с сопровождающими ее веществами (инкрустами) составляет твердый остов всех растений. В наиболее чистом виде целлюлоза находится в волокнах хлопка (до 96—98%), тогда как в состав древесины кроме целлюлозы входит большое количество и других органических веществ: гемицеллюлозы, лигнина, смол, жиров, белковых веществ, красителей. На долю минеральных веществ приходится всего 0,3—1,1%. Анализы 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 образовы-

вать 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.

Л и г н и н — 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%.

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.

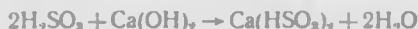
Хотя целлюлозу можно получать из любой породы дерева, но до сих пор преимущественно употребляется древесина малосмолистых пород: ели, пихты, бука, которые можно перерабатывать любым из применяющихся способов варки. Смолистые породы (сосна) перерабатываются больше щелочными методами. Волокна сосновой целлюлозы короче, чем еловой. Древесина лиственных пород содержит большое количество пентозанов и волокна ее очень коротки. 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 вред-

ной примесью является селен, который оказывает при варке ката-
литическое действие на окисление бисульфитных растворов с пере-
ходом SO_2 в SO_3 . Поэтому количество селена в колчедане должно
быть не более 0,012% и в сере — 0,03%. Очищенный и охлажден-
ный до 30—35 °C газ пропускается через высокие башни, запол-
ненные известняком и орошаемые водой. Происходит абсорбция
 SO_2 и образуется раствор сернистой кислоты $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$,
которая, взаимодействуя с известняком, образует раствор бисуль-
фита кальция:



Башни другого типа орошаются известковым молоком:



Полученную варочную кислоту дополнительно насыщают дву-
окисью серы, содержащейся в газах сдувки, которые удаляются
в процессе варки. Таким образом, подго-
товленная варочная кислота содержит
избыток сернистой кислоты (от 3 до 6%
свободной SO_2 и около 2% SO_2 , связан-
ной в виде бисульфита кальция, магния,
натрия или аммония).

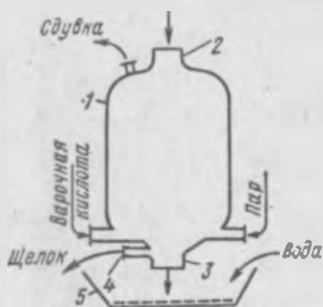


Рис. 99. Схема котла для
варки целлюлозы:

1 — корпус котла; 2 — горлови-
на для загрузки щепы; 3 —
выходной трубопровод; 4 — шту-
цер для выпуска щелока; 5 —
штуцер для выпуска ссезжа

Варка целлюлозы произ-
водится в больших стальных котлах
(рис. 99) емкостью 340 м³ и больше (вы-
сота 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 со-
ставляет 170—180 мм. В последние го-
ды стали выпускать биметаллические
котлы. Для этого к листам углероди-

стой стали горячей прокаткой присоединяют тонкий слой кисло-
тоупорной 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) на-
полнение 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 м³ на 1 м³ объема котла.
Варочная кислота пропитывает щепу. Одновременно кислота выте-
сняет воздух, находящийся и в котле и в самой щепе. Затем присту-
пают собственно к варке, нагревая содержимое котла острым па-
ром, 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 105—110 °C происходит

уплотнение щепы, ее пропаривание и пропитка варочной кислотой, которая диффундирует в глубь щепы. Двуокись серы и бисульфит, находящиеся в варочной кислоте, взаимодействуют с лигнином, образуя уже при 70°C активную лигносульфоновую кислоту и ее кальциевую, магниевую, натриевую или аммонийную соль. Далее постепенно температура повышается до $135\text{--}147^{\circ}\text{C}$ (давление $5 \cdot 10^5\text{--}7 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$). 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_2 окисляется в SO_4 и восстанавливается лигнин за счет его внутримолекулярных перегруппировок.

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. 100.

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 зави-

сят 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.

В ходе процесса варки производят несколько сдувок образовавшихся газов и паров с последующим улавливанием (абсорбция) неизрасходованной двуокиси серы для укрепления варочной кислоты. По окончании варки сдувкой парогазовой смеси снижают давление в котле до $2 \cdot 10^5\text{--}4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, 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,



Рис. 100. Изменение состава древесины и степени полимеризации целлюлозы в процессе варки:

1 — целлюлоза; 2 — пентозаны; 3 — лигнин; 4 — степень полимеризации целлюлозы; 5 — выход целлюлозы

проходя через решетку фильтра-сучкоуловителя, затем через отстойник-песочницу и, наконец, через сита сортировки освобождается от сучков, непроварившейся щепы и минеральных загрязнений.

Целлюлоза, предназначенная для химической переработки производства белых бумаг, подвергается отбелке и облагораживанию. Облагораживание производится обработкой целлюлозы при 20 °С 12%-ным раствором едкого натра или раствором, содержащим около 1% NaOH при кипении. 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 повышаются 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 (магниевом) основаниях, позволяет на 10—15% повысить производительность, увеличить выход целлюлозы и ее прочность. Применение растворимых оснований позволяет вести варку в кислой, нейтральной и щелочной средах, в несколько ступеней и из различного сырья получать разнообразные марки целлюлоз.

Сульфатный метод производства, при котором щеп варится 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 реакторы в виде котла или труб с непрерывной загрузкой исходного сырья и выгрузкой готовой целлюлозы рассчитаны на выпуск 300—400 т/сут целлюлозы. 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. 101 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 $12 \cdot 10^5$ Н/м² и температура 170—190 °С. Варочный аппарат работает при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Все шире развивается производство древесной массы, успешно используемой в производстве бумаги и картона различных марок.

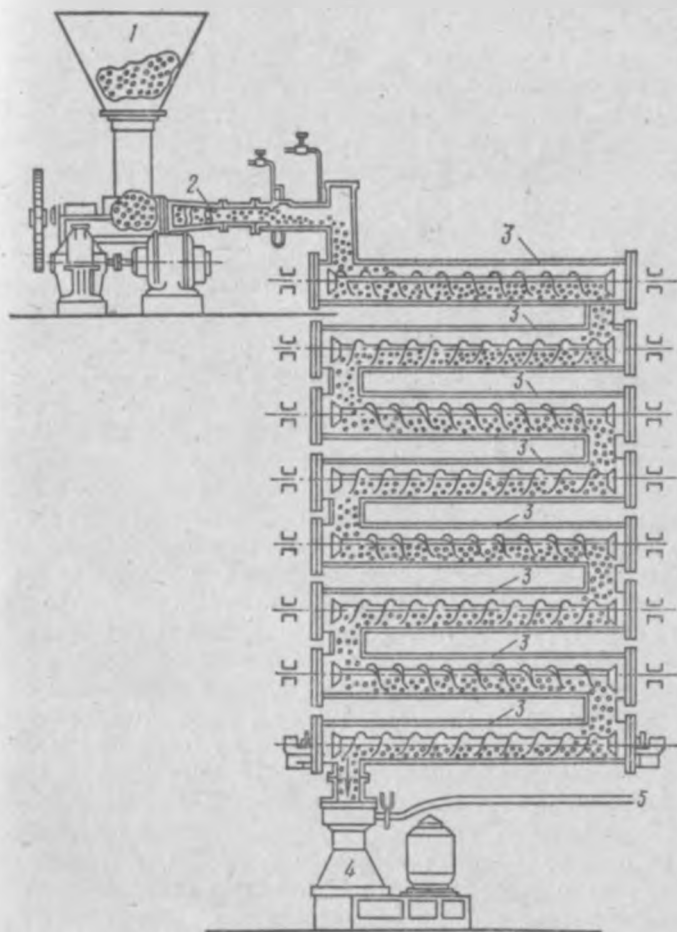


Рис. 101. Трубчатый варочный аппарат типа «Пандия»:

1 — бункер; 2 — шнековый питатель; 3 — варочные трубы со шнеками; 4 — разгрузочный механизм; 5 — выдувная труба

В СССР выпускается около 350 видов и марок бумаги и примерно 200 видов картона. Обычная древесная масса получается механическим истиранием древесины на цилиндрических камнях с шероховатой поверхностью — дефибрерах, в присутствии воды. 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. 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 SO_2 . 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: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$. 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%-ной концентрации используется для выработки литейных креплителей. 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, кожаных изделий, 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. Высшие сорта бумаги изготовляют 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 др., но целлюлоза, как и любой другой спирт, может дать и простые эфиры: этилцеллюлозу, бензилцеллюлозу и др.

4. ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Волокнами называют 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 XX в. для изготовления волокна и тканей на его основе использовались только природные волокнистые материалы: хлопок, шерсть, лен, натуральный шелк, конопля, джут и т. п., однако они недостаточно удовлетворяли предъявляемым требованиям как в отношении количества, так и качества материалов. Поэтому и были созданы методы изготовления искусственного и синтетического волокна.

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 1 т 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, спортивный 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, электронизоляция, 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 и 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). 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 формирования волокна и достаточную прочность его: 1) линейное строение молекул, позволяющее растворять или плавить исходный материал для формирования 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 формировании 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, формирования 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 — самая ответственная операция 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 делают отверстия не круглые, а в виде звезды, треугольника и т. п. При этом получают 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, образовавшихся из струек, через ряд направляющих приспособлений непрерывно отводятся в приемное устройство и затем вытягиваются (формование идет под натяжением) наматывающими приспособлениями: бобина, ролик, центрифуга. При формовании линейные макромолекулы ориентируются вдоль оси волокна (рис. 102). 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 получены 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 большая скользкость, что улучшает его способность перерабатываться на текстильных предприятиях. После сушки шелк подвергают кручению и наматывают на спули и катушки, а штапель пакуется в кипы.

Вискозный метод производства искусственного волокна из целлюлозы является наиболее широко применяемым способом. Выпуск вискозных волокон в виде шелка, корда и штапеля составляет примерно 70% всех химических волокон,

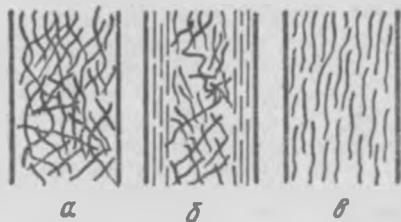


Рис. 102. Ориентация линейных макромолекул при формовании волокна:

а — беспорядочное расположение молекул;
б — частично ориентированное; в — ориентированное

Для подготовки прядильного раствора целлюлозы 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 является обратимой. Изменения, происходящие в целлюлозе в течение мерсеризации, показаны на рис. 103. В зависи-



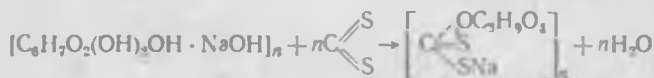
Продолжительность мерсеризации

Рис. 103. Влияние продолжительности мерсеризации на свойства щелочной целлюлозы:

1 — количество удаляемых гемицеллюлоз; 2 — степень полимеризации целлюлозы; 3 — содержание карбоксильных групп

мости 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 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 полимеризации целлюлозы, что позволяет в широких пределах регулировать вязкость получаемого затем прядильно-

го 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



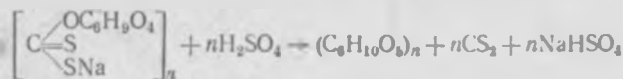
Состав и свойства получаемого ксантогената целлюлозы в большой степени зависят от продолжительности (рис. 104) и температуры процесса, а также количества введенного сероуглерода.

Все перечисленные операции проводятся последовательно в четырех-пяти отдельных аппаратах (ванна-пресс, измельчитель, барат, растворитель) или осуществляются до окончательного растворения в одном вискозном аппарате. Вискозный аппарат 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.

Свежеприготовленный прядильный раствор непригоден для немедленного формования волокна. Для получения так называемой созревшей вискозы раствор ксантогената очищают от различных механических примесей на рамных фильтр-прессах 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. 105.

Маленький зубчатый насос, забирая определенное количество вискозы, продавливает ее через фильтр. Затем вискоза при 45—50° С подводится по стеклянной трубке к фильтре, погруженной в так называемую 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. Скорость прядения 75—100 м/мин. В ванне идут следующие реакции: 1) коагуляция вискозы под действием электролитов; 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, натягиваются и укладываются. Существует два метода (рис. 105) укладки: центрифугальный и бобинный. По первому способу волокна подхватываются прядильным диском и через направляющую воронку поступают в кружку центрифуги, посаженную на электроверетене и вра-



Рис. 104. 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

щающуюся со скоростью 6000—10 000 об/мин. При наматывании нить одновременно получает и некоторую крутку (рис. 105, б). При бобинном методе (рис. 105, 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 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) 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

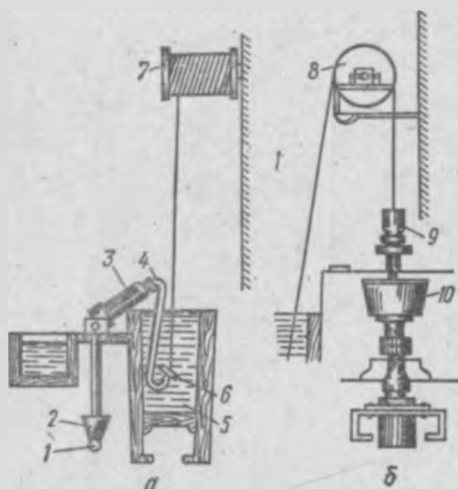
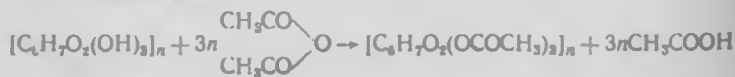


Рис. 105. Схема формования:

а — бобинный способ прядения; б — центрифугальный; 1 — трубопровод для раствора вискозы; 2 — прядильный насос; 3 — фильтр; 4 — стеклянная трубка; 5 — ванна; 6 — фильер; 7 — бобина; 8 — прядильный диск; 9 — воронка; 10 — центрифуга

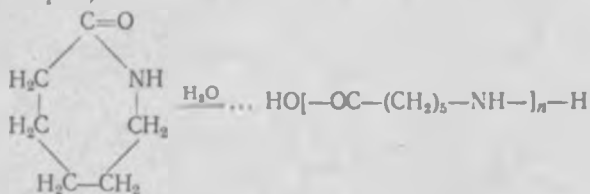
длительное воздействие температуры 100—120° С. Напряжение при разрыве колеблется от 20 (обычное волокно) до 54 кг/мм² (для высокопрочного волокна). Из недостатков следует отметить слабую стойкость волокна по отношению к щелочам и значительную потерю прочности в мокром состоянии (до 40—50%). Из вискозы 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 метилхлорида 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 служит лактам ϵ -аминокапроновой кислоты — капролактамы. Последний вырабатывается в виде белого порошка из фенола, бензола или циклогексана. Капролактамы расплавляют и растворяют. В растворитель добавляется 5—10% 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° С, $15 \cdot 10^5$ Н/м² атм в течение 10—11 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) выдвигают при помощи азота ($3 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^5$ Н/м²) через выпускное отверстие в желоб с холодной водой (10—12° С), где полимер быстро застывает.

Процесс полимеризации капролактама может осуществляться и непрерывно. Полученную ленту дробят на рубильных машинах в крошку (7—8 мм). Затем экстрагируют горячей умягченной водой (95—98° С) непрореагировавший мономер и другие низкомолекулярные соединения. После отжима и сушки крошка расплавляется при 260—270° С и при помощи дозирующего насосика определенными порциями под давлением приблизительно $60 \cdot 10^5$ Н/м² подается через фильеру 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. 18 приведена классификация пластмасс в зависимости от наполнителя.

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.

Классификация пластмасс в зависимости от наполнителя

Вид наполнителя	Наполнитель	Пластмасса
Без наполнителя		Полиэтилен, полипропилен, винилпласт, полистирол, органическое стекло, фторопласт, поливинилбутираль (бутвар), 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: асбестозолы, стекловолокниты, фаолит
Листовой	Листы бумаги, ткани (бязь, шифон), ткань стеклянная, ткань асбестовая, древесный шпон	Бумалит (гетинакс), текстолит, стеклопластики, асботекстолиты, древесностроительные пластики

Красители применяются для придания изделию желаемой окраски.

Отвердители, например гексаметиленetetрамин (уротропин) и др., вызывают переход некоторых пластмасс (фенолоформальдегидные, 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, обеспечивающие 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. Ценным свойством пластмасс является их значительная механическая проч-

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. 18 приведена классификация пластмасс в зависимости от наполнителя.

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.

Классификация пластмасс в зависимости от наполнителя

Вид наполнителя	Наполнитель	Пластмасса
Без наполнителя		Полиэтилен, полипропилен, винипласт, полистирол, органическое стекло, фторопласт, поливинилбутираль (бугвар), полиамиды, полиформальдегид, поликарбонат, неолейкорит
Газовоздушный		Пено-, поро- и сотопласты: минерал, 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: асбестовые, стекловолокниты, фанолит
Листовой	Листы бумаги, ткани (бязь, шифон), ткань стеклянная, ткань асбестовая, древесный шпон	Бумалит (гетинакс), текстолит, стеклопластики, асботекстолиты, древеснослоистые пластики

Красители применяются для придания изделию желаемой окраски.

Отвердители, например гексаметиленetetрамин (уротропин) и др., вызывают переход некоторых пластмасс (фенолоформальдегидные, 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, обеспечивающие 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. Ценным свойством пластмасс является их значительная механическая проч-

ность, 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 прозрачностью. Большим преимуществом пластмасс является их высокая стойкость к атмосферным воздействиям, устойчивость в различных агрессивных средах и способность к формованию 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

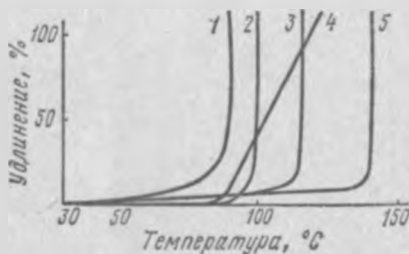


Рис. 106. Зависимость прочности различных высокомолекулярных соединений от температуры:

1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиэтилен низкого давления; 4 — поливинилхлорид; 5 — полипропилен

выдерживать температуру не выше 150° С. На рис. 106 показаны температуры, при которых вследствие размягчения пластмассы начинают деформироваться. Кроме того, пластмассы подвергаются 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 полимеров 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-альдегидные смолы (фенопласты), амидо- и аминокремнеальдегидные смолы (аминопласты), кремнийорганические полимеры, полиэфиры 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.

Возможно получение пластмасс и смешанного характера, т. е. содержащих смолы различных классов, что позволяет выпускать материалы с еще большим разнообразием свойств. Сорта пласт-

масс обозначают буквами и цифрами. Так, например, фенопласт К-18-2 расшифровывается следующим образом: «Композиция 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 10^7-20^7 Н/м^2 при $180-220^\circ \text{С}$ с использованием в качестве инициатора небольших количеств кислорода ($0,05-0,1\%$); 2) полимеризацией при атмосферном или небольшом давлении ($2 \cdot 10^5-6 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$) и невысокой температуре ($60-80^\circ \text{С}$) в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов в среде нефтяного углеводорода при полном отсутствии влаги и кислорода; 3) полимеризацией при давлении $25 \cdot 10^5-70 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ на окисных катализаторах (Cr_2O_3 ; CrO_3 и др.) и $130-240^\circ \text{С}$.

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. 107. 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 (содержание этилена не менее $99,9-99,99\%$), количества инициатора, температуры и давления. Так, с повышением давления возрастают выход полимера и скорость реакции (рис. 108).

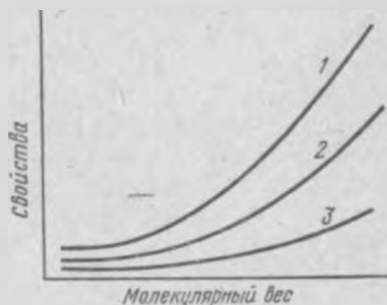


Рис. 107. Зависимость механических свойств полиэтилена от молекулярной массы:

1 — прочность на растяжение; 2 — удлинение; 3 — прочность на растяжение при низких температурах

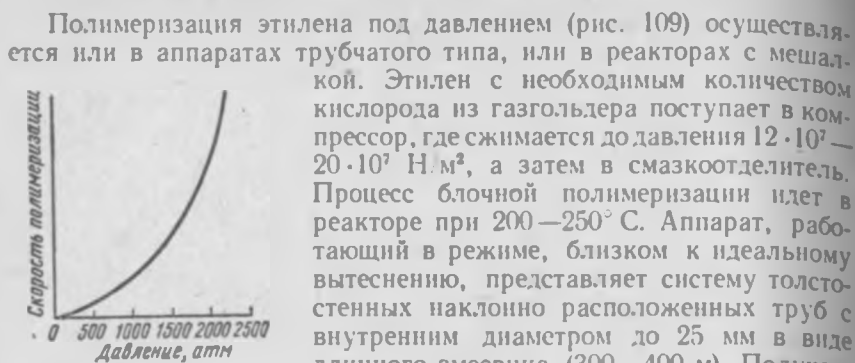


Рис. 108. Влияние давления на скорость полимеризации этилена

Полимеризация этилена под давлением (рис. 109) 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 $12 \cdot 10^7$ — $20 \cdot 10^7$ Н/м², а затем в смазкоотделитель. Процесс блочной полимеризации идет в реакторе при 200 — 250° С. Аппарат, работающий в режиме, близком к идеальному вытеснению, 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 $25 \cdot 10^6$ — $30 \cdot 10^6$ Н/м²), затем разделитель-приемник (давление $1 \cdot 10^6$ — $3 \cdot 10^6$ Н/м²). 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 быстроходной мешалкой (рис. 110) 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)

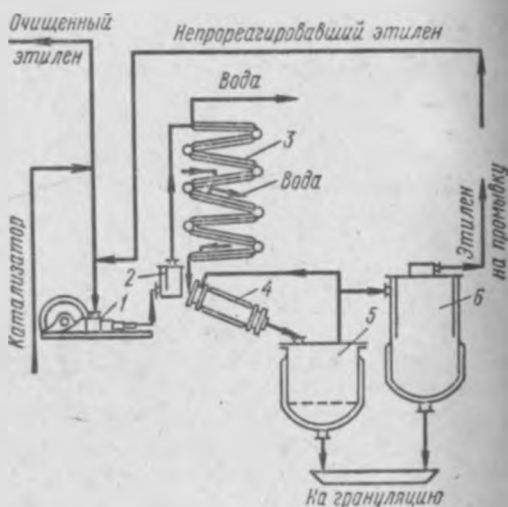


Рис. 109. Схема получения полиэтилена под высоким давлением:

1 — компрессор; 2 — смазкоотделитель; 3 — трубчатый полимеризатор; 4 — газоотделитель; 5 — разделитель-приемник; 6 — ловушка

и высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам. Из него изготавливаются пленки, листы, трубы, блоки, изоляция, шланги и разнообразные формованные и литые 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 тетрахлорида титана и триэтилалюминия (или другого сокатализатора). По этому методу очищенный этилен подается в суспензию металлоорганического комплексного катализатора в низкокипящем бензине (температура реакции $60-80^{\circ}\text{C}$), 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 тетрахлорида титана. Большое значение имеют хорошая промывка и очистка полученного полимера от остатков катализатора и окислов титана и алюминия, образующихся при его разложении. Их примесь к полиэтилену ухудшает качество продукта.

К поликонденсационным смолам относятся феноло-альдегидные, аминок-формальдегидные, полиэфирные, эпоксидные, полиамидные, кремнийорганические и др. Часть из них термопластична, 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,

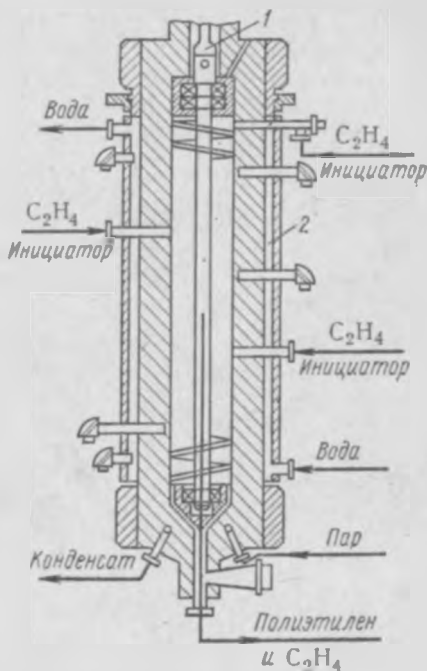


Рис. 110. Реактор для полимеризации этилена под высоким давлением с мешалкой:

1 — мешалка; 2 — рубашка

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 получают смолы двух типов: термопластичные и термореактивные. Термопластичные смолы, известные под названием новолачных, образуются при избытке фенола в исходной смеси (на 7 молей фенола 6 молей формальдегида) и применении кислых катализаторов (например, соляной кислоты). Реакцию образования новолачной смолы можно представить в общем виде:



где $n = 4-8$. Константа равновесия реакции достигает большого

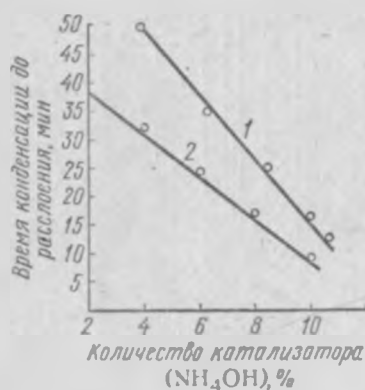
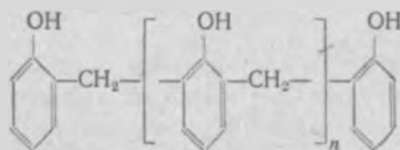


Рис. 111. Зависимость скорости конденсации формальдегида с фенолом от концентрации катализатора:

1 — 35,6% формальдегида; 2 — 33,2% формальдегида

значения ($K = 10\,000$), т. е. практически реакция идет в сторону образования 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. 111). Таким образом, получение фенолоформальдегидной смолы — это процесс гомогенного катализа (исходные вещества и катализатор в жидкой фазе), но в итоге процесса образуется гетерогенная система

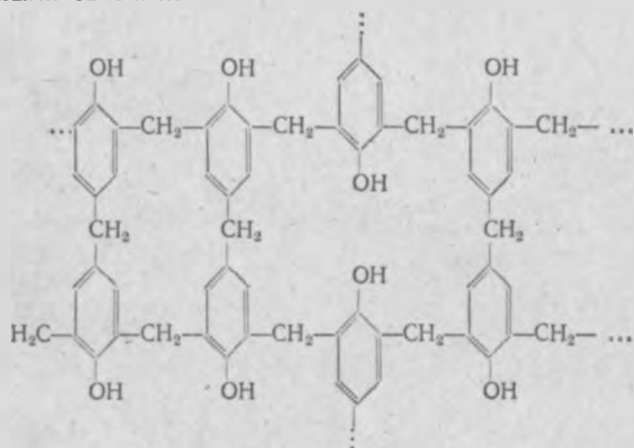
Ж — Ж двух несмешивающихся жидкостей. Структурная формула смолы, имеющей линейное строение,



Чем меньше молярное отношение фенола к формальдегиду, тем больше молекулярная масса 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 при нагревании дополнительно обработать 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 молей фенола 7 молей и больше формальдегида) и обычно в присутствии щелочного катализатора. Резольные смолы при нагревании 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 размягчается, переходя в эластичное состояние; в) р е з и т (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:



Молекулярный вес резолов колеблется от 400 до 1000.

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

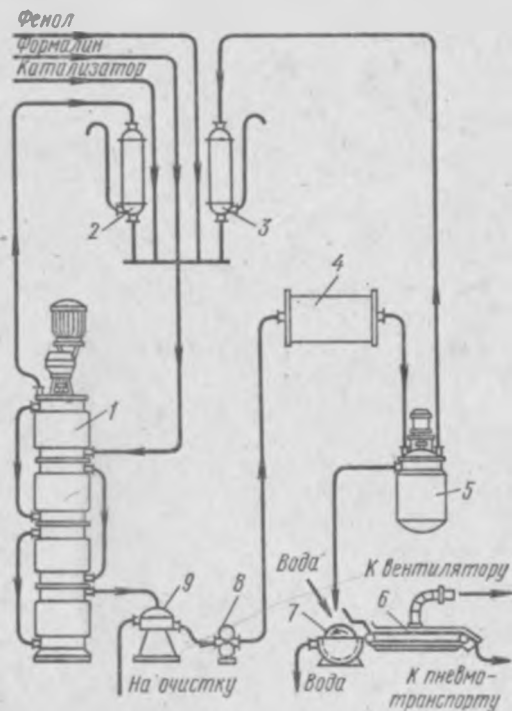


Рис. 112. Схема установки для производства новолачных смол непрерывным методом:

1 — реактор-колонна смешения; 2, 3 — холодильники; 4 — сушильный аппарат; 5 — смолоприемник; 6 — транспортер; 7 — охлаждающий барабан; 8 — насос; 9 — сепаратор

готовой смолы. В крышке расположен загрузочный люк и смотровые стекла. Реактор, работающий в режиме, близком к полному смешению, снабжен мешалкой якорного типа и водяной рубашкой для подогрева (охлаждения) реакционной смеси. Для непрерывной поликонденсации (рис. 112) используют реакторы, состоящие из секций полного смешения. Аппарат представляет собой колонну, состоящую из расположенных одна над другой секций (рис. 113). 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 смолоприемник 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 поропластов.

Наибольшее значение получили прессовочные материалы. Они изготавливаются сухими (вальцовый или шнековый) или мокрым методом. В последнем случае тщательно смешивают водную эмульсию смолы с другими составными частями с последующим высуши-

понижением 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 длинноволокнистых материалов с последующим прессованием получают материалы повышенной прочности. Чтобы понизить хрупкость резинот, сплавляют резольные смолы с термопластичными смолами или с каучуками.

Формование изделий основано на пластичности этих материалов при повышении температуры, причем пластичность термореактивных пластмасс с течением времени 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 термопластичный), формы будущего изделия и т. п. После прес-

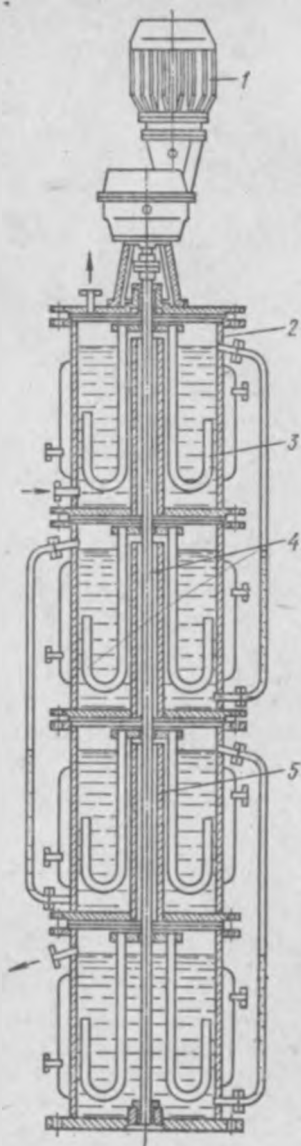


Рис. 113. Реактор для непрерывной поликонденсации:

1 — двигатель с редуктором; 2 — секция колонны; 3 — мешалка; 4 — общий вал; 5 — патрубок

сования, 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. В течение долгих лет получали только натуральный каучук из млечного сока тропического дерева гевеи, называемого латексом. 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 $+250^{\circ}\text{C}$ и даже выше), морозостойкость (до -60°C и ниже), токопроводимость, химическая стойкость против действия кислот, щелочей, окислителей, органических растворителей, жидких топлив, масел, газов и т. п. (табл. 19). В последние годы выпуск СКБ непрерывно снижается и все больше возрастает производство стереорегулярных каучуков (полибутадиеновый или дивиниловый и полиизопреновый), свойства которых по ряду показателей выше натурального каучука.

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

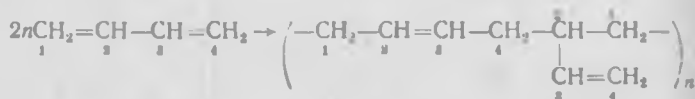
Важнейшие виды синтетических каучуков

Каучук	Исходные мономеры	Специальные свойства
Каучуки общего назначения		
Натрийбутадиеновый (СКБ)	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
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 акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Повышенная тепло-, бензо- и маслостойкость
Хлоропrenoвый (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 $\text{CH}_2=\text{C}$ CH_3 CH_3	Химическая стойкость
Бутилкаучук	Изопрен и изобутилен	Высокая газонепроницаемость и химическая стойкость
Тисколовый	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	Масло- и бензостойкость
Полифируретановый	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 —60 до +250—300 °С

уплотнительных деталей. Такие свойства резины, как мягкость и сохранение прочности при многократном изгибе, позволяют изготавливать из нее приводные ремни и транспортные 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.

Процесс полимеризации чистого бутадиена проводится двумя видами блочного способа: 1) полимеризация в массе (см. стр. 218), 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 $9 \cdot 10^5 - 10 \cdot 10^5$ Н/м² 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 3,4:



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. 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. 219) 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 получили полиизопреновый и бутадиенстирольный каучуки. Совместная полимеризация осуществляется в водной среде при температуре от 5 до 50° С в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов. Приготовленная заранее смесь дивинила со стиролом смешивается с водой и эмульгатором (например, канн-фольное 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. 114). 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 в режиме полного смешения и при непрерывном перетекании всей смеси с добавкой регулятора через всю батарею полимеризаторов с такой скоростью, что за время протекания полимеризуется примерно 58—60% смеси углеводородов.

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. 115) на стальную сетку, где отмывается, обезвоживается и формируется в виде лент каучука, которые после сушки горячим воздухом припудриваются тальком и сворачиваются в рулоны.

Бутадиенстирольные каучуки различаются как по условиям полимеризации, так и по соотношению мономеров в исходной смеси

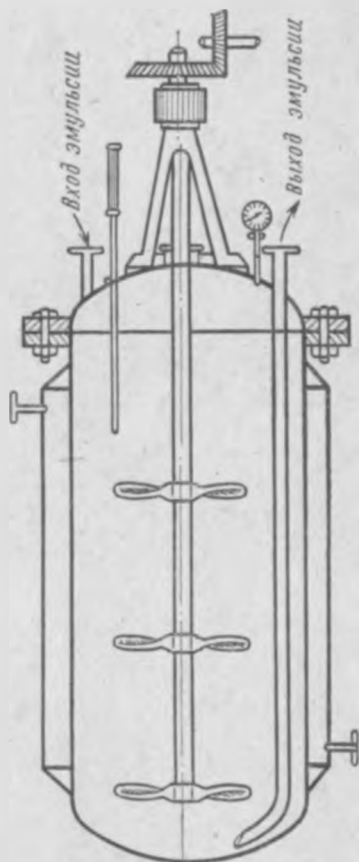


Рис. 114. Аппарат для полимеризации в эмульсии

углеводородов. Так, полимеризация при низких температурах (5°C или даже ниже нуля) позволяет получить «холодный» или «низкотемпературный» каучук, обладающий более высоким молекулярным весом и дающий более прочные резины с лучшей износостойкостью. Наиболее часто применяется весовое соотношение бутадиен : стирол = 70 : 30. При дальнейшем увеличении содержания стирола эластичность резины уменьшается. Применяются и другие виды бутадиенстирольных каучуков: маслonaполненные, саженaполненные 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 маслonaполненного каучука (СКС-30-АРКМ и СКМС-30-АРКМ-15) мягки

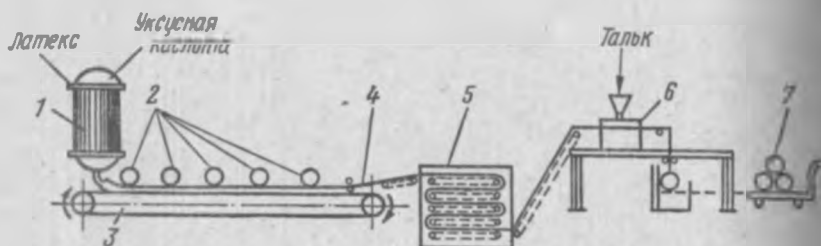
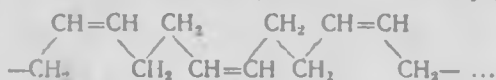


Рис. 115. Получение каучука из латекса на лентоотливочной машине:

1 — кобулятор; 2 — выравнивающие валки; 3 — бесконечная сетчатая лента; 4 — лента каучука; 5 — сушилка; 6 — опудривание тальком; 7 — рулоны каучука

и пластичны. Смешение латекса до его коагуляции с дисперсной сажой или одновременно с сажой и эмульсией масла обеспечивает получение более изнoсoустойчивого каучука. При полимеризации в растворах, применяя специальные стереоспецифические катализаторы (литий, алкиллитий) или комплексные металлоорганические катализаторы, получают каучук стереорегуляторной структуры, называемый *цис*-1,4-полибутадиеновым каучуком (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.

Производство резиновых изделий состоит из трех основных стадий: приготовления сырой резиновой смеси, формования 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 «и н г р е д и е н т ы». Чтобы обеспечить изделиям требуемые свойства и качество, необходимо правильно составить резиновую смесь. Главной составной частью, определяющей свойства 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° С) и давлении ($3 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Н/м²) сера химически присоединяется к линейным молекулам каучука, «сшивая» их в трехмерную структуру, образуя резину.

1. ОХРАНА ПРИРОДЫ И НЕОБХОДИМОСТЬ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ

Проблема защиты окружающей среды от загрязнения и отравления различного рода выбросами находится сейчас в центре внимания всего человечества. Одновременно с развитием промышленности и транспорта, а также увеличением ассортимента химических непрерывно возрастает загрязнение биосферы * производственными и другими отходами. Этот глобальный процесс идет по двум основным направлениям — загрязнение атмосферного воздуха и загрязнение водоемов. Чрезвычайно остро стоит вопрос о систематическом и прогрессирующем загрязнении атмосферного воздуха, особенно в районах крупных городов и промышленных центров. В настоящее время в атмосферу выбрасывается сотни миллионов тонн в год различных веществ, вредных для здоровья людей, для жизнедеятельности растений, животных и полезных микроорганизмов. Количество выбросов в воздушный бассейн постоянно возрастает соответственно техническому прогрессу. За последние десять лет объем выбросов в атмосферу удвоился и в ряде крупных капиталистических промышленных городов и центров концентрация вредных примесей уже сейчас недопустимо велика и опасна для здоровья и жизни людей.

Основные источники вредных выбросов в атмосферу — это тепловые электростанции, автомобили и промышленные предприятия. В последнее время за год с выхлопами автомобилей попадает в атмосферу около 200 млн. т окиси углерода и 50 млн. т различных углеводородов. Наибольший объем выбросов приходится на долю электростанций, с дымовыми газами которых ежегодно выбрасывается в атмосферу сотни миллионов тонн золы и двуокиси серы. Промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу самые разнообразные токсичные вещества: аэрозоли, газы, пары.

В качестве примера рассмотрим загрязнение атмосферы двуокисью серы. На втором Международном конгрессе по борьбе с загрязнениями атмосферы, состоявшемся в декабре 1970 г., было отмечено, что в 1964 г. в атмосферу земного шара было выброшено 146 млн. т двуокиси серы. Это количество в два с лишним раза превышает общий расход двуокиси серы на производство серной кислоты. Основными источниками выделения SO_2 служат тепловые электростанции, работающие на твердом и жидком топливе, пред-

* Биосфера — внешняя оболочка нашей планеты, находящаяся на границах атмосферы, гидросферы и литосферы, занятая «живым веществом», т. е. совокупностью всех организмов, населяющих землю.

приятия цветной и черной металлургии и сернокислотные заводы. Количество серы в твердых топливах (торф, сланцы, угли) колеблется в пределах 0,5—2,5%, а в жидких (мазуты) 1,0—7,0%. При сжигании топлива сера сгорает до двуокиси серы, концентрация которой в дымовых газах колеблется в пределах 0,1—0,5%.

Получение цветных металлов — меди, цинка, никеля и других, осуществляется главным образом обжигом сернистых руд. На многих предприятиях удается проводить металлургические процессы с получением газов, пригодных для производства серной кислоты. Однако часть их с содержанием от 0,2 до 3,0% SO_2 выбрасывается в атмосферу. В черной металлургии основными источниками SO_2 служат коксохимические батареи и агломерационные фабрики, где концентрация двуокиси серы в отходящих газах достигает 3%. В сернокислотном производстве выброс SO_2 в атмосферу происходит за счет его неполного окисления в контактных аппаратах и в нитрозных башнях; концентрация SO_2 в отходящих газах составляет 0,1—0,3%. Значительным источником загрязнения атмосферы и водоемов двуокисью серы служат отходы производства целлюлозы. Вся двуокись серы, применяемая в производстве целлюлозы по сульфитному способу, переходит в сточные воды и газовые выбросы этих предприятий. Некоторая доля выбросов SO_2 в атмосферу приходится на другие химические производства — искусственных волокон, взрывчатых веществ, пигментов и др.

Наряду с загрязнением атмосферы происходит систематическое и весьма опасное для человечества загрязнение и отравление водоемов сточными водами промышленности, сельского хозяйства и бытовыми отходами коммунальных предприятий, танкерами, транспортирующими нефть, и т. п. В результате во многих странах мира наблюдается недостаток пресной и питьевой воды, особенно в промышленных и сельскохозяйственных районах.

Заводы сбрасывают в водоемы огромные количества сточных вод. Наибольшее количество сточных вод, содержащих разнообразные токсичные примеси, сбрасывают заводы целлюлозно-бумажной, нефтяной, нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Источником загрязнения водоемов служит также сельское хозяйство, при недостаточно рациональном ведении которого в реки и озера попадают удобрения и ядохимикаты. В результате реки, озера, моря и океаны все в большей мере загрязняются нефтью, тяжелыми металлами, хлорорганическими и другими органическими соединениями, радиоактивными веществами и множеством других ядовитых веществ и химикатов. Проблема защиты Мирового океана беспокоит сейчас общественность всех стран мира. В Мировом океане осуществляется глобальный процесс «дыхания» земного шара — фотосинтез, при котором усваивается значительная часть двуокиси углерода атмосферы и вырабатывается больше половины ее кислорода. Гибель планктона, при помощи которого идет фотосинтез, ухудшает естественный газообмен между атмосферой и океаном. Наряду с этим постоянное отравление водоемов может привести в конце концов к гибели всего живого в Мировом океане.

Промышленные выбросы ведут также к загрязнению почвы твердыми отходами. Пыль и сажа из отходящих газов, шламы, сбрасываемые предприятиями и получающиеся в результате газоочистки (например, известковые шламы), лишают почву растительности, ведут к появлению мертвых участков земли.

Заводы химической промышленности несут значительную ответственность за загрязнение как атмосферы, так и водных бассейнов. Для выбросов химической промышленности характерно большое разнообразие токсичных веществ. Особенно вредны такие вещества, как хлор, сероводород, окись углерода, ртуть, фенол, тиофос, ДДТ, многие металлы и органические соединения. Целый ряд токсичных веществ химические предприятия сбрасывают в больших количествах, например двуокись серы, туман серной кислоты, окислы азота, хлор, хлористый водород и др.

В нашей стране охрана природы находится в центре внимания партии, правительства и всей советской общественности. С самого начала своего существования Советское государство уделяло большое внимание вопросам охраны окружающей среды. Сейчас, когда эти вопросы стоят особенно остро, Советское государство осуществляет комплекс мероприятий по дальнейшему улучшению охраны природы, в частности, по защите атмосферы и водоемов от загрязнений, причем целый ряд мероприятий осуществляется в законодательном порядке. Правительством принят ряд постановлений по защите атмосферы и водоемов, как, например, «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов» (декабрь, 1972 г.), «О мерах по предотвращению загрязнения сточными водами Каспийского моря, озера Байкал, бассейнов реки Волги и Урала» и др. Запрещен ввод в действие новых промышленных объектов до завершения строительства очистных сооружений. Выделены большие средства и постоянно увеличивается объем капиталовложений на строительство сооружений для очистки сточных вод, газоочистных и пылеулавливающих установок. Объем затрат на строительство очистных сооружений возрастает ежегодно на десятки миллионов рублей.

В СССР впервые в мире разработаны и установлены нормы предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе и в воде. Эти нормы обязательны для всех проектирующих организаций, для строительства и эксплуатации промышленных предприятий, а также для содержания жилых районов. Таблицы предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в атмосферном воздухе, в воздухе производственных помещений, а также в воде различного рода водоемов приводятся в справочниках. Под предельно допустимой концентрацией атмосферных загрязнений в СССР понимают такую концентрацию, которая не оказывает на человека прямого или косвенного вредного или неприятного действия, не снижает его работоспособности, не влияет отрицательно на его самочувствие и настроение. Гигиенические нормативы, положенные в основу предупредительного санитарного надзора за охраной атмосферного воздуха, позволяют надежно

прогнозировать вероятность загрязнения воздуха в населенных пунктах, в районах расположения промышленных объектов. В настоящее время в СССР установлены самые жесткие в мире нормы по предельно допустимой концентрации (ПДК) вредных веществ для выброса в атмосферу и гидросферу. Примером может служить нормирование содержания SO_2 в атмосферном воздухе (см. табл. 20).

В настоящее время защита атмосферного воздуха и водных бассейнов от промышленных выбросов осуществляется главным образом различными приемами очистки газовых выбросов и сточных вод, в результате которой достигаются установленные нормами ПДК вредных веществ. Выбросы в атмосферу и водоемы — это одновременно и потери части промышленной продукции, наносящие урон народному хозяйству. Однако почти всегда возможна частичная или полная рекуперация выбросов, т. е. специальная переработка продуктов очистки для возврата ценных веществ в производственный процесс.

При современном состоянии науки и техники промышленные выбросы не являются неизбежностью и могут быть полностью устранены. Производственные отходы и связанная с ними проблема очистки газовых выбросов и сточных вод — лишь следствие ненаучной, несовершенной организации всего производства и отдельных производственных процессов. Предприятия будущего должны работать без вредных выбросов благодаря полному комплексному использованию всех компонентов сырья, применению замкнутых схем производства и оптимальных параметров технологического режима, соответствующих наивысшему выходу целевого продукта. Решениями XXV съезда КПСС предложено разрабатывать научные основы технологии с преимущественным использованием замкнутых циклов.

Таблица 20

Эффект действия предельно допустимых концентраций диоксида серы

Страна	Предельно допустимая концентрация C , мг/м ³	Время воздействия t , мин	Эффект действия Ct
СССР	0,5	20	10
ФРГ	0,75	30	22,5
США	4,4	37	162,8

2. ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Вредные примеси в газообразных промышленных выхлопах можно разделить на две группы: а) взвешенные частицы (аэрозоли) пыли, дыма и тумана и б) газообразные и парообразные вещества. К первой группе относятся взвешенные твердые частицы неорганического или органического происхождения, а также взвешенные частицы жидкости, поступающие в атмосферу с технологическими газовыми выбросами (сдувками), хвостовыми газами и выбросами вентиляционных систем. Неорганическая пыль в промышленных выбросах образуется при переработке металлов и

их руд, алюмосиликатов, различных минеральных солей и удобрений, карбидов, абразивов, цемента и многих других неорганических веществ. К промышленной пыли органического происхождения относится, например, угольная, древесная, торфяная, сланцевая, мучная, сажа и др. Туманы в промышленных выхлопах образуют главным образом кислоты, в первую очередь серная и фосфорная при их концентрировании. Дисперсность пыли и туманов изменяется в широких пределах от десятков микрон до нескольких сотых микрона.

Вторая группа — газообразные и парообразные примеси — более многочисленна. К ней относятся, например, кислоты, галоиды и галоидопроизводные, газообразные окислы, альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, амины, пиридины, меркаптаны, пары металлов и многие другие компоненты газообразных промышленных отходов. Необходимость ликвидации газообразных промышленных выбросов или хотя бы их глубокой очистки диктуется не только вредностью для людей, растений и животного мира. Промышленные выбросы в атмосферу ведут к значительным экономическим потерям, так как безвозвратно теряются большие количества ценных продуктов — органических растворителей, металлов, двуокиси серы и др. Так, потери серы с выхлопами в атмосферу в странах с развитой экономикой превосходят потребление серы для производства серной кислоты. Приведем данные за 1965 г.

Потери серы, млн. т	Потребление серы, млн. т
СССР 8,9	~ 6
США 12,2	~ 9
Великобритания . . . 3,2	2,5
ФРГ 1,7	1,2

Помимо того, наличие в воздухе химикатов вызывает преждевременную коррозию металлов; в промышленных районах сталь ржавеет в 3—4 раза быстрее, чем в сельской местности. Наиболее радикальная мера защиты атмосферы от вредных промышленных выбросов — это рациональная организация новых производственных процессов и совершенствование существующих таким образом, чтобы полностью исключить или хотя бы максимально сократить вредные газовые выбросы. Основные пути организации безотходных процессов — это применение циклических схем всего производства в целом и отдельных процессов, а также комплексное использование сырья и отходов, на базе которых организуются новые производства. Так, использование двуокиси серы, выбрасываемой в атмосферу заводами цветной металлургии как сырья для производства серной кислоты ликвидирует этот источник загрязнения воздуха и позволяет получить ценный продукт — серную кислоту на 30% дешевле, чем прежними способами, применяемыми в химической промышленности. Классическим примером циклического процесса без выброса газа в атмосферу может служить синтез аммиака.

При современном состоянии техники и технологии еще нет возможности полностью избежать попадания токсичных веществ в атмосферу. Поэтому доступным средством ее защиты служат пока различные газоочистительные сооружения. Задача газоочистки — это доведение концентрации вредных примесей в промышленных выхлопах до предельно допустимых санитарными нормами. При невозможности добиться предельно допустимых концентраций (ПДК) газоочисткой применяют многократное разбавление вредных веществ в газовых выхлопах или выброс их через высокие дымовые трубы для рассеяния примесей в верхних слоях атмосферы. Теоретическое определение концентраций примесей в нижних слоях атмосферы в зависимости от высоты трубы и других факторов связано с законами турбулентной диффузии в атмосфере и пока не разработано. Необходимую высоту трубы можно определить по эмпирическим формулам, например

$$C_m = \frac{235 \cdot G_m}{2,5\omega_0 H^2}, \quad (XI.1)$$

где C_m — максимальная концентрация токсичной примеси на уровне дыхания 1,8 м, мг/м³; G_m — количество примеси, выбрасываемой в атмосферу, г/с; H — эффективная высота дымовой трубы, м; ω_0 — скорость ветра на высоте 10 м, м/с.

По формуле (XI.1) можно также определить допустимое количество выбросов при заданной высоте трубы. Так, при $H = 100$ м для достижения предельно допустимой концентрации SO_2 0,5 мг/м³ допустимое количество выбросов G_m составляет 15 т/сут SO_2 . Для современных сверхмощных теплоэлектростанций G_m достигает 1500 т/сут SO_2 . Чтобы обеспечить санитарные нормы, степень очистки выхлопов от SO_2 должна быть около 99%, что представляет предел возможностей современных очистных сооружений. Таким образом, даже при самой совершенной очистке сооружение высоких труб служит необходимой дополнительной мерой. В практике газоочистки требуемая нормами степень очистки газа достигается, как правило, в несколько ступеней, отличающихся условиями, а иногда и методом проведения очистки.

Методы очистки газов в соответствии с характером вредных примесей делятся на методы очистки от аэрозолей и очистки от газообразных и парообразных примесей. Все способы очистки газов определяются в основном физико-химическими свойствами примесей, их составом, агрегатным состоянием, дисперсностью и др. Разнообразие вредных примесей в промышленных выхлопах обуславливает большое разнообразие приемов очистки и применяемых реагентов. Классификация и краткая характеристика наиболее распространенных методов очистки газов от аэрозолей помещена в табл. 21. Очистка газов от газообразных и парообразных примесей особенно характерна для химической промышленности и широко применяется на химических предприятиях. Методы очистки промышленных газовых выхлопов от газообразных и парообразных примесей можно разделить на три основные группы: 1) абсорбция

Методы очистки промышленных газовых выхлопов от аэрозолей

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
А. Механическая очистка	1. Сухая очистка:		
	гравитационное пылеулавливание	Отстойные газоды и пылесадительные камеры	Для лучшего осаждения пыли в газодых устанавливают вертикальные перегородки, снижающие скорость газа. Производительность гравитационных аппаратов $\pi = S\omega_0$ (где S — площадь горизонтального сечения аппарата, ω_0 — скорость осаждения) не зависит от их высоты. Поэтому внутри камер устанавливают на расстоянии 40—100 мм множество горизонтальных перегородок, разбивающих газ на ряд плоских струй
	инерционное пылеулавливание	Жалюзийные пылеуловители. Инерционные пылеуловители с насадкой из конусных колец	Гидравлическое сопротивление $\Delta p = 10—40$ мм вод. ст. Скорость газа на входе в аппарат $w_r = 10—15$ м/с. Обеспечивает улавливание частиц $d > 20$ мк. Решетки быстро забиваются и изнашиваются. Применяются при начальной запыленности не более $1,5$ г/м ³ . Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20—70%

Продолжение табл. 21

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
центробежное пылеулавливание	Метод основан на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в аппарате или при вращении частей самого аппарата (например, ротора в неподвижном корпусе). Широко распространен для средней и грубой очистки газов от аэрозолей	Циклоны и батарейные циклоны. Вращающиеся пылеуловители (ротоклоны, механические скрубберы)	Циклоны высокой производительности по газу (более 200 000 м ³ /ч) обеспечивают достаточно полное улавливание частиц с $d > 30$ мк. Для частиц с $d = 5$ мк $\eta \approx 80\%$, а для частиц с $d = 2$ мк $\eta < 40\%$. Общее сопротивление циклонов высокой производительности $\Delta p = 100$ мм вод. ст. Обычно $\Delta p/p_r = 55—75$ мм вод. ст., где p_r — плотность газа в рабочем состоянии
фильтрация	Основана на прохождении очищаемого газа через различные фильтрующие ткани (хлопок, шерсть, синтетические ткани) или через другие фильтрующие материалы — керамику, металлокерамику, но чаще всего специально изготовленные: волокнистые материалы (асбестоцеллюлоза, шерсть или хлопок с асбестом, стекловолно и др.). Применяется для тонкой очистки газов. Преимущества — низкая стоимость оборудования и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки — высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание пылью	Тканевые фильтры (в том числе рукавные) Волокнистые фильтры	В промышленности применяют рукавные фильтры из шерсти, синтетических и хлопчатобумажных тканей. Предельно допустимая температура очищаемого газа 60—65°С. Скорость фильтрации мала и составляет 0,1—1,5 м/мин. Степень очистки 85—99% в зависимости от дисперсности пыли и начальной запыленности газа. $\Delta p \approx 100$ мм вод. ст. Расход энергии ~ 1 кВт·ч на 1000 м ³ очищаемого газа при н. у. Работают с высокой эффективностью, составляющей 99,5—99,9% уловленной пыли, при $w_r = 9—10$ м/с и $\Delta p = 50—100$ мм вод. ст. При стекловолнокистом фильтрующем материале возможна очистка агрессивных газов при 275°С. Для тонкой очистки газа при более высоких температурах применяются фильтры из керамики или металлокерамики

Методы очистки промышленных газовых выхлопов от аэрозолей

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
А. Механическая очистка			
1. Сухая очистка:			
гравитационное пылеулавливание	Метод основан на осаждении частиц пыли под действием силы тяжести при движении запыленного газа с малой скоростью без изменения направления потока. Метод малозффективен, используется только для предварительной грубой очистки газа и вытесняется более совершенными способами газоочистки	Отстойные газоходы и пылесадительные камеры	Для лучшего осаждения пыли в газоходах устанавливают вертикальные перегородки, снижающие скорость газа. Производительность гравитационных аппаратов $\lambda = S w_0$ (где S — площадь горизонтального сечения аппарата, w_0 — скорость осаждения) не зависит от их высоты. Поэтому внутри камер устанавливают на расстоянии 40—100 мм множество горизонтальных перегородок, разбивающих газ на ряд плоских струй
инерционное пылеулавливание	Метод основан на действии сил инерции, т. е. на стремлении взвешенных частиц сохранить первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Метод малозффективен и может служить лишь для грубой очистки газа при сравнительно небольшой начальной запыленности газа	Жалюзийные пылеуловители. Инерционные пылеуловители с насадкой из конусных колец	Гидравлическое сопротивление $\Delta p = 10—40$ мм вод. ст. Скорость газа на входе в аппарат $w_r = 10—15$ м/с. Обеспечивает улавливание частиц $d > 20$ мк. Решетки быстро забиваются и изнашиваются. Применяются при начальной запыленности не более $1,5$ г/м ³ . Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20—70%

Продолжение табл. 21

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
центробежное пылеулавливание	Метод основан на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в аппарате или при вращении частей самого аппарата (например, ротора в неподвижном корпусе). Широко распространен для средней и грубой очистки газов от аэрозолей	Циклоны и батарейные циклоны. Вращающиеся пылеуловители (ротоклоны, механические скрубберы)	Циклоны высокой производительности по газу (более 200 000 м ³ /ч) обеспечивают достаточно полное улавливание частиц с $d > 30$ мк. Для частиц с $d = 5$ мк $\eta \approx 80\%$, а для частиц с $d = 2$ мк $\eta < 40\%$. Общее сопротивление циклонов высокой производительности $\Delta p = 100$ мм вод. ст. Обычно $\Delta p/\rho_r = 55—75$ мм вод. ст., где ρ_r — плотность газа в рабочем состоянии
фильтрация	Основана на прохождении очищаемого газа через различные фильтрующие ткани (хлопок, шерсть, синтетические ткани) или через другие фильтрующие материалы — керамику, металлокерамику, но чаще всего специально изготовленные волокнистые материалы (асбестоцеллюлоза, шерсть или хлопок с асбестом, стекловолокно и др.). Применяется для тонкой очистки газов. Преимущества — низкая стоимость оборудования и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки — высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание пылью	Тканевые фильтры (в том числе рукавные) Волокнистые фильтры	В промышленности применяют рукавные фильтры из шерсти, синтетических и хлопчатобумажных тканей. Предельно допустимая температура очищаемого газа 60—65°С. Скорость фильтрации мала и составляет 0,1—1,5 м/мин. Степень очистки 85—99% в зависимости от дисперсности пыли и начальной запыленности газа. $\Delta p \approx 100$ мм вод. ст. Расход энергии ~ 1 кВт·ч на 1000 м ³ очищаемого газа при n у. Работают с высокой эффективностью, составляющей 99,5—99,9% уловленной пыли, при $w_r = 9—10$ м/с и $\Delta p = 50—100$ мм вод. ст. При стекловолокнистом фильтрующем материале возможна очистка агрессивных газов при 275°С. Для тонкой очистки газа при более высоких температурах применяются фильтры из керамики или металлокерамики

Методы очистки промышленных газовых выхлопов от аэрозолей

Таблица 21

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
А. Механическая очистка			
1. Сухая очистка:			
гравитационное пылеулавливание	Метод основан на осаждении частиц пыли под действием силы тяжести при движении запыленного газа с малой скоростью без изменения направления потока. Метод малоэффективен, используется только для предварительной грубой очистки газа и вытесняется более совершенными способами газоочистки	Отстойные газоходы и пылесадительные камеры	Для лучшего осаждения пыли в газоходах устанавливают вертикальные перегородки, снижающие скорость газа. Производительность гравитационных аппаратов $\pi = S w_0$ (где S — площадь горизонтального сечения аппарата, w_0 — скорость осаждения) не зависит от их высоты. Поэтому внутри камер устанавливают на расстоянии 40—100 мм множество горизонтальных перегородок, разбивающих газ на ряд плоских струй
инерционное пылеулавливание	Метод основан на действии сил инерции, т. е. на стремлении взвешенных частиц сохранить первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Метод малоэффективен и может служить лишь для грубой очистки газа при сравнительно небольшой начальной запыленности газа	Жалюзийные пылеуловители. Инерционные пылеуловители с насадкой из конусных колец	Гидравлическое сопротивление $\Delta p = 10—40$ мм вод. ст. Скорость газа на входе в аппарат $w_0 = 10—15$ м/с. Обеспечивает улавливание частиц $d > 20$ мк. Решетки быстро забиваются и изнашиваются. Применяются при начальной запыленности не более $1,5$ г/м ³ . Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20—70%

Продолжение табл. 21

Метод очистки	Краткая характеристика метода	Очистные аппараты	Данные о промышленном применении
центробежное пылеулавливание	Метод основан на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в аппарате или при вращении частей самого аппарата (например, ротора в неподвижном корпусе). Широко распространен для средней и грубой очистки газов от аэрозолей	Циклоны и батарейные циклоны. Вращающиеся пылеуловители (ротоклоны, механические скрубберы)	Циклоны высокой производительности по газу (более 200 000 м ³ /ч) обеспечивают достаточно полное улавливание частиц с $d > 30$ мк. Для частиц с $d = 5$ мк $\eta \approx 80\%$, а для частиц с $d = 2$ мк $\eta < 40\%$. Общее сопротивление циклонов высокой производительности $\Delta p = 100$ мм вод. ст. Обычно $\Delta p/p_1 = 55—75$ мм вод. ст., где p_1 — плотность газа в рабочем состоянии
фильтрация	Основана на прохождении очищаемого газа через различные фильтрующие ткани (хлопок, шерсть, синтетические ткани) или через другие фильтрующие материалы — керамику, металлокерамику, но чаще всего специально изготовленные волокнистые материалы (асбоцеллюлоза, шерсть или хлопок с асбестом, стекловолно и др.). Применяется для тонкой очистки газов. Преимущества — низкая стоимость оборудования и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки — высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание пылью	Тканевые фильтры (в том числе рукавный) Волокнистые фильтры	В промышленности применяют рукавные фильтры из шерсти, синтетических и хлопчатобумажных тканей. Предельно допустимая температура очищаемого газа 60—65 °С. Скорость фильтрации мала и составляет 0,1—1,5 м ³ /мин. Степень очистки 85—99% в зависимости от дисперсности пыли и начальной запыленности газа. $\Delta p \approx 100$ мм вод. ст. Расход энергии ~ 1 кВт·ч на 1000 м ³ очищаемого газа при н. у. Работает с высокой эффективностью, составляющей 99,5—99,9% уловленной пыли, при $w_0 = 9—10$ м/с и $\Delta p = 50—100$ мм вод. ст. При стекловолокнистом фильтрующем материале возможна очистка агрессивных газов при 275 °С. Для тонкой очистки газа при более высоких температурах применяются фильтры из керамики или металлокерамики

жидкостями; 2) адсорбция твердыми поглотителями и 3) каталитическая очистка.

А б с о р б ц и я ж и д к о с т я м и — наиболее распространенный и до сих пор наиболее надежный способ газоочистки. Она используется в промышленности как основной прием извлечения из газов двуокиси и окиси углерода, окислов азота, хлора, двуокиси серы, сероводорода и других сернистых соединений, паров кислот (HCl , H_2SO_4 , HF), цианистых соединений, разнообразных токсических органических веществ (фенол, формальдегид, фталевый ангидрид и др.) и т. д. Метод абсорбционной очистки основан на избирательной растворимости вредных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или избирательном извлечении их при помощи реакций с активными компонентами поглотителя (хемосорбция). Абсорбционная очистка — непрерывный и, как правило, циклический процесс, поскольку поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора (нагревом или снижением давления) и возвратом его в начало цикла очистки. Одновременно происходит десорбция поглощенной газовой примеси и ее концентрирование (см. ч. I рис. 128).

Элементы расчета абсорбционных и хемосорбционных процессов рассмотрены в ч. I, гл. V. Основные технологические показатели абсорбционной очистки: степень очистки (к. п. д.) η и коэффициент массопередачи k определяются растворимостью газа, гидродинамическим режимом в реакторе (T , P , w) и другими факторами, в частности равновесием и скоростью реакций при хемосорбции. При протекании реакций в жидкой фазе величина k выше, чем при физической абсорбции. При хемосорбции резко меняются равновесные соотношения, в частности влияние равновесия на движущую силу абсорбции. В предельном случае для необратимых реакций в жидкой фазе (нейтрализация) образующееся соединение имеет практически нулевое давление паров над раствором. Однако такие хемосорбционные процессы не цикличны (поглотительный раствор не может быть вновь возвращен на очистку) и целесообразны лишь при возможности использования полученных растворов иным путем. Большинство хемосорбционных процессов, применяемых в промышленности, обратимы и экзотермичны, поэтому при повышении температуры раствора новое соединение разлагается с выделением исходных компонентов. Этот прием положен в основу регенерации хемосорбентов в циклической схеме, тем более, что их химическая емкость мало зависит от давления. Хемосорбционные процессы особенно целесообразны таким образом для тонкой очистки газов, содержащих сравнительно малые концентрации примесей.

Для очистки газов применяются разнообразные жидкости, оценка которых производится с учетом следующих показателей, 1) абсорбционная емкость (т. е. растворимость основного извлекаемого компонента) в зависимости от температуры и давления. Этот показатель определяет экономичность очистки, т. е. число ее ступеней, расход энергии на циркуляцию, расход тепла на десорбцию

газа и т. д. При десорбционном способе регенерации целесообразны растворители с высоким температурным коэффициентом изменения растворимости K_{i+10}/K_i ; 2) селективность, характеризующая соотношением растворимостей разделяемых газов, а также скоростей их абсорбции. Чем более различны эти показатели, тем выше селективность поглотителя; 3) давление паров должно быть минимальным, чтобы возможно менее загрязнять очищаемый газ парами поглотителя; 4) дешевизна; 5) отсутствие корродирующего действия на аппаратуру.

Основные абсорбенты, применяемые для очистки газовых выхлопов, — это вода, аммиачная вода, растворы едких и карбонатных щелочей, этаноламины, манганаты и перманганаты калия, суспензии гидроокиси кальция, окислов марганца и др. В качестве абсорбционных реакторов применяются орошаемые башни (полюе, с насадкой и с распылением жидкости), тарельчатые и полочные реакторы (барботажные колонны, многополочные пенные аппараты, скрубберы Вентури) и др. Наиболее распространенный, универсальный очистной аппарат — это башня с насадкой, широко применяемая для очистки газов от оксидов азота, SO_2 , CO_2 , CO , Cl_2 , паров металлов (например, ртуть) и других примесей. Ее достоинство — простота устройства и эксплуатации и устойчивость в работе. Однако скорость массообмена мала из-за недостаточности интенсивного режима башен с насадкой, работающих при w , 0,02—0,7 м/с. Объем аппаратов поэтому велик, установки громоздки.

Значительно более интенсивные газоочистные реакторы — это пенные абсорберы и скруббер Вентури. Пенные абсорберы, например, работают при w , 1,0—3 м/с и обеспечивают сравнительно высокую скорость абсорбционно-десорбционных процессов, благодаря чему их габариты в несколько раз меньше, чем башен с насадкой. Степень очистки увеличивается с числом полок пенного реактора и для ряда процессов достигает 99%. Общие преимущества абсорбционной очистки заключаются прежде всего в непрерывности процесса и в возможности сравнительно экономичного извлечения большого количества примесей из газа, а также в возможности непрерывной регенерации поглотительного раствора при циклическом режиме. Недостаток этого метода — громоздкость оборудования (например, башни), сложность и многоступенчатость технологических схем, поскольку достижение высокой степени очистки и полная регенерация поглотителя связаны с большими объемами аппаратуры и большим числом ступеней очистки.

Адсорбция твердыми поглотителями основана на избирательном извлечении вредных примесей из газа при помощи адсорбентов — твердых зернистых материалов, обладающих высокой удельной поверхностью. В газоочистке применяется как физическая адсорбция, основанная на ван-дер-ваальсовых силах, так и хемосорбция. В качестве адсорбентов для очистки газов применяют высокопористые материалы, чаще всего активированный уголь, силикагель и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Для промышленной практики наиболее важны высокая

поглотительная способность адсорбента, его адсорбционная активность, избирательность действия, термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, легкость регенерации, малое гидравлическое сопротивление потоку газа. Активированные угли различных марок и силикагели уже давно и успешно применяются в промышленности.

Большой интерес для газоочистки представляют синтетические цеолиты — алюмосиликатные кристаллические вещества, обладающие геометрической однородностью пор. В зависимости от соотношения ионов Si^{4+} и Al^{3+} в кристаллической решетке цеолиты обладают различными типами решетки, расположением и зарядом катионов. Эти адсорбенты хорошо удовлетворяют требованиям, предъявляемым газоочисткой, в частности обладают высокой поглотительной способностью и высокой избирательностью по отношению к определенным компонентам газовой смеси (в особенности к полярным и ненасыщенным соединениям) даже при весьма малом содержании их в газе.

Адсорбцию газовых примесей ведут главным образом в реакторах периодического действия без теплообменных устройств, на полках которых находится адсорбент. Очищаемый газ пропускают через слой адсорбента обычно сверху вниз со скоростью, определяемой гидравлическим сопротивлением слоя и другими условиями абсорбции и составляющей 0,05—0,3 м/с. В процессе очистки адсорбент периодически теряет активность в результате насыщения поверхности адсорбируемым веществом, а также се экранирования посторонними веществами: пылью, смолистыми продуктами и др. Потерявший активность адсорбент регенерируют нагревом и пропусканьем острого или перегретого водяного пара, воздуха или инертного газа (азота). Иногда потерявший активность адсорбент полностью заменяют. При очистке воздуха от малых количеств токсичных веществ ($2\text{—}5 \cdot 10^{-4}$ об. %) и при дезодорации воздуха применяют установки, состоящие из ячеек со сменными перфорированными патронами с активированным углем. Срок службы таких патронов исчисляется годами и после дезактивации их удаляют, а иногда регенерируют.

Наиболее перспективен непрерывный циклический процесс адсорбционной очистки газов, который можно осуществлять в колоннах с движущимся или взвешенным (кипящим) адсорбентом, циркулирующим между адсорбером и регенератором. Основное преимущество адсорбционного способа очистки газов — возможность обрабатывать относительно небольшим количеством адсорбента огромные объемы газов, достигая при этом высокой степени очистки. Это преимущество обусловлено высокой поглотительной способностью промышленных сорбентов даже при низких парциальных давлениях, извлекаемых примесей. Поэтому метод особенно целесообразен для удаления примесей, содержащихся в малых концентрациях, например, для тонкой очистки от органических сернистых соединений, паров ртути, дезодорации газов. Большое промышленное значение имеет также адсорбция и из газов

паров органических растворителей на активированном угле, обладающем высокой избирательностью по отношению к органическим соединениям. Этот процесс широко применяется для извлечения из отходящих газов и рекуперации органических растворителей.

Недостатки адсорбционных способов газоочистки заключаются прежде всего в периодичности процесса, низкой эффективности реакторов периодического действия, а также в высокой стоимости регенерации адсорбентов. Непрерывный способ адсорбционной очистки газов устраняет эти недостатки, но для него требуются высокопорочные сорбенты, которые для большинства процессов еще не разработаны.

Каталитическая очистка газов основана на каталитических реакциях, в результате которых находящиеся в газе вредные примеси превращаются в другие соединения. Таким образом, в отличие от рассмотренных приемов каталитические методы заключаются не в извлечении токсичных примесей из газового потока, а в превращении их в соединения, присутствие которых допустимо в атмосфере, или в соединения, сравнительно легко удаляемые из газа. При этом требуются дополнительные стадии очистки — абсорбция жидкостями или твердыми адсорбентами. Для очистки газов применяется почти исключительно гетерогенный катализ на твердых катализаторах (см. ч. I, гл. VI). Наиболее распространен способ каталитического окисления токсичных органических примесей и окиси углерода при низких температурах, т. е. без подогрева очищаемого газа (или воздуха). Каталитическая очистка от вредных окислов и сернистых соединений производится также их гидрированием; так, методом избирательного катализа гидрируют CO до CH_4 и H_2O , окислы азота до N_2 и H_2O и др.

Основное достоинство каталитических приемов — возможность достижения чрезвычайно высокой степени очистки газа — иногда до 99,9%. Предельное остаточное содержание примесей в газе после каталитической очистки определяется в основном условиями равновесия реакций. В промышленных условиях (при 100—500° С) константы равновесия реакций, на которых основана очистка, обычно весьма велики и реакции практически необратимы. Поэтому остаточное содержание токсичных примесей в газе, как правило, мало и не превышает ПДК.

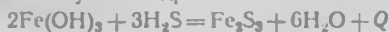
Недостаток каталитической очистки — образование новых веществ, которые иногда необходимо удалить из газа абсорбционными или адсорбционными методами. Это значительно снижает общий экономический эффект очистки. Выбор того или иного метода очистки от токсичных газов и паров производится с учетом конкретных условий производства. Экономичность очистки возрастает при использовании отходов производства в качестве очистных реагентов (абсорбента, адсорбента, катализатора), а также при регенерации ценных веществ из отходящих газов, например рекуперации паров бензина или других растворителей, регенерации ртути и других металлов и т. п. Как правило, концентрации примесей в промышленных выхлопах малы, а объемы очищаемых

газов велики, поэтому для их обработки сооружают сложные и громоздкие очистные установки, которые пока еще недостаточно рентабельны.

Каждый из рассмотренных способов очистки связан с большими затратами. Чем выше заданная степень очистки, определяемая санитарными нормами, тем более громоздка установка. Например, в производстве азотной кислоты для того, чтобы снизить содержание окислов азота от 0,25 до 0,05 об. % водной абсорбцией в башнях с насадкой (при $P = 3,5 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$), т. е. повысить степень абсорбции от 97,5 до 99,5%, необходимо вдвое увеличить объем абсорберов. Допустимая же санитарными нормами концентрация NO в воздухе не должна превышать 0,1 мг/м³ и, следовательно, для ее достижения необходимо применение наиболее эффективных способов удаления окислов азота из отходящих газов, например каталитической очистки. Каталитическое гидрирование окислов азота позволяет достигнуть остаточного их содержания в газе порядка 0,001 об. %, что уже близко к ПДК. Однако применение установок каталитического гидрирования на 10—12% увеличивает себестоимость азотной кислоты. Любой процесс очистки газов выигрывает во всех отношениях, в том числе и в экономичности, при проведении очистки в реакторах непрерывного действия и интенсивного режима, например при абсорбции в пенных газопромывателях, скрубберах Вентури, при адсорбции и катализе в реакторах с движущимся или взвешенным слоем адсорбента или катализатора.

Для сравнения методов очистки и их техникоэкономических показателей рассмотрим извлечение из газов сероводорода. Для очистки от этой токсичной примеси применяются абсорбционный, адсорбционный и каталитический способы. Абсорбционный способ очистки от H₂S растворами этаноламинов или мышьяково-содовым раствором применяют в производстве водорода для синтеза аммиака. Для очистки выхлопных газов от H₂S применяют иногда более дешевые растворы карбонатов щелочных металлов, аммиака, суспензии гидроокиси кальция, гидроокиси железа (III) в содовом растворе (железосодовый раствор) и др. Во всех методах в жидкой фазе протекают реакции, повышающие скорость процесса и степень извлечения H₂S. Отработанные поглотительные растворы необходимо регенерировать во избежание новых источников загрязнения водоемов. Все абсорбционные очистительные установки, состоящие из башен с насадкой, работают при низких температурах 20—30° С и атмосферном или повышенном давлении (до 30 ат). Хемосорбция сопровождается десорбционными стадиями регенерации поглотительных растворов (при нагреве или перегонке в вакууме с выделением более концентрированного сероводорода, идущего на производство серной кислоты). При содово-мышьяковом способе продукты регенерации — сера и тиосульфат натрия. Принципиальная схема мышьяково-содовой очистки газов от сероводорода представлена на рис. 116.

Для сухой сорбции сероводорода из отходящих газов чаще всего применяют очистные массы на основе окислов железа, цинка, меди, марганца. В последние годы для этого начали применять синтетические цеолиты. Поглощение H₂S очистными массами и регенерация адсорбентов — процессы, сопровождающиеся химическими реакциями. Например, при очистке окисножелезной массой активным компонентом поглотителя служит гидроокись железа:



Регенерация очистной массы осуществляется периодически продувкой смесью воздуха и водяного пара:



в присутствии катализатора активированного угля. Активатором этой каталитической реакции служат водяной пар и аммиак, добавляемый к очищаемому газу (около $0,2 \text{ г/м}^3$). Процесс ведут в полочных реакторах вытеснения без теплообменных устройств (см. т. 1, рис. 100). Активность катализатора падает с заполнением поверхностных пор серой, и когда масса ее достигает 70—80% от массы угля, катализатор регенерируют промывкой раствором сульфида аммония. Промывной раствор полисульфида аммония разлагают острым паром с получением жидкой серы. Однако активированный уголь со временем дезактивируется из-за отложения смолистых веществ и его приходится заменять. Температура адсорбции не должна превышать 50°C , так как процесс экзотермичен. Каталитическую очистку от H_2S можно усовершенствовать, проводя окисление непрерывно во взвешенном слое активированного угля с непрерывной его регенерацией. Благодаря высокой скорости отвода тепла из взвешенного слоя начальная концентрация H_2S не лимитирована. Производительность реактора взвешенного слоя в 6—8 раз выше, чем при очистке в неподвижном слое, и соответственно меньше габариты реактора, возможна полная автоматизация процесса. Схема каталитического окисления H_2S во взвешенном слое активированного угля приведена на рис. 117. Некоторые технологические показатели описанных методов очистки газов от H_2S приведены в табл. 22.

Сравнение показывает, что сухие способы — сорбционный и каталитический — обеспечивают более высокую степень очистки от H_2S при меньших расходных коэффициентах.

3. ПРИМЕРНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА ДЛЯ ГАЗООЧИСТКИ

В качестве примера расчета массообменного реактора для очистки газовых выхлопов от вредных примесей ниже рассмотрен принцип расчета пенного газопромывателя, работающего при режиме, близком к полному смешению. Реактор этого типа может служить для очистки газов от аэрозолей, газообразных и парообразных вредных примесей. В последнем случае применяют многополочные пенные аппараты. Расчет любого многополочного аппарата сводится к определению необходимой поверхности массообмена и требуемого числа полок. Эти величины можно рассчитать по известным значениям коэффициента массопередачи k_m или к. п. д. одной полки аппарата η . Значения k_m и η определяются экспериментально для различных систем в зависимости от гидродинамических условий процесса и физико-химических характеристик системы. Некоторые критериальные уравнения, применяемые для определения k_m и η , приведены в ч. 1.

Общий порядок расчета:

1. Производится выбор скорости газа в полном сечении аппарата. При этом следует учитывать допустимый диапазон w_r от 1 до 3 м/с * и возможные отклонения от расчетной скорости газа при колебаниях расхода газа во время эксплуатации аппарата, чтобы не выйти за пределы критических скоростей. Для процессов абсорбции хорошо растворимых газов лучше приближаться к верхнему пределу скорости газа, а для абсорбции плохо растворимых газов — к нижнему.

2. Определение площади и размеров сечения аппарата. Площадь сечения аппарата (в м^2) равна

$$S = V_r / w_r, \quad (\text{X1.2})$$

* В новых типах пенных аппаратов с шаровой насадкой скорость газа может быть доведена до 5 м/с .

где V_r — расход газа, поступающего в абсорбер при рабочих условиях, $\text{м}^3/\text{с}$. Максимальная площадь сечения одного аппарата определяется возможностью равномерного распределения газа. Для однополочных аппаратов с этой точки зрения максимальная площадь сечения обычно 5—7 м^2 .

3. Расчет количества подаваемой на решетку жидкости производится различно в зависимости от условий работы и назначения аппарата. Во всех случаях необходимо составить материальный баланс пенного аппарата.

4. Расчет количества полок производится по известному значению коэффициента массопередачи k_m или к. п. д. η . Определение этих величин приведено в ч. I, гл. II и V. Общая поверхность массопередачи

$$F = G / (\Delta C_{cp} k_m \tau), \quad (XI.3)$$

где ΔC_{cp} — средняя движущая сила массопередачи (см. ч. I, гл. II); G — общее количество вещества, переданное из одной фазы в другую (уловленное в пенном аппарате). Количество полок пенного аппарата n

$$n = F / S, \quad (XI.4)$$

где S — поверхность одной полки. Число полок можно определить (или проверить) по общему к. п. д. аппарата η и к. п. д. одной полки η_n по уравнению

$$n = \frac{\lg(1 - \eta)}{\lg(1 - \eta_n)}. \quad (XI.5)$$

5. Определение интенсивности потока жидкости и высоты сливного порога. Высота слоя пены на решетке пенного реактора зависит от скорости газа, интенсивности потока жидкости и высоты сливного порога. Интенсивность потока жидкости ($\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}$) определяется по формуле

$$i = L / b, \quad (XI.6)$$

где L — расход жидкости, $\text{м}^3/\text{ч}$; b — ширина сливного отверстия, м. Ширина сливного отверстия при круглом сечении аппарата обычно равна длине дуги сегмента с хордой, составляющей около 1/3 диаметра. Определив i и зная ω_r , рассчитывают высоту исходного слоя жидкости h_0 по формуле

$$h_0 = H / (806 \cdot \omega_r^3). \quad (XI.7)$$

Формула (XI.7) применима для системы вода — воздух. Для остальных систем определяют h_0 по эмпирическим уравнениям типа

$$H = a \cdot \omega_r (h_0 + b) + c h_0, \quad (XI.8)$$

где a , b и c — константы, характеризующие физические свойства жидкости. Например

	a	b	c
для воды	0,65	0,015	2,00
для растворов Na_2CO_3 . . .	0,40	0,063	1,80
для растворов H_2SO_4 . . .	0,70	0,012	1,75
для растворов NaOH . . .	0,25	0,100	2,00

Высоту сливного порога h_n (м) определяют по формуле

$$h_n = \frac{H (h_0^{0,8} - h_c^{0,8})}{h_0^{0,8}}, \quad (XI.9)$$

где h_c — высота исходного слоя жидкости над порогом

$$h_0 = (3,15 + 0,005i) \sqrt[3]{i^2}. \quad (XI.10)$$

При определении h_0 и h_n по формулам (XI.7) и (XI.9) задаются величиной высоты пены H .

6. Выбор типа решетки, т. е. диаметра отверстия d_0 и шага между их центрами, m . Сперва из конструктивных соображений выбирают форму отверстий. Ширину

шелей $d_{ш}$ или диаметр крупных отверстий d_o обычно принимают в пределах $d_{ш} = 3-4$ мм, $d_o = 4-6$ мм. Затем, принимая скорость газа в отверстиях решетки в пределах $w_o = 6-13$ м/с, рассчитывают свободное сечение решетки S_o (в процентах) по формуле

$$S_o = (w_r \cdot 100) / (w_o \cdot \varphi), \quad (X1.11)$$

где φ — отношение перфорированной площади решетки к площади сечения аппарата. Обычно при внешних переливных устройствах $\varphi = 0,9-0,95$, так как 5—10% сечения занимают опоры решетки и неперфорированная ее часть у перелива. Далее вычисляют шаг между центрами отверстий решетки m по формуле

$$m = d_o \sqrt{\frac{91}{S_o}} \quad (X1.12)$$

и производят разметку отверстий по равносоставленному треугольнику.

7. Общее гидравлическое сопротивление пенного аппарата (мм вод. ст.) равно

$$\Delta p_{общ} = n (\Delta p_1 + \Delta p_2) + \Delta p_3, \quad (X1.13)$$

где n — число полок пенного аппарата; Δp_1 — сопротивление сухой решетки, мм вод. ст.; Δp_2 — сопротивление слоя пены на решетке, мм вод. ст.; Δp_3 — суммарное сопротивление входа, выхода газа, а также брызгоотбойников; Δp_3 составляет примерно 20 мм вод. ст. Сопротивление решетки толщиной 4—7 мм рассчитывается по формуле

$$\Delta p_1 = 1,45 \frac{\rho_r \cdot w_o^3}{2g}, \quad (X1.14)$$

где ρ_r — плотность газа, кг/м³; w_o — скорость газа в отверстиях решетки; g — ускорение силы тяжести. При увеличении или уменьшении толщины решетки ее сопротивление увеличивается в 1,2—1,7 раза. Сопротивление слоя пены определяют по эмпирической формуле

$$\Delta p_2 = 0,85 h_3 \cdot \rho_{ж} + 15, \quad (X1.15)$$

где $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³.

4. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

Промышленные сточные воды можно классифицировать по их происхождению, т. е. по отраслям промышленности, сбрасывающих их в водоемы, а также по составу. В табл. 23 указаны отрасли промышленности, в стоках которых содержится наибольшее количество опасных токсичных примесей. Допустимые санитарными нормами концентрации токсичных веществ в сточных водах (ПДК) составляют (мг/дм³): неорганические кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) около 30; фенол 0,002; смолы 20—50; меркаптаны 2—5; сероводород 1—3; ртуть 0,005; нафеновые кислоты 0,3 и т. д. Однако и в таких малых количествах, которые допускают санитарные нормы, токсичные вещества небезопасны для живой природы.

Влияние сточных вод на водоемы определяется составом и физико-химическими свойствами примесей. По этому признаку сточные воды можно разделить на две группы: а) содержащие неорганические примеси, в том числе примеси, обладающие специфическими токсическими свойствами; б) содержащие органические примеси, в том числе токсичные. К первой группе относятся сточные воды

Основные токсичные примеси в промышленных сточных водах

Происхождение сточных вод	Основные примеси
Нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность	Нефть, нефтепродукты, наftenовые кислоты, меркаптаны, фенолы, сероводород
Коксохимическая промышленность	Фенолы, пиридиновые основания, смолы, углеводороды, жирные кислоты, аммиак
Целлюлозно-бумажная	Лигносультфоновые кислоты, меркаптаны, сульфиты, спирты, альдегиды, кетоны, органические взвеси
Анилино-красочная	Неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4), нитросоединения, амины, фенолы, красители
Производство синтетического каучука	Спирты, углеводороды, альдегиды, кетоны
Хлорная промышленность	Хлор, хлориды, ртуть

содовых, сернокислотных, азотнотуковых, металлургических заводов, обогатительных фабрик и др. Основные примеси сточных вод: кислоты, щелочи, соли, сернистые соединения, ионы тяжелых металлов и т. д. Влияние этих примесей на водоемы заключается в увеличении содержания солей, изменении свойств воды — ее прозрачности, цвета, запаха, вкуса, рН, жесткости; в отравлении живых организмов, отложении на дне нерастворимых осадков, т. е. в засорении водоемов.

Сточные воды второй группы сбрасывают заводы нефтехимической, коксохимической, целлюлозно-бумажной промышленности, органического синтеза и многие другие. Загрязняющие вещества этих стоков особо вредны для живой природы. Их вредное влияние на водоемы и районы, граничащие с водоемами, весьма разнообразно. Для большинства этих органических примесей характерны окислительные процессы, на которые расходуется растворенный в воде кислород. Это приводит к дефициту кислорода, необходимого для существования живых организмов в водоемах. Поэтому в практике водоочистки в качестве главного показателя эффективности очистки принят показатель, характеризующий содержание в сточных водах органических веществ, способных к разложению и окислению, — биохимическое потребление кислорода БПК. Под БПК понимают количество кислорода в мг/л (или в г/м³), которое поглощают из воды нестойкие органические примеси в определенный отрезок времени. В зависимости от времени, за которое определяют БПК, различают, например, БПК₁ (однодневное), БПК₅ (пятидневное) и, наконец, БПК₂₀ = БПК_∞ (полное). Обычно рассчитывают потребление кислорода на 5 суток (БПК₅) и принимают, что распад органического вещества в водоеме полностью закончился, когда БПК₅ снижается до 2 мг/л, т. е. достигает величины, харак-

теризующей чистую природную воду. Поступление органических примесей нарушает состав воды и нормальный режим водоема, приводит к «цветению» воды, а иногда к массовой гибели водорослей и загрязнению водоема. Наиболее опасны для всего живого ядовитые органические вещества: фенолы, смолы, меркаптаны, сероводород и др. Их попадание в водоемы ведет к отравлению воды, непригодности ее для питья, хозяйственно-бытовых нужд населения и водопоя скота.

Загрязнение водоемов наносит большой материальный ущерб многим отраслям народного хозяйства и угрожает дефицитом чистой питьевой воды. Недостаток питьевой воды начал ощущаться также из-за огромного потребления пресной воды промышленностью. Наиболее радикальный путь охраны водоемов от истощения и загрязнения — это резкое уменьшение объема промышленных сточных вод вплоть до полной их ликвидации на основе циклических процессов. Максимально экономное расходование воды в производстве позволит сократить объем сточных вод; полная их ликвидация и минимальное потребление свежей воды возможно лишь созданием бессточных процессов, работающих по замкнутому циклу. Опыт проектирования такого рода производств показал, что помимо всех остальных преимуществ замкнутого цикла водоснабжения еще и много экономичнее открытой схемы со сбросом и очисткой сточных вод.

В настоящее время в промышленности стали широко применять оборотное и многократное использование сточных вод по ряду схем: а) возвращение сточных вод после очистки в тот же процесс; б) использование сточных вод после завершения одной стадии — в последующей стадии производства; в) использование сточных вод после их очистки для разных технологических процессов и других нужд. Возможны и другие направления уменьшения объема или исключения сброса сточных вод — их полное испарение, спуск особо загрязненных стоков в геологически изолированные пласты, регулирование сброса стоков при помощи специальных емкостей — накопителей, играющих одновременно роль очистного сооружения и др. Вторым путем охраны водоемов является разработка надежных методов очистки сточных вод. В СССР уделяется большое внимание сооружению очистных устройств и разработке новых методов очистки промышленных стоков. Применяемые в промышленности методы очистки сточных вод определяются объемами стоков: количеством, дисперсностью и составом примесей. Ввиду многочисленности примесей и их сложного состава, как правило, методы очистки применяются комплексно.

Существующие способы очистки сточных вод по их основному принципу можно разделить на следующие группы: 1) механические; 2) физико-химические; 3) химические; 4) биохимические и 5) термические.

Механические методы включают отстаивание, фильтрацию и осветление сточных вод. Этот наиболее доступный метод служит для удаления крупнодисперсных взвесей и обычно приме-

няется в качестве первой стадии в общей технологической схеме очистки. Для этих операций применяют типовое оборудование механической очистки жидкостей: отстойники, сита, фильтры и др.

К физико-химическим способам очистки сточных вод следует отнести флотацию мелкодисперсных взвесей, их коагуляцию при помощи коагулянтов и флокулянтов, адсорбцию растворенных примесей (на активированном угле, золе, шлаках), экстракцию их растворителями, отгонку с водяным паром, ионообмен и т. п. Флотацию тонких взвесей и их коагуляцию чаще относят к механической очистке, хотя они основаны на физико-химических процессах (см. ч. I, гл. VII). Эти операции, а также фильтрацию производят непосредственно после удаления крупных взвесей приемами грубой механической очистки.

Физико-химические методы требуют дорогих реагентов и сравнительно сложной аппаратуры. Их целесообразно применять главным образом для очистки многокомпонентных сточных вод от небольших количеств токсичных веществ. Так, адсорбцию на активированном угле или ионообмен применяют для извлечения меди, цинка, никеля, свинца из сточных вод цветной металлургии. Для этого применяют ионообмен в катионитовом фильтре (см. ч. I, рис. 131). Фенолы извлекают из сточных вод экстракцией минеральными маслами, бензолом, четыреххлористым углеродом, а также отгонкой водяным паром с последующим пропусканием паров через раствор NaOH для регенерации ценного вещества в виде фенолятов натрия.

Химические методы основаны на образовании нетоксичных продуктов в результате обработки сточных вод химическими реагентами и протекания различных реакций нейтрализации, конденсации, окисления, восстановления. Этот метод связан с большими расходными коэффициентами по реагентам и ведет к образованию новых соединений, которые хотя и не токсичны, но в свою очередь засоряют водоемы. В этой группе следует выделить хлорирование — обработку сточных вод хлором или его кислородными соединениями. Этот прием часто применяется для дезинфекции сточных вод, их дезодорации, уничтожения грибов и других вредных организмов, обезвреживания цианистых соединений и пр.

Наиболее перспективными и надежными способами очистки промышленных стоков служат биохимическая и термическая очистка.

Биохимическая очистка применяется в основном для сточных вод, содержащих органические примеси, как самостоятельный процесс и в комплексе с другими методами. Сущность биохимической очистки состоит в разрушении органических и некоторых неорганических загрязнений с помощью особых культур — микроорганизмов. В результате окислительных биохимических реакций органические соединения (а также неорганические сульфиды и соли аммония) превращаются в безвредные продукты окисления: воду, двуокись углерода, нитрат- и сульфат-ионы и др. С помощью бактерий можно достаточно полно окислить большинство органических примесей при небольшой их концентрации в

промышленных стоках. Предельно допустимая концентрация веществ, поступающих на биохимическую очистку (г/м³): органических кислот (масляная, акриловая) 100—500; спиртов и эфиров 300—500, ионов металлов (Zn, Ni, Cr) 1—10; фенола 1000. Недостаток биохимической очистки — малая скорость окислительных процессов, в результате чего для их завершения необходимы большие объемы аппаратуры.

Существуют два приема биохимической очистки: при доступе кислорода (аэробный) и в отсутствие кислорода (анаэробный). Наиболее универсален и широко распространен аэробный метод, обеспечивающий более высокую скорость процессов и позволяющий достигнуть максимальной деструкции и обезвреживания примесей.

Анаэробный метод применяется как первая ступень биохимической очистки сточных вод с высокой концентрацией органических веществ. Уменьшение их концентрации в 10—20 раз на первой ступени создает благоприятные условия для последующей аэробной очистки.

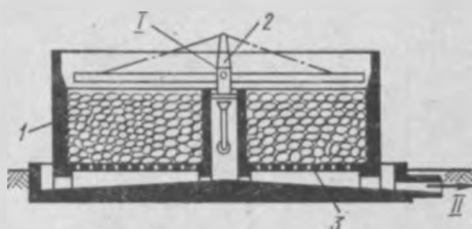


Рис. 118. Схема биологического фильтра с вращающимся разбрызгивателем:

1 — насадка; 2 — вращающийся разбрызгиватель; 3 — дырчатое днище; I — поступление сточных вод на очистку; II — выпуск очищенного стока

Биохимическую очистку производственных (а также бытовых) сточных вод производят на полях фильтрации (специально подготовленные земельные участки), в биологических прудах (каскады искусственных водоемов), биофильтрах и аэротенках. Наиболее распространены и перспективны биофильтры и аэротенки. Биофильтры (рис. 118) — железобетонные резервуары с дырчатым днищем, заполненные насадкой и заселенные микроорганизмами, которые образуют на поверхности насадки так называемую биологическую пленку. Сточные воды подаются в аппарат через распределительное устройство (например, вращающийся ороситель), обеспечивающее равномерное орошение насадки, фильтруются через насадку, контактируя с биопленкой на ее поверхности. Воздух или подается под дырчатое днище вентилятором, или используется естественная аэрация, более экономичная. Принудительная подача воздуха применяется при высоте насадки более 2 м или при необходимости десорбции больших количеств CO_2 . В качестве насадки применяются пористые и прочные материалы: шлаки, щебень, галька, кокс, керамзит, блоки из пластмасс. Биофильтры имеют круглое сечение, диаметр их составляет от 6 до 30 м и соответственно производительность от 1000 до 40 000 м³/сут очищаемых стоков. Эффективность действия биофильтра зависит от его нагрузки по БПК*,

* Нагрузка по БПК выражается в г/м³ на 1 м³ биофильтра.

высоты насадки, ее гранулометрического состава, равномерности распределения сточных вод и воздуха в слое насадки и т. п. Обычно остаточный БПК после биофильтров составляет 10—25 г м³ (при БПК перед очисткой 150—1500 г м³). На рис. 119 приведена схема установки биофильтра с различными направлениями рециркуляции сточной воды. Рециркуляция необходима для более интенсивного вымывания отработанной пленки (продуктов разложения) с поверхности насадки фильтра.

Наиболее удобными в эксплуатации, сравнительно легко управляемыми сооружениями биохимической очистки служат аэротенки. Аэрационные бассейны — железобетонные резервуары (длина 30—100 м, ширина 3—10 м, высота 3—5 м), в которые непрерывно подается и равномерно распределяется воздух. Для диспергирования воздуха служат различные устройства — перфорированные (фильтростыны) пластины, дырчатые трубки, форсунки, аэраторы со съемными диффузорами из пористого пластика и др. Перемешивание фаз достигается иногда механическими способами при помощи мешалок, а также различным направлением движения и разными местами ввода потоков жидкости. Источником биохимического окисления в аэротенке служит «активный ил», т. е. скопление аэробных

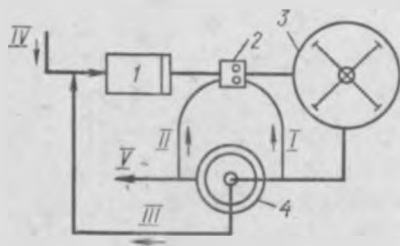


Рис. 119. Схема установки биологического фильтра с циркуляцией сточных вод:

1 — первичный отстойник; 2 — насосы;
3 — биофильтр; 4 — вторичный отстойник.
I, II, III — рециркуляция сточных вод;
IV — сточные воды на очистку; V — сточные воды после очистки

бактерий в виде хлопьев, образующихся при смешении культуры бактерий с очищаемой сточной водой. Активный ил сохраняется в аппарате во взвешенном состоянии. Интенсивная продувка сточных вод воздухом создает благоприятные условия для развития большого количества бактерий, образующих хлопья ила, которые адсорбируют растворенные и коллоидные примеси и разлагают их. Установки биохимической очистки обычно состоят из ряда соединенных между собой аэротенков, а также из смесителей, отстойников и других аппаратов, обеспечивающих процессы очистки, циркуляции реагентов и регенерации активного ила.

Современная схема двухступенчатой биохимической очистки сточных вод в аэротенках показана на рис. 120. Такого рода установки имеют производительность по сточной воде десятки — сотни м³/сут и обеспечивают высокую степень очистки по БПК. Так, при двухступенчатой очистке в аэротенках стоков производства синтетических спиртов БПК снижается от 800 до 15 г м³, производства фенола и ацетона — от 1100 до 10 г м³, синтетического каучука — от 430 до 20 г м³, нефтеперерабатывающих заводов — от 800 до 20 г м³.

Сущность термического способа обезвреживания сточных вод заключается в полном окислении при высокой

температуре (сжигании) токсичных примесей с получением нетоксичных газообразных продуктов горения и твердого остатка. При

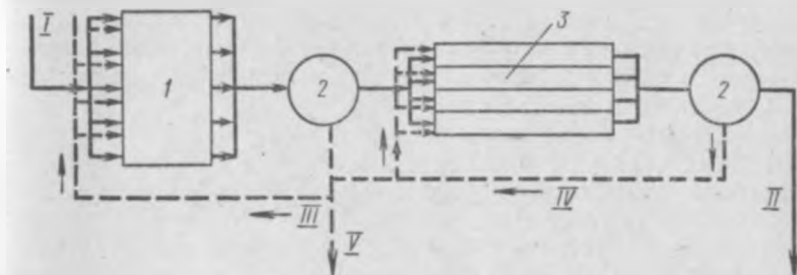


Рис. 120. Схема двухступенчатой установки очистки сточных вод в аэротенках:

1 — аэротенк-смеситель; 2 — отстойник; 3 — аэротенки-реакторы. I — сточные воды на очистку; II — очищенные сточные воды; III — активный ил I ступени; IV — активный ил II ступени; V — избыточный активный ил

этом необходимо испарять огромные количества воды, что связано с большими расходными коэффициентами по топливу, пару, электро-

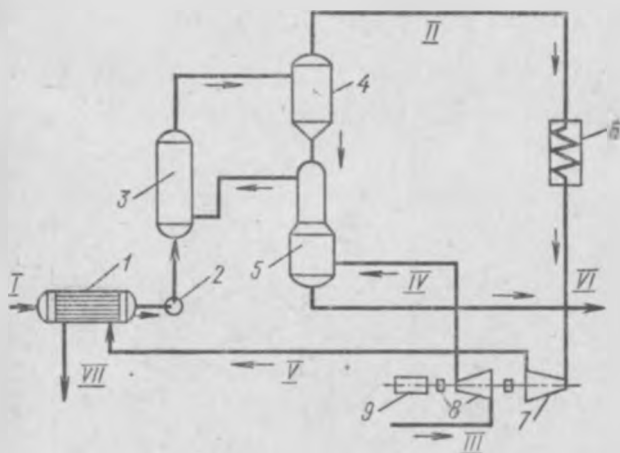


Рис. 121. Схема установки для мокрого сжигания сульфитных щелоков:

1 — теплообменник; 2 — насос; 3 — реактор мокрого сжигания; 4 — сепаратор; 5 — сгуститель; 6 — перегреватель; 7 — турбина; 8 — компрессор; 9 — генератор. I — сульфитные щелоки; II — парогазовая смесь; III — воздух; IV — сжатый воздух; V — отходящий газ; VI — конденсат; VII — конденсат

энергии и с большими объемами аппаратов. Достоинство метода — в его универсальности, т. е. в полном обезвреживании любых промышленных стоков. Особенно целесообразно применение термического метода для стоков, содержащих значительные количества

малолетучих органических веществ, например отработанных сульфитных щелоков целлюлозного производства, содержащих 6—8% органических веществ. В такого рода установках сточная вода служит «топливом», при сжигании которого достигается известный экономический эффект, например выработка вторичного пара. Установка для мокрого сжигания стоков включает типовую аппаратуру — топки различных типов, автоклавы, теплообменники, сепараторы, циклоны и др.

На рис. 121 показана принципиальная схема мокрого сжигания отработанных сульфитных щелоков производства целлюлозы. Горячий отработанный щелок подогревается до 150° в теплообменнике теплом отходящих газов и нагнетается в реактор типа автоклава. При 270—300° и 10⁷ Н/м² в реакторе происходит полное окисление органических веществ щелока до воды и СО₂. Газожижкостная смесь разделяется в сепараторе. Сточная вода, не содержащая органических примесей, пройдя теплообменники (на схеме не показаны), сбрасывается или используется. Парогазовая смесь высокого давления, пройдя перегреватели, дает энергию турбинам, компрессорам и другим машинам целлюлозного производства, причем используется также и отработанный (мятый) пар. В настоящее время чаще всего сульфитные щелока перерабатывают на спирты и другие продукты, а стоки направляют на биохимическое окисление. В табл. 24 приведено сравнение методов очистки сточных вод.

Таблица 24

Эффективность различных методов очистки сточных вод

Метод очистки	Степень очистки, %			Стоимость эксплуатации очистного сооружения для очистки 1 м ³ воды, коп.
	от взвешей	от растворенных веществ	по БПК	
Механический	60—80	—	30—40	—
Физико-химический:				
коагуляция и флотация . . .	80—85	—	40—50	—
ионообменная адсорбция . .	90	—	50—75	20—25
отгонка с водяным паром . .	—	90—93*	—	—
Биохимический:				
в биофильтрах	90	—	80—90	4—6
в аэротенках	90	—	90—97	4—6

* При очистке от фенолов.

Сравнение показывает явное преимущество биохимических методов, особенно в качестве завершающей ступени очистки сточных вод. В табл. 24 не включен термический метод, позволяющий полностью ликвидировать стоки. Этот способ пока недостаточно экономичен, особенно при больших объемах сточных вод. Кроме того, его применение лимитируется составом сточных вод.

5. ПРИМЕРНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА-АЭРОТЕНКА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Прежде чем определить размеры аэротенка, период аэрации и расход сжатого воздуха, требуется знать заданную степень очистки сточных вод, выбрать метод очистки и тип очистных сооружений. Для определения необходимого объема аэротенка нужно располагать данными о скоростях биохимических процессов, а также о скоростях тепло- и массопередачи. Последовательность расчета аэротенка может быть представлена в следующем виде:

1) определение расчетных параметров очистной станции: расхода сточных вод, концентрации загрязнений, равномерности поступления по времени; 2) определение необходимой степени очистки сточных вод; 3) выбор метода очистки и типа очистных сооружений; 4) определение основных размеров аэротенка и других аппаратов в зависимости от заданных условий.

Основные расчетные параметры очистной станции обычно задаются, т. е. расход производственных сточных вод, содержание в них различных примесей, равномерность поступления стоков, как правило, известны. Затем производится определение необходимой степени очистки сточных вод. Эта величина определяется в соответствии с санитарными требованиями к условиям спуска сточных вод в водоемы.

В общем виде соотношение между необходимой степенью очистки и санитарными требованиями выражается формулой

$$C_{ст}L_{ст} + C_{ф} \cdot a \leq (aL + L_{ст}) \cdot C_{пр. доп.} \quad (XI.16)$$

где $C_{ст}$ — концентрация загрязнения сточных вод, при которой они могут быть спущены в водоем без нарушения санитарных требований, г/м; $C_{ф}$ — концентрация этого же вида загрязнения в воде водоема выше места выпуска стока, г/м³; $C_{пр. доп.}$ — предельно допустимая концентрация загрязнений в воде водоема, г/м³; L — расход воды в водоеме в маловодный месяц, м³/с; $L_{ст}$ — расчетный расход сточных вод, м³/с; a — коэффициент смешения, который определяет часть расхода воды L , смешивающуюся со сточными водами. Коэффициент смешения определяют по формуле

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha \sqrt[3]{l}}}{1 + e^{-\alpha \sqrt[3]{l}}} \quad (XI.17)$$

где l — расстояние от спуска стоков до расчетного створа по фарватеру, м; α — коэффициент, учитывающий гидравлические факторы смешения;

$$\alpha = \xi \sqrt[3]{\frac{D_T}{L_{ст}}} \quad (XI.18)$$

ξ — коэффициент извилистости, равный отношению расстояния от места выпуска сточных вод до расчетного створа по фарватеру (l) к расстоянию от места выпуска сточных вод до расчетного створа по прямой ($l_{пр}$); $\xi = 1$ для берегового выпуска и $\xi = 1,5$ для выпуска в фарватер реки; D_T — коэффициент турбулентной диффузии для равнинных рек;

$$D_T = \frac{w_{ср} H_{ср}}{200} \quad (XI.19)$$

$w_{ср}$ — средняя скорость течения на расчетном участке реки, м/с; $H_{ср}$ — средняя глубина реки, м.

Далее определяют кратность разбавления n перед пунктом водопользования

$$n = \frac{aL + L_{\text{ст}}}{L_{\text{ст}}} \quad (\text{XI.20})$$

Необходимая степень очистки x может быть определена по следующим показателям: а) по взвешенным веществам, б) по полному БПК сточных вод и воды водоема (БПК_п), в) по растворенному в воде водоема кислороду, г) по общесанитарному показателю, д) по температуре водоема и е) по рН водоема.

Предельно допустимое санитарными нормами содержание взвешенных веществ в сточных водах, спускаемых в водоем, m определяется по формуле

$$m = C_d \left(\frac{aL}{L_{\text{ст}}} + 1 \right) + C_{\text{н}}, \quad (\text{XI.21})$$

где C_d — допустимое содержание взвешенных веществ в водоеме после спуска сточных вод, г/м³; $C_{\text{н}}$ — начальное содержание взвешенных веществ в воде водоема до спуска сточных вод, г/м³. Степень очистки по взвешенным веществам составляет

$$x = \frac{C_{\text{н}} - m}{C_{\text{н}}} \cdot 100, \quad (\text{XI.22})$$

где $C_{\text{н}}$ — концентрация взвешенных веществ до очистки после спуска сточных вод, г/м³.

Концентрация загрязнений в сточных водах по БПК характеризуется уравнением

$$C_{\text{ст}} = \frac{aL}{L_{\text{ст}} \cdot 10^{-k_{\text{ст}} \tau}} (C_{\text{пр. доп}} - C_p' \cdot 10^{-k_p \tau}) + \frac{C_{\text{пр. доп}}}{10^{-k_p \tau}}, \quad (\text{XI.23})$$

где $C_{\text{ст}}'$ — БПК_п очищенной сточной воды, г/м³; C_p' — БПК речной воды до места выпуска сточных вод, г/м³; $k_{\text{ст}}$, k_p — константы скорости потребления кислорода сточной и речной водой (определяются экспериментально); τ — продолжительность перемещения воды от места выпуска сточных вод до расчетного створа, сут; $C_{\text{пр. доп}}$ — предельно допустимая БПК_п смеси речной и сточной воды, г/м³. Обычно $C_{\text{ст}}' = C_p' = C_1$ и биохимическая потребность в кислороде смеси речной и сточной воды составляет

$$C_t = C_a' \cdot 10^{-C_t \tau}. \quad (\text{XI.24})$$

где C_t — допустимая БПК_п, г/м³; C_a' — БПК_п смеси речной и сточной воды в месте выпуска сточных вод, г/м³. Температурная зависимость константы скорости потребления кислорода определяется уравнением $k_T = k_{(20^\circ)} \cdot 1,047^{(T-20)}$. Допустимая величина БПК_п сточных вод, спускаемых в водоем определяется по формуле

$$C_{\text{ст}} = \frac{aL}{L_{\text{ст}}} (C_a - C_p) + C_a. \quad (\text{XI.25})$$

Требуемая степень очистки составляет

$$x = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{ст}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100, \quad (\text{XI.26})$$

где $C_{\text{н}}$ — БПК_п сточных вод до очистки, г/м³.

Расчет по кислородному режиму производится без учета естественного перемешивания в водоеме (реаэрация). Количество растворенного кислорода в речной воде должно быть не ниже 4 г/м³ (для водоемов рыбохозяйственного значения I вида пользования не ниже 6 г/м³). При этом условии БПК_п спускаемых сточных вод (очищенных) определяется по формуле

$$C_{\text{ст}} = \frac{aL}{L_{\text{ст}}} (C_{\text{O}_2} - 0,4C_p' - 4) - \frac{4}{0,4}, \quad (\text{XI.27})$$

где C_{O_2} — содержание растворенного кислорода в речной воде до места спуска сточных вод, г/м³; 0,4 — коэффициент для пересчета БПК_п в БПК_з; 4 — наименьшая допустимая по санитарным нормам концентрация кислорода в воде водоема, г/м³. Далее определяют необходимую степень очистки по формуле (XI.26).

Возможную концентрацию вредного вещества $C_{ст}$ в сточных водах, спускаемых в водоем, можно определить по уравнению

$$C_{ст} = \frac{aL}{L_{сч}} (C_{пр. доп} - C_{ф}) + C_{пр. доп} \quad (XI.28)$$

где $C_{пр. доп}$ — предельно допустимая концентрация загрязнения в воде водоема, г/м³; $C_{ф}$ — фактическая концентрация этого же загрязнения в воде водоема, г/м³. Необходимая степень очистки определяется по уравнению типа (XI.26).

Максимально допустимая концентрация кислот и щелочей в сточных водах, спускаемых в водоем, определяется по уравнениям:

$$K = a (L/L_{ст}) V_{к}, \quad (XI.29)$$

$$\text{Щ} = a (L/L_{ст}) V_{щ}, \quad (XI.30)$$

где $V_{к}$ и $V_{щ}$ — допустимые количества кислоты и щелочи, поступающие в водоем, в пересчете на 1 н. щелочь и кислоту, мм;

$$V_{к} = 0,5 \cdot C_{щ} - 0,01 \cdot C_{CO_2}, \quad (XI.31)$$

$$V_{щ} = 0,02 \cdot C_{CO_2} - 0,01 \cdot C_{щ}, \quad (XI.32)$$

где $C_{щ}$ — щелочность речной воды в пересчете на 1 н. кислоту, мл; C_{CO_2} — концентрация двуокиси углерода в речной воде, мл;

$$\lg C_{CO_2} = 8,16 - pH + \lg C_{щ}. \quad (XI.33)$$

Затем следует проверить необходимость очистки сточных вод в отношении окраски, запаха и привкуса. Зная необходимую степень очистки сточных вод, выбирают метод биохимической очистки. Расчет всех сооружений станции аэрации производится по общим принципам и сводится к технологическим и гидравлическим расчетам. В качестве примера рассмотрим расчет аэротенка на полную очистку, после которой вода может быть спущена в водоем. Количество воздуха $V_{уа}$ на 1 м³ очищаемой сточной жидкости определяется по формуле

$$V_{уа} = \frac{2 \cdot C_n}{\alpha h}, \quad (XI.34)$$

где α — коэффициент использования воздуха; принимается равным 12 г/м⁴ для пористых фильтровальных пластин и 6 г/м⁴ для дырчатых труб; h — рабочая глубина аэротенка, м; C_n — БПК_п сточных вод до очистки, г/м³.

Продолжительность аэрации в часах в аэротенке вычисляется по формуле

$$\tau = \frac{2 \cdot C_n}{\alpha I}, \quad (XI.35)$$

где I — интенсивность аэрации, м³/м²·ч; обычно принимают $I = 4,4$ м³/м²·ч. Продолжительность аэрации в аэротенках можно также определить по санитарным нормам. Объем воздуха, необходимый для подачи в аэротенки V м³/ч, составляет

$$V = V_{уа} L_{ст}. \quad (XI.36)$$

Площадь сечения аэротенка F (м²) и длину коридоров (секций аэротенка), l (м) определяют по уравнению

$$F = V/I. \quad (XI.37)$$

Объем аэротенка $V_{аэр}$ м³ определяют по формуле

$$V_{аэр} = Fh, \quad (XI.38)$$

а длину коридоров по формуле $l = F/b$, где b — ширина коридоров, составляющая от h до $2h$ м. Расход циркулирующего активного ила $m_{и}$ принимают 30—70%

от среднего расхода сточной жидкости или определяют по формуле

$$\eta_{\text{ж}} = \frac{C_{\text{см}} - C_{\text{ж}}}{C_{\text{н}} - C_{\text{см}}} \cdot 100, \quad (\text{XI.39})$$

где $C_{\text{см}}$ — концентрация активного ила в иловой смеси, поступающей во вторичный отстойник (см. рис. 119) $C_{\text{см}} = 2000\text{--}3000$ мг/л; $C_{\text{ж}}$ — концентрация взвешенных веществ в жидкости, поступающей в аэротенк, мг/л; $C_{\text{н}}$ — концентрация возвратного ила, составляющая $5000\text{--}6000$ мг/л. Расход ила $L_{\text{н}}$ (м³/с) равен

$$L_{\text{н}} = \frac{\eta_{\text{ж}}}{100} \cdot L_{\text{ст}}. \quad (\text{XI.40})$$

Прирост или избыток активного ила следует регулярно сбрасывать.

Краткое рассмотрение вопросов газоочистки и очистки сточных вод позволяет прийти к выводу, что существующие методы очистки промышленных выбросов связаны с значительными капитальными и эксплуатационными затратами, большими объемами и габаритами сооружений, сложностью и многоступенчатостью очистных систем. Кроме того, существующие очистные установки, как правило, не обеспечивают требуемое санитарными нормами остаточное содержание токсичных примесей в газовых выхлопах и стоках. В особенности это относится к очистке сточных вод, сооружения которой обычно не справляются с задачей защиты водоемов от токсичных веществ.

Защита и охрана атмосферы и водоемов в дальнейшем будет осуществляться резким уменьшением, а в перспективе полным исключением промышленных выбросов, т. е. созданием малоотходных или безотходных производств. Такой путь требует создания новой технологии, перехода от способов производства, дающих выбросы, к способам, полностью их ликвидирующим. Опыт проектирования безотходных производств показал, что таким путем не только решается вопрос защиты биосферы, но и достигается огромный экономический эффект.

Генеральное направление превращения химических производств в безотходные и безвредные — это применение циклических технологических схем отдельных процессов и работы всего производства в целом по замкнутому циклу. Другое направление, осуществляемое одновременно с первым, — полное комплексное использование всех компонентов сырья и комбинирование предприятий. В промышленности постепенно осуществляется переход к безотходным процессам. Примером может служить увеличение в СССР доли кальцинированной соды, получаемой комплексной переработкой нефелинов без отходов и выбросов, взамен аммиачного способа, дающего большие количества вредных стоков. Значительное сокращение промышленных выбросов может быть достигнуто совершенствованием технологии, применением оптимальных параметров режима, отвечающих максимальному выходу целевых продуктов. Одновременно с созданием безвредных, безотходных производств должна прогрессировать система газоочистки и очистки сточных вод и необходимо совершенствовать методы очистки промышленных выбросов.

К главам I—VI

- Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М.—Л., «Химия», 1971.
 Андреев Ф. А. и др. Технология связанного азота. М.—Л., «Химия», 1974.
 Алабышев А. Ф. и др. Прикладная электрохимия. М.—Л., «Химия», 1974.
 Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М.—Л., «Химия», 1970.
 Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.—Л., Госхимиздат, 1974.
 Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1971.
 Будников П. П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. Стройиздат, 1972.
 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. «Металлургия», 1973.
 Воскобойников В. Г. и др. Общая металлургия. «Металлургия», 1973.
 Кайнарский Н. С., Дегтярева Э. В. Основные огнеупоры. Стройиздат, 1974.
 Позин М. Е. Технология минеральных солей. М.—Л., «Химия», 1970.
 Справочник азотчика, т. I и II. М.—Л., «Химия», 1967—1969.
 Справочник сернокислотчика. М.—Л., «Химия», 1971.

К главам VII—XI

- Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. «Лесная промышленность», 1973.
 Гуревич И. Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. М.—Л., «Химия», 1972.
 Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлива. М.—Л., «Химия», 1973.
 Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.—Л., «Химия», 1967.
 Кирпичников П. А. и др. Химия и технология синтетических каучуков. М.—Л., «Химия», 1970.
 Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газа. «Недра», 1968.
 Кошелев Ф. Ф. и др. Общая технология резины. М., «Химия», 1968.
 Лебедев Н. Н. и др. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975.
 Лукиных Н. А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. Стройиздат, 1972.
 Очистка производственных сточных вод. Под ред. Ю. И. Турского и И. В. Филимонова. М.—Л., «Химия», 1967.
 Пакашвер А. Б. Физико-химические основы технологии химических волокон. М., «Химия», 1971.
 Рогозин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., «Химия», 1974.
 Русанов А. А., Урбах И. И., Анастасиади А. П. Очистка дымовых газов в промышленной энергетике. М., «Энергия», 1969.
 Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е, М., «Химия», 1974.
 Справочник резинщика. М., «Химия», 1971.
 Технология пластических масс. М., «Химия», 1972.
 Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1973.
 Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968.
 Юркевич Я., Росиньский С. Углехимия. М., «Химия», 1973.
 Яковлев С. В., Калищун В. И. Механическая очистка сточных вод. Стройиздат, 1972.
 Ясиновский А. А. Оборудование термического обезвреживания промышленных стоков. «Машиностроение», 1972.

Предисловие	5
Глава I. Производство серной кислоты	7
1. Свойства, применение и способы получения (7). 2. Производство диоксида серы (11). 3. Контактный способ производства серной кислоты (20).	
Глава II. Синтез аммиака	32
1. Связанный азот и его значение. Методы фиксации атмосферного азота (32). 2. Получение азота и кислорода разделением воздуха (33). 3. Производство водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака (34). 4. Синтез аммиака (40).	
Глава III. Производство азотной кислоты	53
1. Общие сведения (53). 2. Физико-химические основы производства (54). 3. Производство разбавленной азотной кислоты (59). 4. Получение концентрированной азотной кислоты (64).	
Глава IV. Производство минеральных солей и удобрений	69
1. Виды и применение минеральных солей (69). 2. Способы получения минеральных солей и типовые процессы производства солей (70). 3. Классификация минеральных удобрений (73). 4. Фосфорные удобрения (74). 5. Азотные удобрения (81). 6. Сода (87).	
Глава V. Технология силикатов	98
1. Виды и применение изделий силикатной промышленности (98). 2. Типовые процессы технологии силикатов (102). 3. Производство портландцемента (111).	
Глава VI. Металлургия	115
1. Введение (115). 2. Чугун и сталь (119). 3. Производство меди (123).	
Глава VII. Электрохимические производства	129
1. Электрохимические процессы (129). 2. Электролиз водных растворов. Производство хлора и едкого натра (131). 3. Производство соляной кислоты (139). 4. Электролиз расплавов, производство алюминия (142).	
Глава VIII. Химическая переработка топлива	145
1. Общие вопросы (145). 2. Коксование каменных углей (149). 3. Краткие сведения о полукоксовании угля и сланцев и о сухой перегонке дерева (158). 4. Переработка жидких топлив (нефти и нефтепродуктов) (159). 5. Газообразные топлива (178).	
Глава IX. Органический синтез	181
1. Сырье промышленности органического синтеза (181). 2. Процессы органического синтеза (183). 3. Синтез метилового спирта (185). 4. Производство этилового спирта (190). 5. Производство 1,3-бутадиена (дивинила) (195). 6. Производство ацетилена и его переработка (200).	
Глава X. Высокомолекулярные соединения	207
1. Высокомолекулярные соединения в народном хозяйстве (207). 2. Свойства, классификация и методы получения высокомолекулярных соединений (207). 3. Производство целлюлозы и ее применение (224). 4. Производство химических волокон (231). 5. Производство пластических масс (238). 6. Производство каучука и резины (247).	

Глава XI. Очистка промышленных выбросов 254

1. Охрана природы и необходимость очистки промышленных выбросов (254). 2. Очистка газообразных промышленных выбросов от вредных примесей (257) 3. Примерный расчет реактора для газоочистки (271). 4. Сточные воды промышленных предприятий и методы их очистки (273). 5. Примерный расчет реактора-аэротенка для очистки сточных вод (281).

Литература 285

Иван Петрович Мухленов, Дмитрий Афанасьевич Кузнецов, Анатолий Яковлевич Авербух, Анатолий Гаврилович Амелин, Евгения Семеновна Тумаркина, Изабелла Эммануиловна Фуржер

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ч. II

Важнейшие химические производства

И.Б. № 646

Редактор *Т. П. Федорова*. Технический редактор *Н. Н. Баранова*.
Художественный редактор *Т. М. Скворцова* Корректор *С. К. Марченко*

Сдано в набор 20/V—76 г. Подп. к печати 18/X—76 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага
тип. № 3 Объем 18 печ. л. + 0,125 печ. л. форзац (18,125 усл. печ. л.) Уч.-изд. л.
20,44 Изд. № Хим—545. Тираж 40 000 экз. Цена 67 коп. Зак. 643

План выпуска литературы издательства
«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1977 г. Позиция № 56
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.
Издательство «Высшая школа»

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техниче-
ское объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Советов Министров СССР по делам издательства,
полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская ул., 26.