

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

СПЕЦРОЗДІЛИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ. КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Спецрозділи загальної хімічної технології. Конспект лекцій [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, М.І. Літинська; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 3,10 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 165 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № X від DD.MM.YYYY р.)

за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол № 6 від 30.05.2018 р.)

Електронне мережне навчальне видання

СПЕЦРОЗДІЛИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ.

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Укладачі: *Толстопалова Наталія Михайлівна, к.т.н., доцент*
Обушенко Тетяна Іванівна, ст. викладач
Літинська Марта Ігорівна, асистент

Рецензент: *Мотронюк Т.І., к.т.н., доцент*

Відповідальний редактор: *Астрелін І.М., д.т.н., професор*

Дисципліна «Спеціальні розділи загальної хімічної технології» розширює та доповнює класичну «Загальну хімічну технологію» та викладається для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічна технологія неорганічних речовин та водоочищення».

© Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, М.І. Літинська, 2018

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

Зміст

	Стор.
Вступ.....	6
1 Кінетичні моделі ХТПП	9
1.1 Загальні відомості про кінетику та кінетичні моделі	9
1.2 Кінетичні моделі гетерогенних процесів в системі Г – Т	11
1.3 Кінетичні моделі в системі Г – Р	18
1.4 Кінетичні моделі газорідних реакцій	20
1.5 Кінетичні рівняння для різних типів хімічних реакцій різних порядків	21
1.6 Топохімічні реакції	28
2 Енергетичні процеси	32
2.1 Поняття «Ексергія»	32
2.2 Вторинні енергоресурси (ВЕР)	32
2.3 Теплові насоси	35
2.4 Багаторазове використання теплоти	37
2.5 Теплова стійкість процесів та реакторів	42
3 Хімічна переробка палива	46
3.1 Переробка твердого палива.....	46
3.2 Переробка рідких палив	47
3.2.1 Методи переробки нафти	49
4 Каталіз	51
4.1 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах	54
4.2 Каталізатори	57
4.3 Способи приготування та формування каталізаторних мас ..	57
4.4 Механізм гетерогенного каталітичного процесу.....	58
4.5 Швидкість гетерогенного каталітичного процесу. Основні показники гетерогенного каталітичного процесу	62
4.6 Вимоги до промислових каталізаторів	63

5	Виробництво хлороводню і хлоридної кислоти	69
5.1	Властивості HCl та області застосування.....	69
5.2	Способи виробництва HCl	70
5.3	Одержання HCl сульфатним методом	71
5.4	Абсорбція HCl	75
5.5	Переробка і шляхи використання Na ₂ SO ₄	77
5.6	Одержання HCl методом синтезу з елементів	77
6	Виробництво фтористих сполук.....	80
6.1	Області застосування і властивості фтористих сполук.....	80
6.2	Джерела фтору та способи одержання фтористих сполук	81
6.3	Отримання HF и HF-кислоти з плавикового шпату	81
6.4	Використання CaSO ₄	88
6.5	Одержання фторовмісних сполук з відхідних газів виробництва фосфорних добрив. Схема одержання NH ₄ F·HF та SiO ₂	89
6.6	Обґрунтування і вибір технологічної схеми	90
7	Виробництво хлороксиду міді (ХОМ)	94
7.1	Галузь застосування ХОМ	94
7.2	Методи одержання ХОМ.....	95
7.3	Фізико-хімічні основи одержання ХОМ	95
7.4	Вибір та обґрунтування технологічної схеми одержання ХОМ. Головне апаратне оформлення процесу.....	99
8	Металургійні процеси.....	104
8.1	Виробництво Al ₂ O ₃ з нефелінів	105
8.2	Виробництво урану	110
8.2.1	Характеристика урану та його сполук	110
8.2.2	Переробка уранових руд.....	111
8.2.3	Одержання металічного урану.....	115
9	Технологія силікатів	118

9.1 Класифікація (типи, види) силікатних виробів. Сировина для виробництва силікатних матеріалів.....	118
9.2 Типові процеси технології силікатів.....	122
9.3 Виробництво портланд-цементу	123
10 Електрохімічні виробництва.....	128
10.1 Електроліз водних розчинів натрію хлориду в електролізерах з твердим катодом.....	128
10.2 Електроліз водних розчинів натрію хлориду в електролізерах з рідким катодом	132
10.3 Електротермічні виробництва	134
11 Органічний синтез.....	137
11.1 Виробництво ацетилену і його переробка.....	138
11.2 Синтез ацетальдегіду	144
11.3 Схема каталітичного крекінгу нафти.....	149
12 Високомолекулярні сполуки.....	152
12.1 Класифікація ВМС.....	152
12.2 Фізико-хімічні основи одержання ВМС	155
12.3 Головні методи одержання ВМС.....	159
12.4 Полімеризаційні пластмаси.....	162
12.5 Виробництво поліетилену	162
Список літературних джерел	165

ВСТУП

Мета функціонування будь-якого хіміко-технологічного виробництва – одержання цільових продуктів у необхідній кількості та якості з використанням оптимальних об'ємів ресурсів. У системі хіміко-технологічної освіти саме формування уявлень про складові техносфери, про сучасне виробництво та технології, які в ньому використовуються, надає вивчення дисциплін «Загальна хімічна технологія» та «Спецрозділи загальної хімічної технології».

Дисципліни, які вивчають хімічні технології, базуються на фундаментальних поняттях загальної та неорганічної хімії, математики, фізики, фізичної хімії, процесів та апаратів хімічних виробництв, і забезпечують формування уявлень про технологічну культуру сучасного виробництва, надають знання фізико-хімічних закономірностей хіміко-технологічних процесів, можливість визначення оптимальних параметрів технологічного режиму, дозволяють обрати раціональне технологічне обладнання для здійснення певних хіміко-технологічних процесів.

Технологія – це сукупність методів, процесів і матеріалів, що використовуються в будь-якій галузі діяльності, а також науковий опис способів виробництва.

Технологія (від грецького τέχνη – мистецтво, майстерність, вміння; та давньогрецької λόγος – думка, причина, методика, спосіб виробництва) – комплекс організаційних заходів, операцій і прийомів, спрямованих на виготовлення, обслуговування, ремонт, експлуатацію виробу з заданою якістю і оптимальними витратами, які обумовлені поточним рівнем розвитку знань, науки, техніки і суспільства в цілому.

Сучасна хімічна технологія, використовуючи знання природничих і технічних наук, вивчає та розробляє фізичні та фізико-хімічні процеси, машини та апарати, оптимальні шляхи реалізації цих процесів та управління ними в промисловому виробництві різних речовин, продуктів, матеріалів і виробів.

Таким чином, хімічна технологія – наука про найбільш економічні та екологічно обґрунтовані способи і процеси хімічної переробки сирих природних матеріалів в предмети споживання і засоби виробництва.

Під поняттям «способи і процеси переробки» розуміють ряд послідовних операцій, що проводяться з сировиною в різних машинах і апаратах з метою отримання з неї заданого продукту.

Виділення технології в спеціальну галузь знань почалося в другій половині XVIII століття, коли закладалися основи хімічної технології, як науки та навчальної дисципліни.

Вперше в цьому розумінні термін «технологія» був вжитий в 1772 р. професором Геттінгенського університету І. Бекманом, який видав і перші комплексні праці, що висвітлюють техніку багатьох хімічних виробництв, і які були одночасно першими підручниками з хімічної технології.

У 1795 р. в Німеччині з'явився двотомний курс І.Ф. Гмеліна «Керівництво з технічної хімії». Хімічна технологія в кінці XVIII ст. стала обов'язковою навчальною дисципліною в університетах і вищих технічних навчальних закладах країн Європи.

На сьогоднішній день основні тенденції розвитку хімічної технології можна сформулювати наступним чином:

- розробка гнучких технологічних процесів, що виключають шкідливі викиди для запобігання забруднення атмосфери, ґрунтів, водойм;
- комплексне використання сировини і створення маловідходних технологій;
- широке використання поновлюваних джерел сировини та енергії, особливо біомаси;
- розробка та впровадження новітніх високоефективних хіміко-технологічних процесів, які базуються на каталітичних, мембранних, електрохімічних, металургійних процесах і

пов'язані із застосуванням високої енергії, фізичних методів прискорень хімічних реакцій тощо.

Дисципліна «Спеціальні розділи загальної хімічної технології» розширює та доповнює класичну «Загальну хімічну технологію» та викладається для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічна технологія неорганічних речовин та водоочищення».

1 КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ ХТП

1.1 Загальні відомості про кінетику та кінетичні моделі

Кінетика - наука про швидкість і механізми хімічних процесів.

Основні завдання хімічної кінетики:

1. Вивчення закономірностей протікання хімічних реакцій в часі; встановити емпіричний зв'язок між швидкістю хімічної реакції і умовами її проходження (концентрація, температура, фазовий стан, тиск і ін.). Отримати кількісну емпіричну залежність між швидкістю хімічного процесу і умовами його проходження та кількісний математичний опис хімічної реакції, як процесу, який протікає в часі.

2. Хімічна кінетика прагне розкрити механізм хімічного процесу, тобто виявити з яких простих хімічних реакцій складається складний хімічний процес, як ці стадії пов'язані між собою. В результаті складають схему механізму хімічного процесу. Далі її (по мірі збільшення експериментальних даних) перетворюють в обґрунтовану модель реального хімічного процесу.

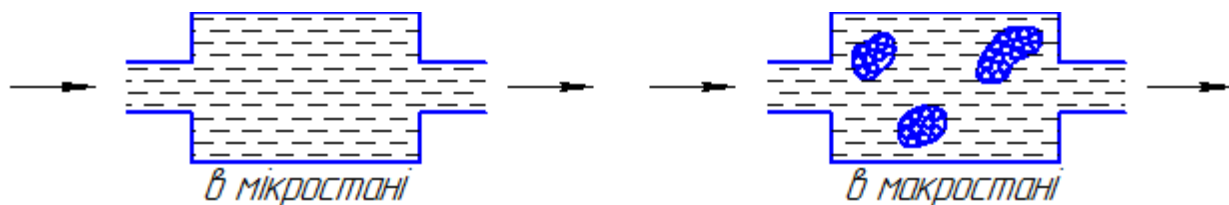
Хімічна кінетика займається обчисленням констант швидкості хімічних реакцій, енергій активацій і ін.

Процеси, які протікають в рідинах і газах, зазвичай розглядаються з двох точок зору: процес взаємодії окремих молекул – на мікрорівні, і процес взаємодії агрегатів молекул – на макрорівні.

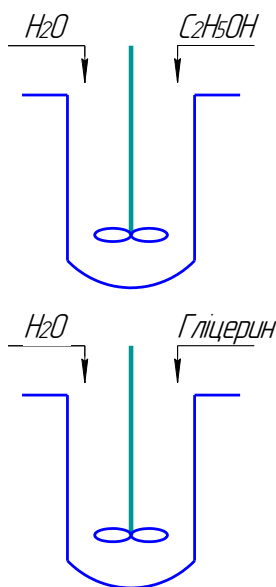
В системі на мікрорівні, рідина являє собою вільні індивідуальні молекули, які рухаються в різних напрямках, зіштовхуються і змішуються з всіма іншими молекулами даної рідини. В системі на макрорівні, рідина – сукупність великої кількості невеликих глобул, тобто група молекул, ніби об'єднаних в оболонку. Припускається, що ця зовнішня оболонка хімічно інертна і єдине її призначення - це зберігати умовно прийняту індивідуальність кожної глобули.

Досить умовно потоки рідин в мікро- і макростані можна зобразити наступним чином:

Потік ідеалізованої рідини



Особливості мікро- і макростану можна прослідкувати при змішуванні рідин: чим більша в'язкість рідин, які змішуються, тим яскравіше проявляються в ній ознаки макростану.



Приклад:

- 1) Мікростан (мікрорівень)
Рідини, які добре змішуються.
- 2) Гліцерин розбивається на окремі краплі-глобули і рідина не скоро стане однорідною, тобто умовно кажуть, що змішування відбувається на макрорівні.

Найважливіше значення макрокінетика має для пояснення особливостей хімічних реакцій на поверхні поділу фаз.

В мікростані рідина не володіє ніякими властивостями, які обумовлені наявністю глобул молекул і, навпаки, властивостями рідини, яка знаходиться в макростані, в значній мірі визначаються наявністю глобул. Реальна суміш в тому чи іншому ступені проявляє проміжні властивості, які залежать від властивостей рідини і від системи, в якій відбувається змішування.

Всі питання, які вивчаються в курсі фізичної хімії (хімічна рівновага, кінетика та ін.), розглядаються на мікрорівні. Такий підхід дозволяє проаналізувати вплив різних факторів в ідеалізованих системах (умовах).

В промислових умовах необхідно враховувати багато супроводжуючих процесів, які пов'язані з макростанами системи і накладаються на основний хімічний процес. Найважливішими з них є:

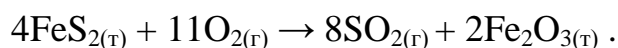
1. дифузія реагентів в зону реакції і продуктів із неї;

2. виділення і розподіл тепла.

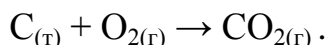
1.2 Кінетичні моделі гетерогенних процесів в системі Г – Т

Гетерогенні процеси в системі Г – Т - поширений вид промислових ХТП. Це процеси випалювання різних руд, отримання цементного клінкера, поглинання H_2S оксидом цинку (очистка від H_2S) і ін.

Навіть всередині цієї групи процесів можна розрізнити певні різновидності гетерогенних процесів. Найбільш загальним випадком є гетерогенна реакція, в якій і серед реагентів, і серед продуктів є і газоподібні, і тверді речовини. До такого типу реакцій відноситься, наприклад, процес випалювання залізного (сірчаного) колчедану:

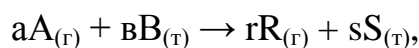


Можливі також реакції, в яких відсутній або газоподібний, або твердий реагент:



Існує рад кінетичних моделей, кілька гетерогенних процесів, які спрощують природу, але дозволяють описати їх за допомогою порівняно простих рівнянь. Найбільш поширені серед них є моделі з фронтальним переміщенням зони реакції (модель з непрореагованим ядром) і квазі-гомогенна модель.

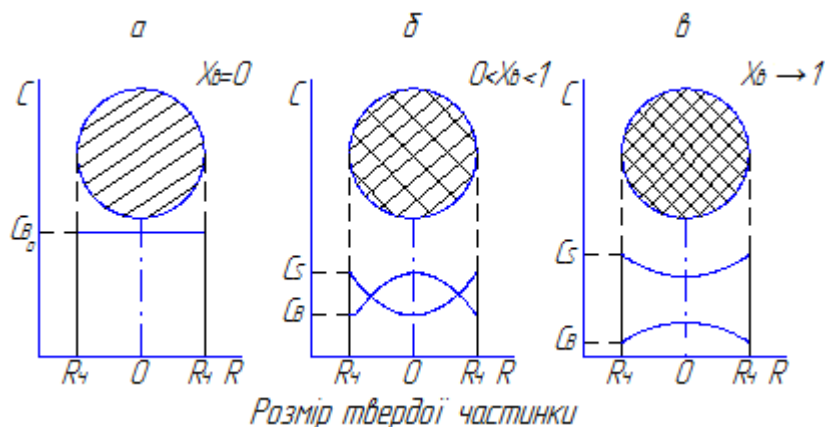
Розглянемо, в чому відмінність цих моделей, на прикладі гетерогенної реакції:



при протіканні якої зовнішні розміри частинок не змінюються.

Квазігомогенна модель (умовно гомогенна) припускає, що гетерогенний процес протікає одночасно в будь-якій точці об'єму твердої частини. Це можливо, якщо газоподібний реагент може досить вільно проникнути всередину твердої фази, тобто якщо частина твердої речовини пронизана великою кількістю пор, а хімічна реакція, яка протікає на поверхні цих пор, досить повільна.

Схематичне зображення твердої частини в ході гетерогенного процесу, який описується квазігомогенною моделлю:



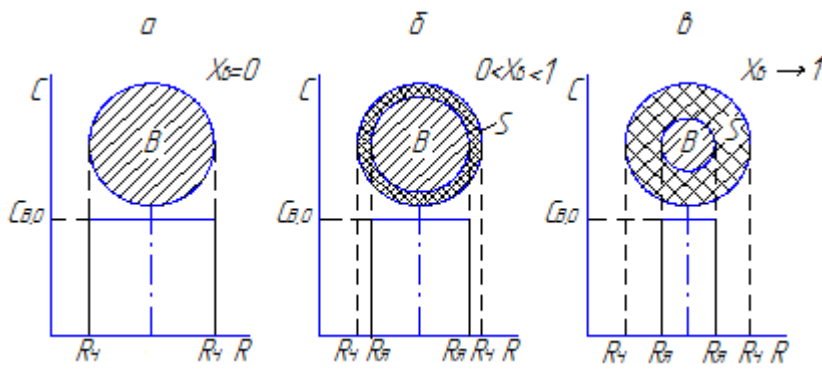
- а) до реакції;
- б) в проміжний момент реакції;
- в) майже повністю перетворена частинка.

На рисунку схематично показано, як змінюється профіль концентрації по об'єму твердої фази в різні проміжки часу від початкової концентрації твердого реагенту В, якщо гетерогенний процес протікає відповідно до квазігомогенної моделі.

Більш поширеною є модель з фронтальним переміщенням зони реакції. Відповідно до цієї моделі, хімічна реакція спочатку протікає на зовнішній поверхні частини, поки зовнішній шар твердого реагенту повністю не перетвориться у відповідні тверді або газоподібні продукти реакції, глибші шари в реакцію не вступають. Поступово зона реакції просувається всередину, залишаючи за собою твердий продукт реакції і інертну частину вихідного твердого реагенту (золу).

В довільний момент часу тверда частина представляє собою внутрішнє ядро, оточене зовнішньою оболонкою. Ядро складається з непрореагованого реагенту (тому її інколи називають моделлю з непрореагованим ядром). Оточуюча оболонка складається з твердого продукту або інертних речовин.

Профіль зміни концентрації твердого реагенту В по мірі протікання гетерогенного процесу, який описується моделлю з фронтальним переміщенням зони реакції:



- а) до реакції;
- б) в проміжний момент реакції;
- в) майже повністю перетворена частинка

$R_ч$ – розмір частинки; $R_я$ – розмір ядра

Розглянемо від чого залежить швидкість гетерогенних ХТП, які описуються моделлю з фронтальним переміщенням зони реакції (з непрореагованим ядром). Для стадії (прямої та зворотної) зовнішньої дифузії:

$$W = \beta \cdot \Delta c \cdot F,$$

де W – швидкість реакції; β – коефіцієнт масовіддачі; Δc – рушійна сила; F – поверхня розділу фаз.

Розглянемо від яких умов, параметрів залежить кожна складова рівняння, тобто шляхи збільшення швидкості.

- 1) β – входить в критерій Нуссельта

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{D_M}, \quad (1)$$

де d – розмір (діаметр) твердої частинки, м;

D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії, m^2/c .

$$\beta = \frac{Nu \cdot D_M}{d}. \quad (1^*)$$

Диференційне число Нуссельта виражає подібність перенесення речовин на межі поділу фаз:

$$Nu = m \cdot Re^{n_1} \cdot Pr^{n_2}, \quad (2)$$

де m – стала, коефіцієнт,

Re – критерій Рейнольдса,

Pr – критерій Прандтля,

n_1, n_2 – показники степеня.

Міра співвідношення між силами в'язкості і інерції в потоці, який рухається:

$$Re = \frac{V \cdot d}{\nu}, \quad (3)$$

де $Re \leq 2320$ – для ламінарної течії,

$Re = 2320 - 10000$ – для перехідної течії,

$Re \geq 10000$ – для турбулентної течії.

ν - кінематична в'язкість середовища, m^2/s ,

V – лінійна швидкість газу, m/s .

Nu, Re, Pr – критерії подібності.

Диференційне число Прандтля відображає фізичну властивість потоку (є мірою подібності профілів швидкості концентрацій в масообмінних процесах):

$$Pr = \frac{\nu}{D_M}; \quad (4)$$

$$Nu = 0.395 \cdot Re^{2/3} Pr^{1/3}. \quad (5)$$

З формули (1) запишемо (1*) і в нього підставимо вирази з формул (3, 4, 5):

$$\beta = \frac{0.395 \cdot Re^{2/3} Pr^{1/3} \cdot D_M}{d} = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} d^{2/3} \nu^{1/3} D_M}{d \cdot D_M^{1/3} \cdot \nu^{2/3}} = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} \cdot D_M^{2/3}}{\nu^{1/3} \cdot d^{1/3}};$$

$$\beta = \frac{0.395 \cdot V^{2/3} \cdot D_M^{2/3}}{\nu^{1/3} \cdot d^{1/3}};$$

Розмірності: V – m/s , D – m^2/s , d – m , ν – m^2/s .

Тобто β залежить від гідродинамічних умов (V – швидкість потоку, від коефіцієнта молекулярної дифузії, від розміру частинок, від в'язкості).

Як збільшити β , тобто швидкість?

- 1) Зменшити розмір частинок d - подрібнення;
- 2) збільшити лінійну швидкість потоку V :

$$V = \frac{R}{f},$$

де R – витрати $\text{м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2) = \text{м}/\text{с}$;

f – переріз (діаметр) труби, м.

Тобто збільшувати витрати та зменшувати переріз труби.

3) Збільшувати D_M - коефіцієнт молекулярної дифузії. D_M пропорційний температурі і обернено пропорційний тиску:

$$D_M \cong T^2; D_M = \frac{1}{P};$$

- 4) зменшувати в'язкість;
- 5) для збільшення W необхідно також збільшувати ΔC і F .

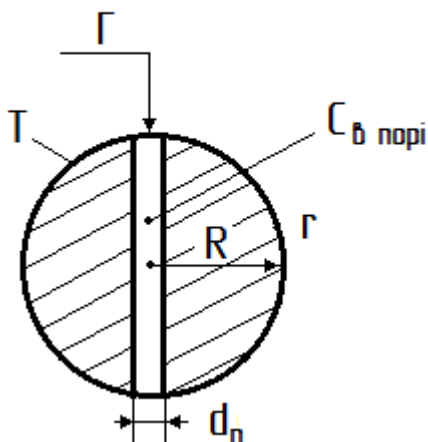
Також $\beta = \frac{D_M}{S_1}$, де β – коефіцієнт масовіддачі,

D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії,

S – товщина (шар) плівки, через яку проходить дифузійний потік.

Рівняння швидкості процесу, перебігаючого у внутрішньо дифузійній області

Система Г-Т



$$W_{2,4} = -D_e \frac{dc}{dl} \cdot F,$$

де D_e – ефективний коефіцієнт дифузії.

d_n – діаметр пори; rR – зовнішній радіус твердої частинки.

При розгляді внутрішньодифузійної області в системі Г-Т розрізняють два види дифузії:

- молекулярна дифузія;
- так звана, кнудсенівська дифузія.

Позначимо через λ довжину шляху вільного пробігу молекули.

1) Якщо $\lambda \ll d_{\text{п}}$, то має місце молекулярна дифузія, тобто молекули зіштовхуються між собою частіше, ніж зі стінками пор.

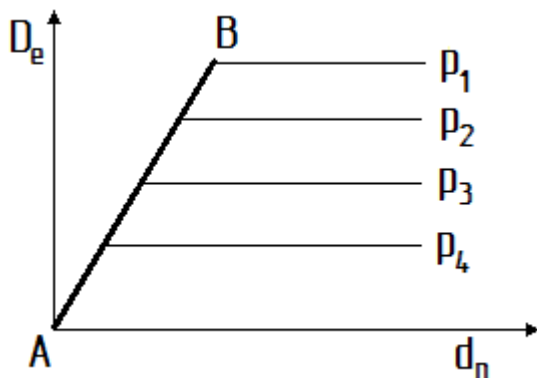
Уже відомо, що

$$D_{\text{м}} \sim \frac{1}{p}; D_{\text{м}} \cong T^2; D_{\text{м}} \neq f(d_{\text{п}}).$$

2) Якщо $\lambda \gg d_{\text{п}}$, спостерігається кнудсенівська дифузія, тобто молекули частіше ударяються об стінки пор, ніж між собою.

$$D_{\text{кн}} \neq f(p); D_{\text{кн}} \cong T^{0,5}; D_{\text{кн}} \sim d_{\text{п}}.$$

Зобразимо графічну залежність D_e від $d_{\text{п}}$.



Лінія АВ характеризує дифузію Кнудсена.

Правіше лінії АВ – молекулярна дифузія. При молекулярній дифузії чим більший p , тим меншим є $D_{\text{м}}$.

$$p_4 > p_3 > p_2 > p_1$$

Як правило, в пористих тілах мають місце обидва види дифузії. Кнудсенівський режим буде спостерігатись при середньому діаметрі пор менше 100 нм.

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_{\text{м}}} + \frac{1}{D_{\text{кн}}}}$$

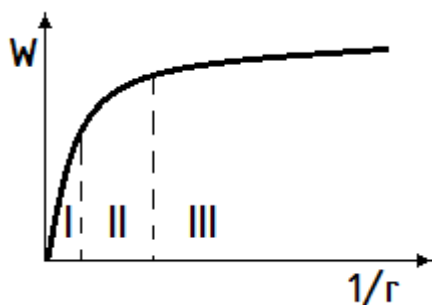
Тобто D_e буде меншим за найменший D .

$$\text{Якщо } dC \rightarrow \Delta C = C_{\text{пов}} - C_{\text{в порі}};$$

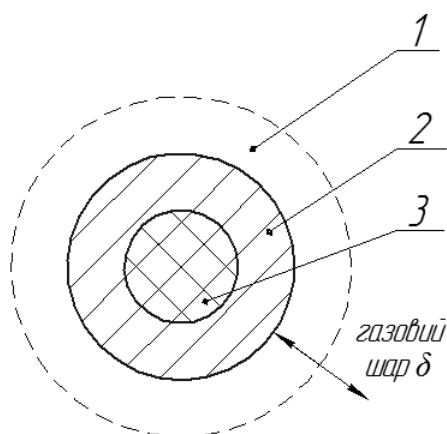
$$dl \rightarrow r;$$

$$W_{2,4} = \frac{D_e}{r} \cdot \Delta C \cdot F = \frac{D_e}{r} \cdot (C_{\text{пов}} - C_{\text{в порі}}) \cdot F.$$

Для збільшення W необхідно зменшувати r . Щоб зменшити опір внутрішньої дифузії, необхідно подрібнити твердий матеріал.



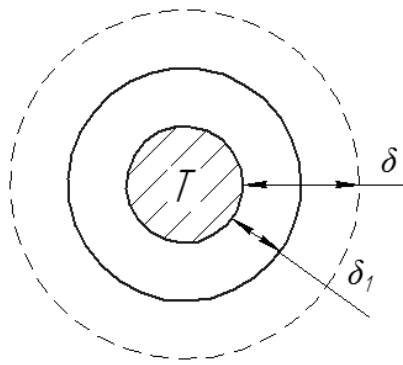
- I – внутрішньо дифузійна область;
- II – перехідна;
- III – кінетична.



- 1 – гранична газова плівка ($C <$ чим в газовому потоці);
- 2 – шар твердого продукту (шар золи)
- 3 – ядро непрореагованої речовини B .

При протіканні гетерогенного процесу на поверхні поділу фаз відбувається витрата вихідних реагентів і утворення продуктів реакції. Для стаціонарного протікання процесу необхідно неперервне поповнення реагентів на реакційній поверхні і видалення з неї утворених продуктів. Перенесення відбувається за рахунок дифузії при наявності перепаду концентрацій. Чим швидше іде реакція, тим вищою повинна бути швидкість дифузії, інакше хімічна реакція буде сповільнюватись дифузійними процесами.

В результаті протікання вказаних реакцій, концентрація газоподібного реагенту на поверхні твердої речовини нижча, ніж в основному газовому потоці. Не можна точно встановити просторове розміщення межі, на якій починає зменшуватись концентрація газоподібного реагенту, так як при постійному обтіканні частин газоподібним потоком можуть відбуватися коливання цієї межі. Однак, умовно можна прийняти, що межа проходить на деякій відстані δ від поверхні твердої частини. Тоді можна умовно зафіксувати поверхневу газову плівку товщиною δ , яка характеризується тим, що за її межами концентрація газового реагенту постійна, а всередині плівки зменшується від $C_{A \text{ пот}}$ до концентрації на поверхні твердої частинки C_{AS} .



Перенесення речовини А з газового потоку до поверхні через кордонну газову плівку здійснюється як за рахунок молекулярної дифузії, так і за рахунок руху з газового середовища в напрямку, який співпадає з напрямком потоку, тобто за рахунок конвекції. Сумарне перенесення речовини за рахунок молекулярної дифузії і конвективного перенесення називається конвективною дифузією.

Вважають, що на поверхні твердої частинки існує нерухомий дифузійний підшар товщиною δ_1 , всередині якого процес здійснюється виключно за рахунок молекулярної дифузії. Швидкість зовнішньої дифузії (конвективної) через реальну газову плівку товщиною δ можна прирівняти, тоді швидкості молекулярної дифузії через дифузійний підшар товщиною δ_1 .

Зменшення товщини плівки δ_1 спричинює значне збільшення β . Хоча в рамках прийнятої моделі не можна точно сказати, чому чисельно дорівнює δ_1 , можна з впевненістю стверджувати, що всі способи зменшення товщини плівки призведуть до збільшення β , а відповідно і W . Такими способами є збільшення лінійної швидкості газового потоку, який обтікає тверду частинку, що призводить до зривання плівки; проведення процесу при інтенсивному перемішуванні частин твердої фази, що досягається апаратним оформлення процесу.

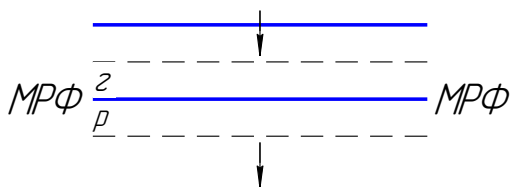
1.3 Кінетичні моделі в системі Г – Р

Газорідинні реакції широко використовуються в хімічній технології. Приклади їх застосування як самостійних процесів отримання необхідних продуктів:

- абсорбція аміаку розчинами HNO_3 у виробництві аміачної селітри або розчинами H_2SO_4 у виробництві сульфату амонію;
- хлорування рідких ароматичних вуглеводнів;

- абсорбція діоксиду вуглецю розчинами моноетаноламінів або K_2CO_3 (очистка газу від CO_2 у виробництві синтез-газу);

- абсорбція SO_2 розчинами сульфиту і гіпосульфиту амонія (санітарна очистка).



Газорідинні реакції прийнято розглядати як процеси абсорбції, які супроводжуються хімічною взаємодією.

Абсорбція разом з хімічною реакцією утворює хемосорбцію. Такий підхід дозволяє застосувати до цієї групи гетерогенних ХТП закономірності масопередачі. При цьому вважається, що проходження хімічної реакції на межі розподілу газової і рідкої фаз (МРФ) або в глибині рідкої фази призводить до прискорення процесу абсорбції.

Фізична абсорбція - використовується подвійна плівкова теорія абсорбції.

$W = K_G \cdot \Delta C_G \cdot F$, рівняння газового процесу збоку газової фази,

$W = K_P \cdot \Delta C_P \cdot F$ - збоку рідкої фази.

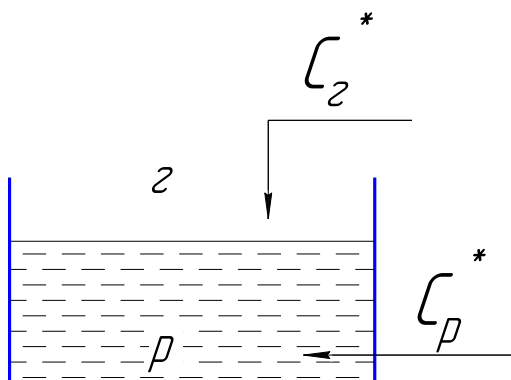
K_G, K_P – коефіцієнти масопередачі збоку газової і рідкої фази.

Для добре розчинних газів:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{\beta_G} + \frac{m}{\beta_P}}$$

де m – коефіцієнт фазової рівноваги (константа Генрі),

β_G і β_P – коефіцієнти масовіддачі збоку газової і рідинної фаз.



Зазвичай приймають (при розрахунку процесів масопередачі), що на межі поділу фаз досягається рівновага. Це припущення рівносильно тому, що опором переносу через межу поділу фаз можна знехтувати, а весь опір масопередачі зосереджено, з

одного боку, в шарі газу, з іншого – в тому, що межує з ним шарі рідини.

Для добре розчинних газів m – мала величина.

$$C_{\Gamma}^* = mC_p^*,$$

$$1/\beta_{\Gamma} > m/\beta_p \rightarrow K_{\Gamma} = \beta_{\Gamma}.$$

$$\Delta C_{\Gamma} = C_{\Gamma} - C_{\Gamma}^*.$$

C_{Γ} – фактична концентрація Γ в ГФ (над рідиною),

C_{Γ}^* - рівноважна концентрація Γ в РФ.

При більших значеннях m : $K_{\Gamma} \approx \beta_p/m$.

1.4 Кінетичні моделі газорідних реакцій

Для опису процесу абсорбції необхідно загалом вирішити рівняння дифузійного і конвективного переносу, хімічної кінетики та ін. Однак, часом важко не лише вирішити, але й правильно скласти таку систему рівнянь. Тому на практиці використовують спрощені моделі, які досить добре підтверджуються експериментальними даними. Найбільш поширені плівкова і модель оновлення поверхні.

Плівкова модель (модель Льюїса і Уїтмена) – інколи називають двоплівковою моделлю. Згідно до цієї теорії, з обох боків поверхні поділу фаз $\Gamma - P$ існують ламінарні прикордонні плівки. Не дивлячись на те, що плівкова теорія гідродинамічно обґрунтована лише для газу, вона проста і зручна в застосуванні. Припускається, що за межами прикордонних плівок зміна концентрацій реагентів в напрямку перпендикулярному до міжфазної поверхні, відсутні, а на поверхні контакту фаз встановлюється динамічна рівновага. В стані такої рівноваги залежності між парціальним тиском газоподібного компонента і його концентрацією в рідкій фазі виражається законом Генрі. Прийнята модель процесу використовується при ізотермічних умовах його проведення.

Плівкова модель лише приблизно описує гетерогенний процес в системі Γ - P . В дійсності, звичайно, зміна концентрації реагенту, якого розчиняють, відбувається не лише всередині дуже тонкої плівки, яка має не

всюди однакову товщину, але в основній масі потоку. Однак, застосування плівкової моделі часто виправдано.

Модель оновлення поверхні (або модель проникнення, пенетраційна) базується на припущенні про те, що через деякі проміжки часу відбувається заміщення елементів рідини на поверхні поділу фаз рідиною з глибинних шарів, склад яких такий же, як і середній склад основної маси. Поки елемент рідини знаходиться на поверхні і дотикається з газом, абсорбція газу рідиною проходить при таких умовах, якби цей елемент був нерухомим і мав нескінченну глибину. Швидкість абсорбції є в такій моделі функцією припущеного «часу перебування» елемента рідини на поверхні поділу фаз.

В початковий період, коли $t=0$, швидкість велика, а по мірі збільшення часу перебування – швидкість знижується.

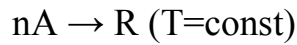
Таким чином, абсорбцію газу рідиною відповідно до моделі оновлення поверхні розглядають як нестационарний процес, коли умови абсорбції непостійні в часі.

Результати розрахунків коефіцієнтів масопередачі на основі кожної з цих теорій мають близькі значення. У зв'язку з цим, для опису ходу процесу абсорбції з одночасною хімічною реакцією зазвичай використовується теорія прикордонних плівок, яка дає можливість більш простого математичного вирішення. Однак, для аналізу явища все частіше застосовують модель проникнення.

1.5 Кінетичні рівняння для різних типів хімічних реакцій різних порядків

1. Необоротні реакції.
2. Оборотні ХТП.
3. Кінетичне рівняння з використанням ступеня перетворення.
4. Виміри швидкостей реакцій і визначення порядку.

1. Для необоротних реакцій:



$$W = - \frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^n.$$

Якщо $C_A = 1$, то $W = k$;

$n = 0$ (нульовий порядок реакції);

$$- \frac{dC_A}{d\tau} = k; \text{ рівняння реакції нульового порядку.}$$

З цього виразу визначимо τ (τ для розрахунку $V_{\text{ап-та}} V = R \cdot \tau$):

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -dC_A = \int_0^{\tau} k \cdot d\tau;$$

$$-C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = k\tau; \quad -C_{A0} - C_A = k \cdot \tau; \quad C_A = C_{A0} - k \cdot \tau;$$

$$C_A = C_{A0} - k \cdot \tau;$$

$n = 1$

$$W = - \frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A.$$

Після інтегрування цього рівняння в межах τ від 0 до τ , а концентрації C_{A0} до C_A (поточна, кінцева), знаходимо

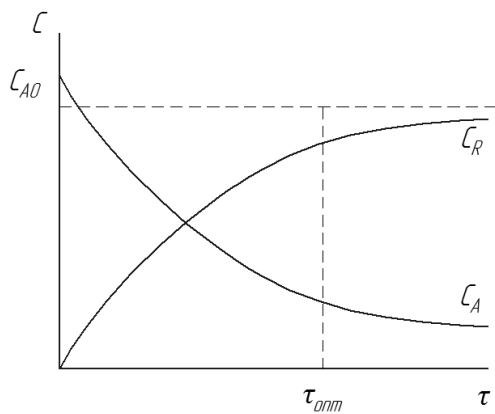
$$\int_{C_{A0}}^{C_A} - \frac{dC_A}{C_A} = k, \text{ отже}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k \cdot \tau} \text{ або } \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k \cdot \tau; \quad \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k \cdot \tau; \text{ або}$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot \tau} = \frac{C_{A0}}{e^{k \cdot \tau}}; \quad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right).$$

З рівняння (1) випливає, що по мірі проходження реакції, тобто по мірі збільшенні τ , концентрація вихідної речовини А зменшується по експоненційному закону, відповідно зменшується і швидкість реакції. З рисунка видно, що для того, щоб довести реакцію до кінця, необхідно



великий час процесу τ , так як C_A асимптотично наближається до 0. На практиці реакцію не доводять до кінця, її зупиняють через деякий період часу, коли $C_A > 0$ і рушійна сила процесу достатньо велика. Такий час можна назвати оптимальним $\tau_{\text{опт}}$.

В результаті того, що реакція проходить не повністю, в кінці процесу отримують суміш компонентів А і R. Отже, процес потрібно організувати таким чином, щоб після стадії хімічного перетворення була стадія розділення, а також, щоб після виділення продукту R непрореагований вихідний реагент А знову був використаний в реакції, тобто процес необхідно проводити за циклічною схемою.

Інколи, при знаходженні τ , виникає задача: визначити τ , якщо концентрація компонента А зменшилась в 2 рази.

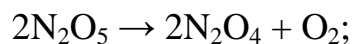
$$C_A = \frac{C_{A0}}{2}, \text{ тоді}$$

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2;$$

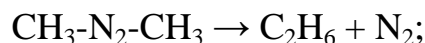
Запис $\tau_{0,5}$ називається час або період напіврозкладу.

Прикладом необоротної реакції першого порядку можуть бути наступні процеси:

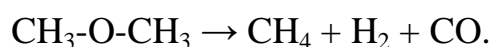
а) розклад оксиду нітрогену (V)



б) розклад азометану



в) розклад диетилового ефіру



$$n = 2$$

$$W = k \cdot C_A \cdot C_B;$$

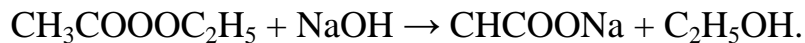
$$W = k \cdot C_A^R.$$

Тип реакцій $2A \rightarrow R$:



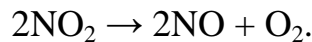
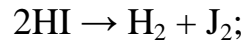
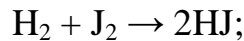
Кінетичне рівняння ускладнюється і відповідно ускладнюється вираз, для знаходження τ .

Приклад: реакція другого порядку омилення ефіру лугом:



Загальне кінетичне рівняння для гомогенної реакції будь-якого порядку

$W = k \cdot \Delta C$, де ΔC – рушійна сила процесу.



Вивчення швидкостей реакції другого порядку і вищих порядків дуже складна експериментальна задача.

2. Оборотні процеси (в гомогенних системах)



$n=1$

$w = w_1 - w_2$; В будь який момент часу $C_A + C_R = 1$;

$$C_R = 1 - C_A; \quad C_R^* = 1 - C_A^*;$$

$$W = - \frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot (1 - C_A) = C_A \cdot (k_1 + k_2) - k_2.$$

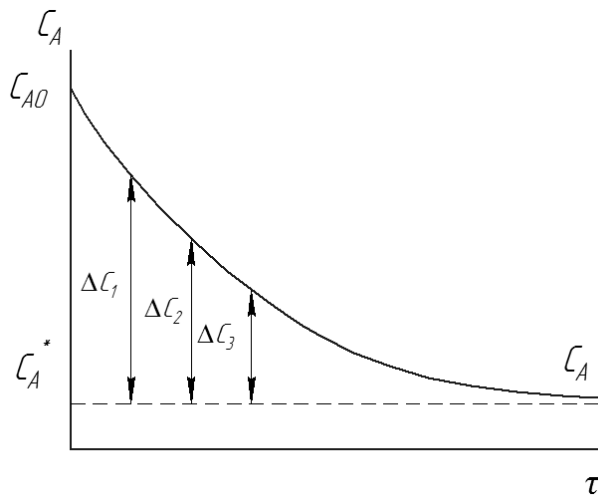
В момент рівноваги $w_1 = w_2$

$$k_1 \cdot C_A^* = k_2 \cdot C_R^* = k_2 \cdot (1 - C_A^*); \quad k_1 \cdot C_A^* - k_2 + k_2 \cdot C_A^* = C_A^* \cdot (k_1 + k_2) = k_2;$$

$$W = k \cdot C_A - k \cdot C_A^* = k \cdot \Delta C;$$

$$- \frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot (C_A - C_A^*); \quad - \int \frac{dC_A}{d\tau} - C_A^* = k \cdot \tau;$$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A} - C_A - C_A^*\right).$$



Кінетичне рівняння з використанням X - ступеня перетворення:

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}};$$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^n;$$

$$dC_A = k \cdot C_A^n; \quad C_A = C_{A0}(1-x);$$

$$dC_A = -C_{A0} \cdot dx; \quad \frac{C_{A0} \cdot dx}{d\tau} = k \cdot C_{A0}^n \cdot (1-x)^n;$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot C_{A0}^{n-1} \cdot (1-x)^n.$$

n=0

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (1-x);$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = \int_0^\tau k \cdot dx - \ln(1-x) \Big|_0^x = k \cdot \tau \Big|_0^\tau;$$

$$-\ln(1-x) + \ln 1 = k\tau;$$

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-x}\right).$$

Рівняння швидкості гомогенної необоротної реакції.



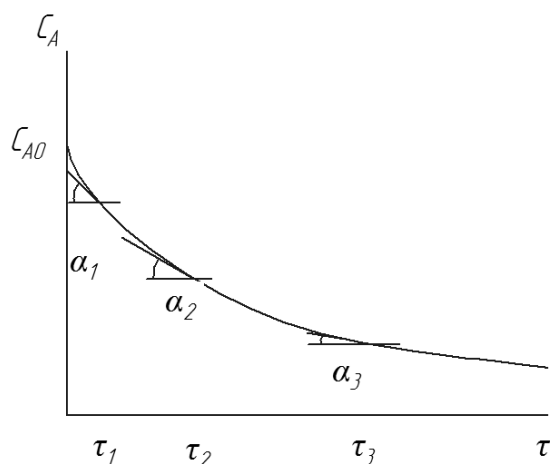
$$W = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A^{a'} \cdot C_B^{b'}; \text{ (кінетичне рівняння) за законом діючих мас}$$

де a' і b' порядок реакції за компонентами A і B;

Їх сума n=(a'+b') – називається загальний порядок реакції. Визначається експериментально; K – константа швидкості реакції.

Молекулярність реакції – мінімальне число молекул, одночасно приймаючих участь в одному елементарному акті реакції (моно-бімолекулярна, дуже рідко 3 молекули).

Для елементарних реакцій порядок дорівнює молекулярності. Молекулярність найчастіше не перевищує 3 (1, 2,3). Порядок реакції може бути цілим числом, дробовим числом, а також дорівнювати 0. Швидкість



реакції в будь який момент часу можна знайти експериментальним шляхом.

$\text{tg } \alpha_1 (\alpha_2, \alpha_3)$ – швидкість реакції в даний момент часу.

Якщо записати кінетичне рівняння в загальному вигляді:

$$W = k \cdot \frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^n. \quad (1.1)$$

Швидкість реакції залежить від концентрації реагентів, температури, тиску(для газових систем), для каталітичних процесів – від властивостей каталізаторів:

$$W=f(C, T, P, \text{kat}).$$

Константа швидкості реакції виражається рівнянням Арреніуса:

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

або в логарифмічному вигляді

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (1.2)$$

де k_0 – передекспоненційний множник;

e – основа натурального логарифму;

E – енергія активації процесу;

R – молярна газова стала;

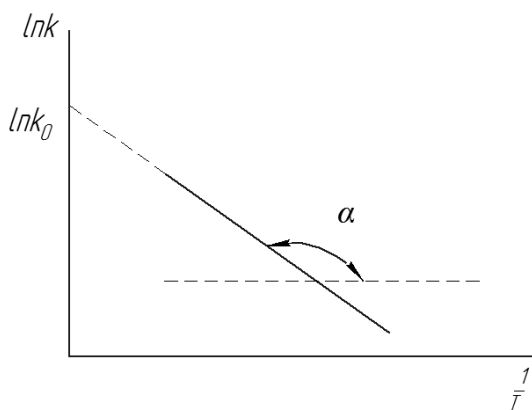
T – температура, К.

Підставимо вираз k (1.2) в кінетичне рівняння (1.1)

$$W = k \cdot C^n = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C^n. \quad (1.3)$$

З наданих рівнянь випливає, що K , α і W залежать також (окрім C, T) від хімічних і фізичних властивостей реагуючих речовин, гідродинамічних умов процесу тощо.

$K=f(T)$ – ця залежність має лінійний характер.



З рівняння (1.2) по експериментальним даним можна визначити K_0 , E , K при будь-якій температурі:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{R}{T}.$$

При дуже високій температурі можна прийняти:

$$T \rightarrow \infty, k \rightarrow k_0; \quad \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \approx 0, \text{ тоді } k=k_0.$$

Чим більша E , тим менша швидкість реакції, якщо припустити, що $K_0 = \text{const}$.

Залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа, для більшості процесів:

$$\frac{W_{T+10}}{W_T} = 2 \div 4 \quad (\gamma - \text{температурний коефіцієнт реакції});$$

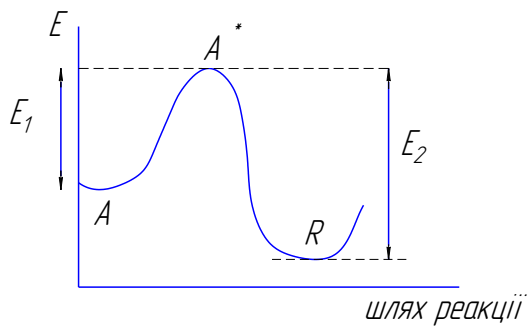
$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma.$$

Розглянемо вплив температури на залежність $X=f(T)$ і $W=f(T)$ для різних типів реакцій.

Енергія активації процесу – це мінімальний надлишок енергії, над середньою внутрішньою енергією молекул, необхідний для того щоб відбулася хімічна взаємодія (енергетичний бар'єр, який має подолати молекула при переході з одного стану реакційної системи в інший).

Розглянемо E для елементарних реакцій.

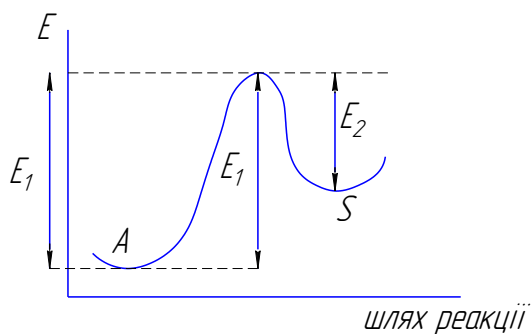
$A \leftrightarrow R + Q$ (оборотна екзотермічна реакція)



E_1 – енергія активації прямої реакції;
 E_2 – енергія активації зворотної реакції.

$$E_2 > E_1.$$

$A \leftrightarrow R - Q$ (оборотна ендотермічна реакція)



$$E_2 - E_1 < 0,$$

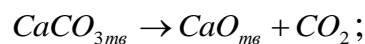
тобто температура може здійснювати як позитивний, так і негативний вплив на показники ХТП.

1.6 Топохімічні процеси

До класу топохімічних реакцій слід віднести чисельні процеси, в яких серед вихідних речовин, а також серед продуктів реакції є хоча б по одній твердій речовині.

Приклади топохімічних реакцій

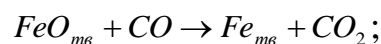
— випал природної мінеральної сировини:



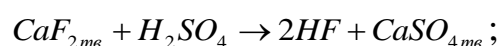
— розкладання кристалогідратів та ін. подвійних сполук:



— гетерофазні реакції обміну у системі Г–Т:



— численні варіанти реакцій у системі Т–Р:



— відновлення металів з руд, вилуговування (наприклад, під час отримання глинозему Al_2O_3).

Для всіх цих реакцій характерна одна особливість: процес розвивається на поверхні поділу двох твердих фаз — вихідної речовини та продукту.

Назва «топохімічні» пов'язана з грецьким словом *topos* — місце, місцевість.

Для топохімічних реакцій швидкість визначається як зміна ступеня перетворення речовини (глибини перетворення) у часі:

$$W = \frac{dx}{d\tau}.$$

Графічні залежності $W = f(\tau)$ для більшості топохімічних реакцій мають S-подібну (сигмоїдну) форму.

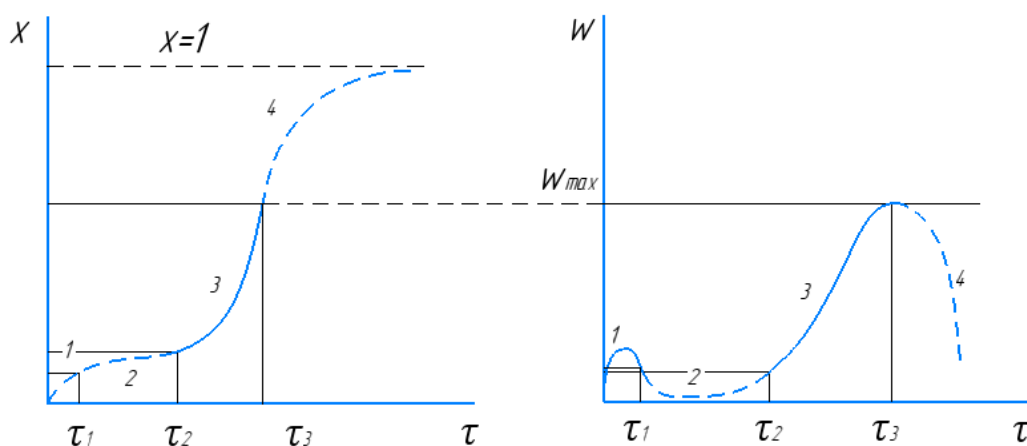


Рисунок 1.1 - Залежності ступеня перетворення реагентів та швидкості реакції від часу.

На початковій ділянці кривої (ділянка 1) швидкість перетворення доволі велика, оскільки перетворення відбувається на вихідній поверхні. Потім швидкість перетворення зменшується — період індукції (ділянка 2), під час якого реакція не відбувається практично зовсім або проходить дуже повільно. Після індукційного періоду має місце ділянка прискорення 3, що триває до точки перегину кривої. У період прискорення швидкість перетворення — найбільша. Ділянка 4 відповідає періоду спадання швидкості (вповільнення) реакції, що наближається до завершення.

Всі ці ділянки одночасно представляються на теоретичному графіку. На графічних залежностях, що побудовані за експериментальними точками, деякі з ділянок можуть бути навіть відсутніми.

Наявність превалюючих ділянок залежить від питомої поверхні, характеру перетворення, порушень кристалічної ґратки, співвідношення молярних об'ємів вихідної та утворюваної фаз, форми та числа зародків, а також від особливості швидкостей зростання числа ядер зародків у часі.

Т. ч. кінетика топохімічних реакцій залежить, у першу чергу, від закону утворення ядер, тобто виникнення потенційних центрів реакції, та від закону росту ядер.

Схема поширення реакцій у кристалі виглядає наступним чином:

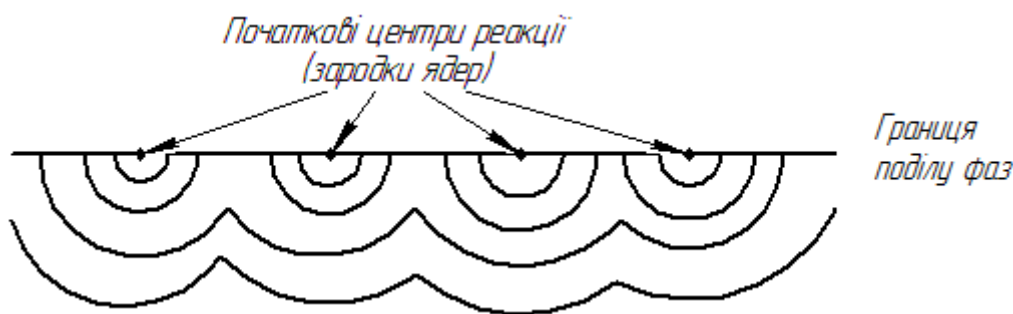


Рисунок 1.2 - Розвиток та зливання сферичних ядер твердого продукту при топохімічній реакції.

Біля поверхневих зародків починається ріст ядер, у даному випадку сферичних. У процесі реакції збільшується поверхня ядер, тобто поверхня поділу фаз вихідної речовини та твердого продукту, у зв'язку з чим реакція прискорюється. Коли ядра зливаються, площа поверхні, а відповідно і швидкість реакції, сягають найбільших значень. Надалі настає вповільнення. Ця картина може значно ускладнюватися розтріскуванням кристалів та ін.

Кінетичне рівняння Єрофєєва-Колмогорова описує утворення ядер зі зростаючою швидкістю:

$$x = 1 - e^{-kt^n},$$

де k — константа;

x — ступінь перетворення;

τ — час;

n — сума кількості послідовних стадій, що необхідні для утворення стійкого зародка нової фази, та умовного числа, що відображає форму цього зародка (кількість напрямів росту): для сферичного — 3, циліндричного — 2, плаского — 1:

$$n = \sigma + a,$$

де σ — число елементарних стадій при перетворенні зародка в активно зростаюче ядро;

a — залежить від кількості напрямів, у яких зростають ядра.

Наприклад, для випадку $n = 3$ можливі три варіанти:

- 1) $\sigma = 0, a = 3$ — зростання постійного числа сферичних ядер;
- 2) $\sigma = 1, a = 2$ — одностадійне утворення циліндричних ядер;
- 3) $\sigma = 2, a = 1$ — двостадійне утворення пласких ядер.

σ також враховує, за законом якого порядку (1-го, 2-го і т. д.) утворюються зародки. При цьому враховується частка фіктивних зародків.

Рівняння Єрофєєва-Колмогорова добре описує процеси термічного розкладання (наприклад, перманганату калію), як процесу в цілому. Існує ряд рівнянь, що описують процес постадійно (рис. $W = f(\tau)$ та $x = f(\tau)$).

Наприклад, для стадії спадання швидкості реакції (ділянка 2) застосовують рівняння «сфери, яка стискається».

Якщо припустити, що на кожному кристалі твердого реагенту утворився суцільний шар твердого продукту та що швидкість реакції пропорційна поверхні поділу фаз, що зменшується у процесі «стискання» (витрачання) реагенту, тобто по мірі проходження реакції, то для кристалу сферичної форми можна записати:

$$W = \frac{dx}{d\tau} = k \cdot (1-x)^{2/3}.$$

Рівняння «сфери, яка стискається» застосовується для систем Р – Т та Г - Т.

2 ЕНЕРГЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ

2.1 Поняття «Ексергія»

Ексергія – це технічно придатна енергія, це енергія системи, що може бути утилізована.

Енергія	Ексергія
1) Залежить лише від параметрів системи і не залежить від параметрів навколишнього середовища;	1) Ексергія системи залежить як від параметрів системи, так і від параметрів навколишнього середовища;
2) Завжди має значення відмінне від нуля і приймає значення у відповідності з рівнянням Ейнштейна: $E = mc^2$, $E \neq 0$;	2) Може мати значення рівне нулю: при повній рівновазі з навколишнім середовищем;
3) Підлягає закону збереження в будь-яких процесах і знищуватись не може;	3) Підлягає закону збереження тільки в оборотних процесах, в реальних необоротних процесах може повністю/частково знищуватись – закон Гуї-Стодоли;
4) Перетворення одних форм в інші, в тому числі для оборотних процесів, обмежене за умовами другого закону термодинаміки.	4) Перетворення одних форм в інші для оборотних процесів не обмежене за умовами другого закону термодинаміки.

Ексергія рівна найбільшій (величина максимально корисної) роботі, яку може здійснити речовина – енергоносіє при переході в оборотному процесі із даного стану в рівноважний з навколишнім середовищем.

2.2 Вторинні енергоресурси (ВЕР)

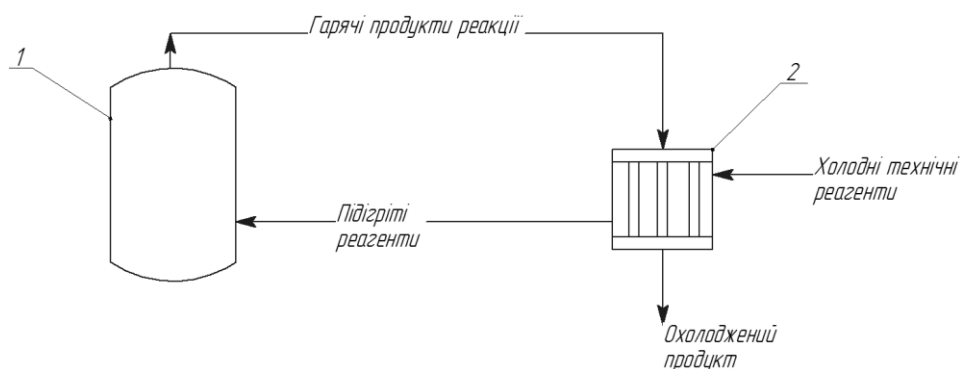
ВЕР – енергетичний потенціал продуктів, відходів (побічних і проміжних продуктів), які утворюються в технологічних процесах.

Установки ВЕР:

- рекуператори;
- регенератори;
- котли-утилізатори;
- установки надлишкового тиску;

– теплові насоси.

Рекуператори (рекупераційні установки) являють собою, як правило, реакційний апарат і різноманітного типу теплообмінник. Теплообмін між холодними реагентами і гарячими продуктами в даному випадку здійснюється в трубчатому теплообміннику через стінку – установки даного типу називаються рекуператорами.



1 – реакційний апарат; 2 – теплообмінник

Рисунок 2.1 – Рекупераційна установка.

Регенератори слугують для утилізації теплоти вихлопних і димових газів високотемпературних процесів (процеси коксування вугілля, виробництво сталі, металургійні виробництва). Регенератори – це періодично діючі камери, заповнені насадками із вогнетривкого матеріалу (шамотна цегла).

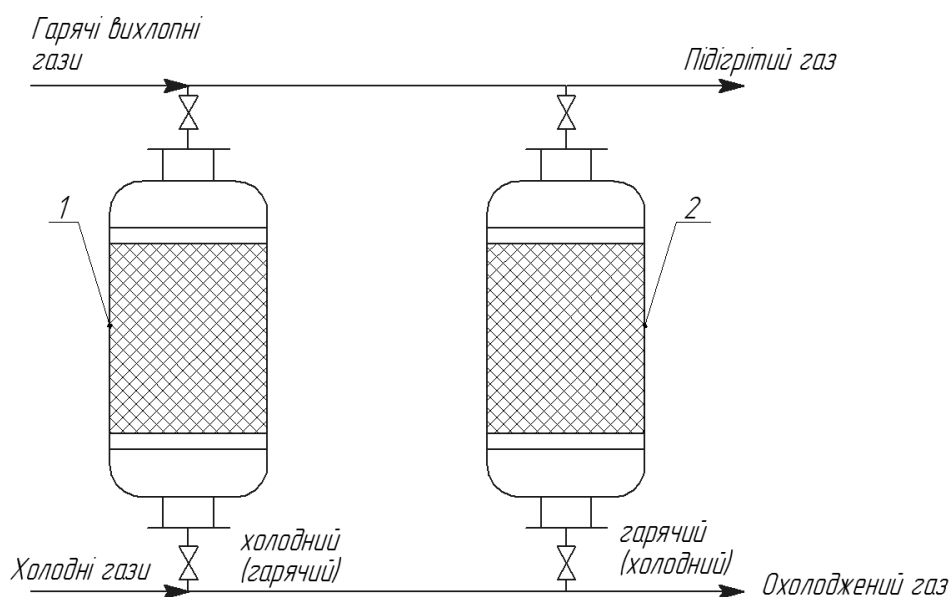


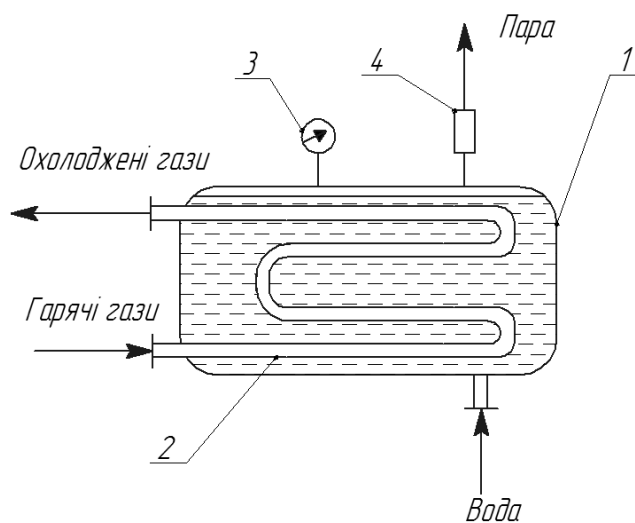
Рисунок 2.2 – Регенератори.

Для безперервного процесу необхідно мати мінімум дві камери. Гарячий газ проходить спочатку перший регенератор, нагріваючи його насадки, холодний газ проходить через другий регенератор, з раніше нагрітими насадками, і нагрівається, потім проходить переключення регенераторів.

Котли-утилізатори використовують теплоту димових і технологічних газів для виробництва пара різних параметрів.

Гарячі газу рухаються по трубах змієвика, розташованого в корпусі котла, в міжтрубному просторі знаходиться вода (знесолена). Утворений пар проходить вологовідділювач 4 і виводиться з котла та направляється споживачу.

Такі котли-утилізатори використовують на виробництві сульфатної і нітратної кислот; якщо теплота димових газів використовується для нагрівання живильної води котлів, а також для повітряного дуття – такі апарати називаються водяними економайзерами і повітрянагрівачами.



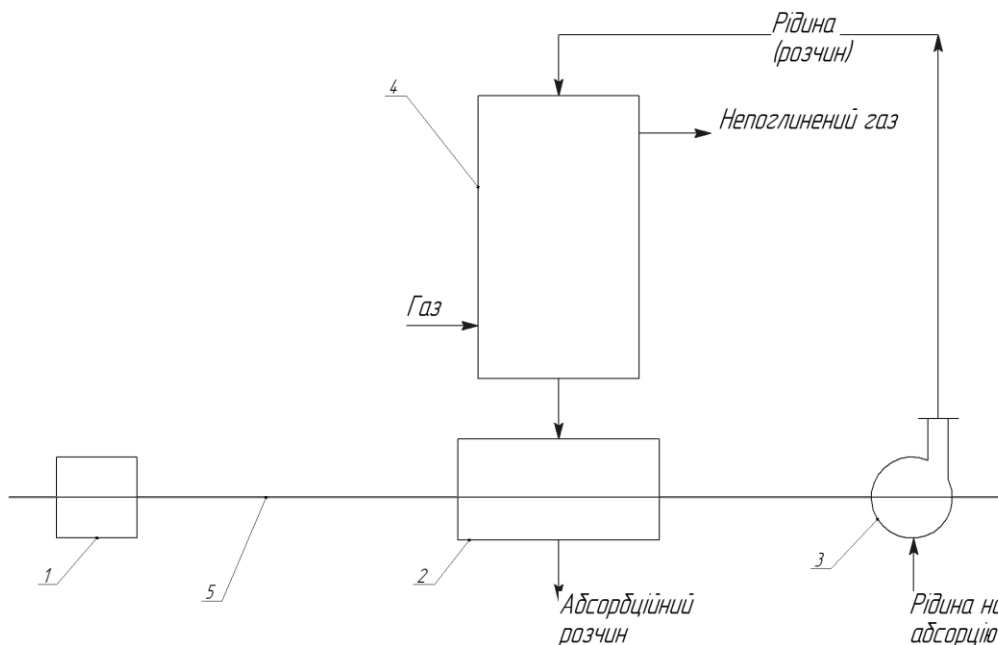
1 – корпус котла-утилізатора; 2 – труби змієвика; 3 – манометр; 4 – вологовідділювач

Рисунок 2.3 – Котел-утилізатор.

Установки використання надлишкового тиску

Зріджений газ подається в абсорбційну колону 4 знизу. Зверху колона зрошується рідиною, рідина під тиском на виході із абсорбційної колони 4

потрапляє на робоче колесо турбіни 2, що знаходиться на одному валу 5 з багатоступеневим насосом 3 і електродвигуном 1. Турбіна 2 обертає робоче колесо насоса 3, що перекачує абсорбційний розчин в абсорбційну колону 4 для зрошення і поглинання газів. Втрати електроенергії компенсуються за рахунок електродвигуна 1.



1 – електродвигун; 2 – турбіна; 3 – насос; 4 – абсорбційна колона; 5 – вал

Рисунок 2.4 – Установа використання надлишкового тиску.

2.3 Теплові насоси

Найбільші резерви збільшення енергетичної ефективності адсорбції, звісно, пов'язані із створенням нових адсорбентів. В найбільш розповсюджених на даний момент установках з періодично працюючими адсорберами частка умовно корисного тепла (під яким розуміється теплота адсорбції домішок, що десорбуються) не перевищує 30 %. Решта енергії, яка вводиться в процес, витрачається на нагрівання адсорбента і конструкції, витрати з газами, які покидають адсорбер при регенерації, і витрати в навколишнє середовище за рахунок випромінювання. Очевидно, що при інших рівних умовах частку корисної енергії можна збільшити, якщо застосовувати адсорбенти з більш високою адсорбційною здатністю.

Інший спосіб підвищення ефективності полягає в переході від процесів періодичних до процесів безперервних. Здійснення окремих операцій, що відповідають стадіям періодичного процесу, в спеціальних апаратах виключає витрату енергії на нагрівання конструкції та дозволяє рекуперувати тепло ряду потоків. Проте можливість створення безперервних процесів також пов'язана з необхідністю застосування адсорбентів, які володіють певною сукупністю властивостей і, насамперед, високою механічною міцністю. Можна припустити, що рішенням проблеми енергозбереження буде сприяти і розширенню галузей застосування безперервних процесів, і виробництву спеціальних адсорбентів для них.

Утилізація промислового тепла, що викидається, стане можливою, якщо техніка буде мати у своєму розпорядженні адсорбенти, які регенеруються при 50 – 150 °С.

Економія енергії особливо важлива для типових установок: сушіння повітря, рекуперації розчинників, виробництва захисних атмосфер.

У теперішній час проводяться інтенсивні дослідницькі роботи по створенню на основі адсорбентів сховищ енергії. Такими сховищами є теплові насоси, що призначені для перетворення сонячної радіації і тепла електроенергетики і промислових підприємств, що викидається, в енергію, яка використовується для обігріву житлових будинків, адміністративних будівель і промислових споруд в зимовий період і для охолодження в них повітря влітку. Відзначимо, що приблизно 30 % енергії, яка виробляється в промислово розвинутих країнах, витрачається на ці цілі.

У сховищах енергії корисною властивістю адсорбента є його здатність виділяти тепло при адсорбції. За рахунок енергії недефіцитних джерел адсорбент регенерують. Ємність з адсорбентом герметизують, отримуючи по суті акумулятор тепла, розрядження цього акумулятора відбувається при контактуванні відрегенованого адсорбента з водою чи її парами. Ємність такого джерела енергії досягає 250 – 700 кДж/м³ адсорбента. Тривалість розрядження регулюють швидкістю введення води (парів води). В якості

робочих матеріалів сховища випробувані силікагель, активний Al_2O_3 та цеоліти. Проведені успішні випробування сховищ ємністю 1 та 6 м³ з новими адсорбентами.

Теплові насоси – принципово нові енергетичні пристрої. Принцип дії і будова теплових насосів аналогічні холодильним машинам, але вони призначені для вироблення тепла. Теплонасосні станції, вже існують в ряді країн, відбирають теплоту морських, річкових (а також стічних) вод і обігрівують об'єкти, де потрібна помірною температура, не вище 60 – 80 °С. Теплові насоси не забруднюють навколишнє середовище і є економічними, тому що використовують незначну кількість електроенергії.

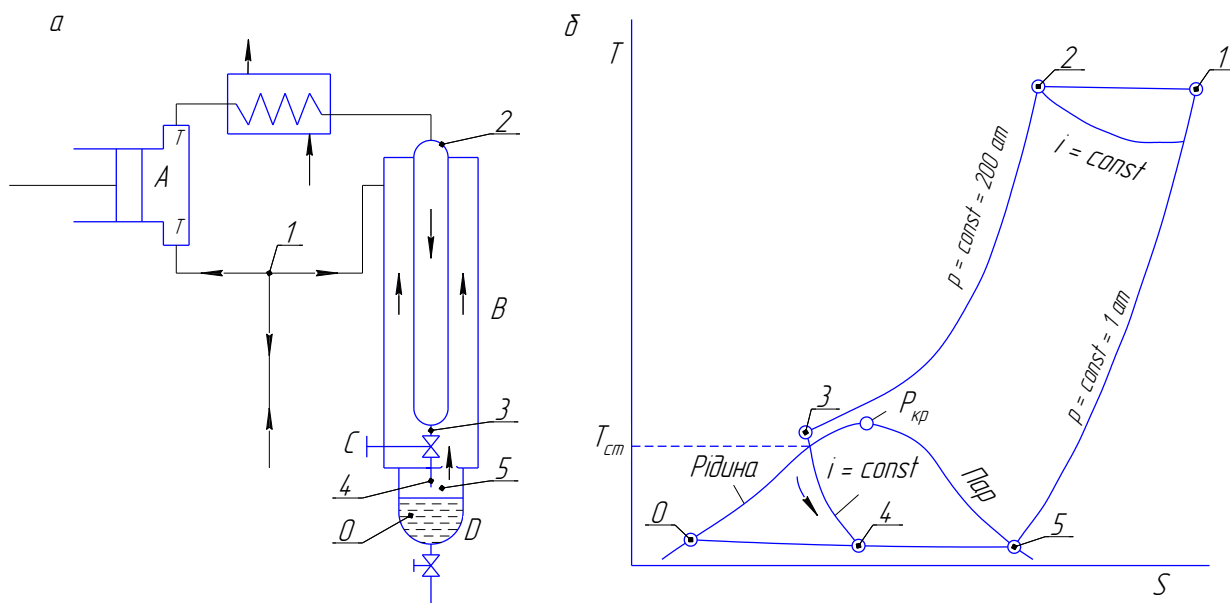
Прикладом багатократного використання теплоти варто віднести дистиляційну колону, в якій багатократно пряме випаровування відбувається на кожній тарілці з використанням теплоти конденсації висококиплячого компоненту (випаровується компонент з більш низькою температурою кипіння). Якщо в цьому випадку використовувати тепловий насос (термокомпресор) для стискання парів, які «виходять» з верхньої частини колони, то температурний потенціал їх збільшується, і вони можуть бути використані для нагрівання колони.

2.4 Багаторазове використання теплоти

Часто застосовуване багаторазове використання теплоти дає можливість поліпшити тепловий баланс установки, так як ентальпія 1 кг пари, що покидає систему, дещо нижче ентальпії пари, що витрачається на нагрівання.

Виникає, однак, проблема зниження температури, оскільки «вторинна» теплота надходить в процес з її носієм, температура якого нижче температури системи; отже, при безпосередньому поверненні такого теплоносія не можна нагріти систему, з якої він вийшов. Тому його можна застосовувати або в тому випадку, коли є менш нагріті потоки, або

попередньо збільшити температуру додатковим підведенням енергії (наприклад, в турбокомпресорі).



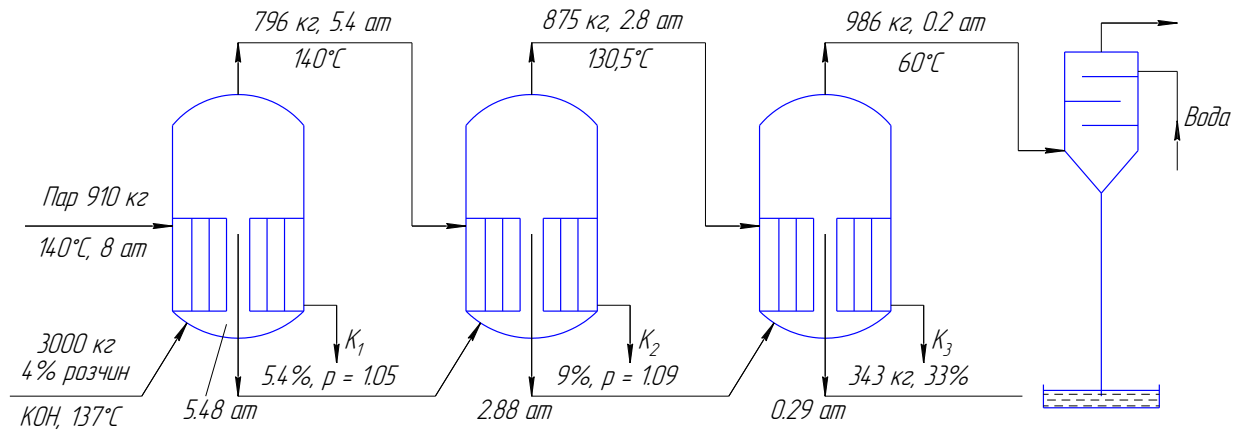
а – принципова схема установки; б – діаграма в системі координат Т–s;
 А – компресор; В – теплообмінник; С – дроселювальний клапан; D – збірник
 рідкого повітря

Рисунок 2.5 - Спрощений цикл Лінде для спалювання повітря.

При багаторазовому випаровуванні використовується теплота вторинної пари, отриманої в попередніх апаратах (рис. 2.5). Таким чином вдається підвищити ефект використання теплоти пари, що надходить на першу сходинку системи (первинна пара).

На рисунку 2.6 дані значення параметрів процесу концентрування 4% розчину гідроксиду калію у трьох випарних апаратах Роберта. Різниця температур первинної гріючої пари і відходячої із останнього апарату вторинної пари складає 110°C (рушійна сила процесу). Ця різниця пропорційна швидкості процесу і, отже, обернено пропорційна площі поверхні теплообміну (при певній кількості теплоти, яка переноситься, і рівних опорах процесу на кожній сходинці, коли товщина стінок апаратів і конструкційних матеріалів однакова).

Для нагрівання рідини до температури кипіння в кожному апараті і повного вирівнювання температур гріючого теплоносія і рідини (тобто випадку, що не має практичного значення) потрібна деяка мінімальна різниця температур. Ця різниця залежить від підвищення температури кипіння рідини в кожному з останніх апаратів.



Кількість речовин в потоках наведено в розрахунку на 1 год. K_1 – K_2 – конденсати

Рисунок 2.6 - Схема багатокорпусної випарки.

Зміна температури кипіння обумовлена збільшенням вмісту КОН в розчині, одночасним збільшенням його густини, підвищенням гідростатичного тиску у верхній частині кожного з випарних апаратів. Температура кипіння в першому апараті збільшується на $2,8^\circ\text{C}$, а в другому – на $3,8^\circ\text{C}$, у третьому – на $16,3^\circ\text{C}$, тобто разом на $22,9^\circ\text{C}$. Це і є мінімальна різниця температур, необхідна для проведення процесу в даній системі. Ми ж маємо в своєму розпорядженні значно більшу різницю температур і, отже, могли б збільшити кратність процесу. Тоді зменшилися б витрати пари на випарування 1 кг води, але одночасно знизилася б рушійна сила теплопередачі в кожному апараті і збільшилася б сумарна площа теплообмінної поверхні. У розглянутому випадку необхідні площі теплообмінних поверхонь для окремих апаратів складають: перший – $38,5 \text{ м}^2$, другий та третій – 32 м^2 .

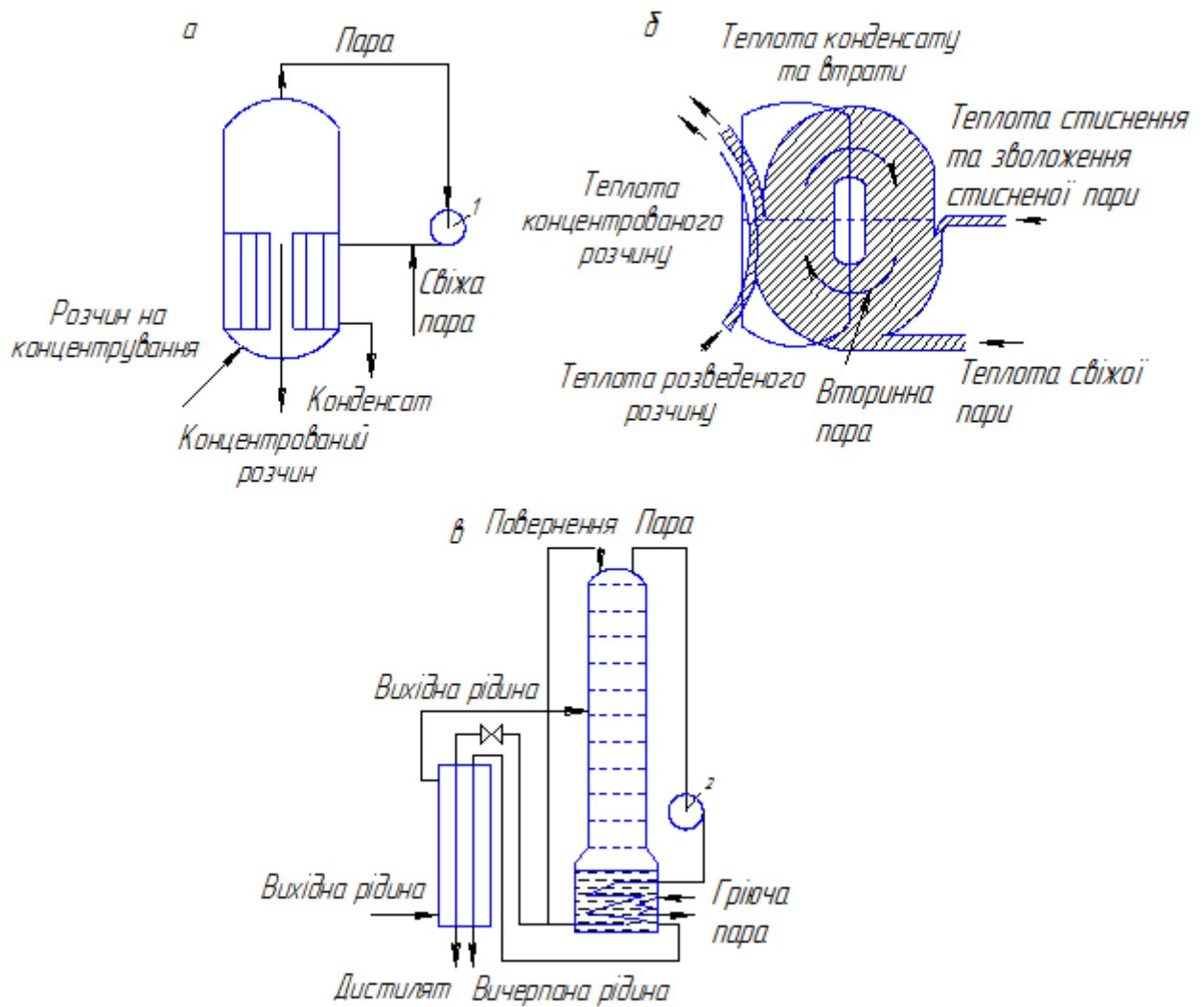
Таблиця 2.1 - Витрати пари в залежності від кратності випарювання

Кратність випарювання	1	2	3	4	5
Витрати пари, кг/кг випарюваної води	1,1	0,57	0,4	0,3	0,27

Наведені значення витрати пари звичайно орієнтовні (залежать від характеристики розчину і конструкції апарату), однак вони переконливо свідчать про те, що зайве збільшення кратності випарювання економічно не вигідно, оскільки витрати пари тоді зменшуються незначно, а поверхні теплообміну повинні збільшуватися. Оптимальна кратність випарювання 3–5.

Недоліками розглянутої системи являються необхідність установки великих гріючих поверхонь, що виконуються часто з врахуванням корозійної стійкості з спеціальних марок сталі, і висока температура проведення процесу в першому апараті, що не рекомендується для речовин, що підлягають в таких умовах розпаду (як, наприклад, і харчовій промисловості). Цього можна запобігти, застосовуючи трубокомпресор, тобто адіабатичне спалювання пари, внаслідок чого їх температура зростає при невеликій витраті механічної роботи. Таким чином, теплота вторинної пари (декілька менша, ніж у випадку первинної пари) може бути знову використана для подальшого концентрування того ж розчину, із якого вони утворилися. Схема установки і якісний поточний баланс наведені на рисунку 2.7, а і б.

До прикладів багатократного використання теплоти слід віднести дистиляційну колону, в якій багатократне пряме випарювання проводиться на кожній тарілці з використанням теплоти конденсації висококиплячого компонента (випаровується компонент з більш низькою температурою кипіння).



а – випарка; б – якісна діаграма потоків теплового балансу випарки; в –
дистиляційна колона;

1 – трубокомпресор; 2 – тепловий насос

Рисунок 2.7 - Схема використання теплового насосу.

Якщо в цьому випадку застосовуються тепловий насос (термокомпресор) для стиснення пари, що виходить з верху колони (рисунок 2.7), то температурний потенціал їх підвищується, і вони можуть бути використані додатково для нагрівання колони.

З багаторазовим використанням теплоти доводиться також мати справу, якщо який-небудь процес проводиться в автоклавах і реагуюча суміш нагрівається гострою парою. Коли реакція проходить в одиничному випадку періодично, після її закінчення систему потрібно декомпресувати до

атмосферного тиску, і тоді втрачається теплота пари під час декомпресії. Якщо ж використовувати декілька послідовних автоклавів, в останньому з яких тиск буде максимально необхідним для даного процесу, і перекачувати суміш із одного апарату в інший (каскад реакторів), а пару з автоклаву з більш високим тиском відбирати в наступний, то майже всю теплоту свіжої пари можна використовувати згідно схеми, яка представлена на рисунку 2.8. У даному випадку здійснюється тепловий протитік. Іноді потрібно проводити процес у системі, де тиск спочатку підвищується до заданої величини, а після цього змінюється до атмосферного, щоб продукт не виходив із останнього автоклаву під високим тиском. Схема передачі пари із одного автоклаву в інший стає складною, і зазвичай потрібно шукати оптимальне рішення. Чим більша кількість реакторів в каскаді, тим краще використовується тепло, але, як і в випадку багаторазового випарювання, існує деякий оптимум.

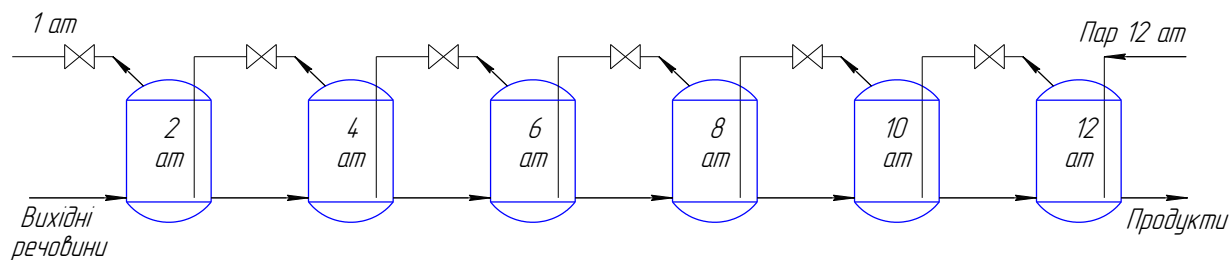


Рисунок 2.8 - Схема руху гріючої пари в каскаді автоклавів при прямому нагріванні.

2.5 Теплова стійкість процесів та реакторів

Далеко не будь-який стан хімічної системи, який відповідає рішенням рівнянь, описуючих її, реалізується на практиці. Це пояснюється різними відхиленнями початкових умов та параметрів системи, що здійснюють збурюючу дію на стаціонарний стан. Реалізуються лише стійкі стани.

Виникає задача знаходження рішень, відповідаючих стійким станам. Фізично стійкість потрібно розуміти наступним чином. Стаціонарний стан системи стійкий, коли яке-небудь мале відхилення, виникнувши в деякий момент часу, після усунення причини, що викликала відхилення, поступово

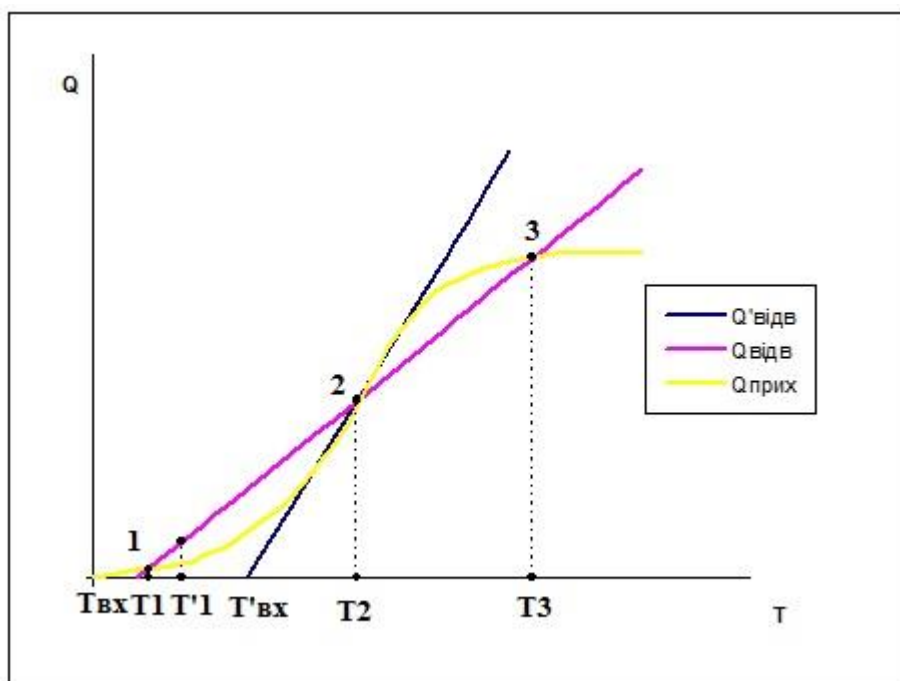
зникає і вихідний стаціонарний стан відновлюється. Якщо ж за незначного збурення будь-якого параметра системи (температури, концентрації, тиску тощо) відхилення від стаціонарного стану системи збільшуються в часі, то даний стан нестійкий. Для реалізації нестійких режимів необхідна примусова стабілізація.

Стійкі та нестійкі стани потрібно обирати на основі аналізу поведінки системи (процесу або реактора) в часі після закінчення дії якого-небудь збурення.

Стійкість реакторів за А.М. Ляпуновим означає, що малі збурення стійкого стану за зміни часу не виводять технологічний режим за межі деякого околу стаціонарного стану реактору або по-іншому, незначні збурення викликають малі відхилення від вказаного стану. Визначення числа стаціонарних станів та їх стійкість є важкою математичною задачею.

Розглянемо графічно стійкість реактора для екзотермічної реакції (за Ляпуновим А.М.).

Для простої необоротної екзотермічної реакції $A \rightarrow R + Q$ залежність швидкості процесу від температури виражається S-подібною кривою. Оскільки швидкість виділення тепла $Q_{\text{прих}}$ пропорційна швидкості процесу, то залежність $Q_{\text{прих}}$ від T також описується S-подібною кривою.



$Q_{\text{відв}}$ – швидкість відведення тепла з потоком продуктів і графічно це пряма лінія, з віссю T перетинається за $T_{\text{вх}}$. Кут нахилу залежить від властивостей системи $R_{\text{см}}$, $\rho_{\text{см}}$, C_p . За стаціонарного стану (тобто при незмінних в часі показниках технологічного режиму) $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{відв}}$.

При цьому $Q_{\text{прих}}$ та $Q_{\text{відв}}$ можуть перетинатись в одній або декількох точках. Точки перетину 1, 2, 3 можуть бути стійкими і нестійкими. За нестійкого стаціонарного стану будь-яке збурення призводить до переходу процесу в інший стійкий стан. При роботі апаратів можливі випадкові коливання параметрів технологічного режиму, в тому числі температури.

Розглянемо стаціонарний стан, відповідаючий точці 1. Якщо за яких-небудь причин відбудеться підвищення температури на $\Delta T_1 = T'_1 - T_1$, то збільшиться і швидкість тепловиділення ($Q_{\text{прих}}$), і швидкість тепловідведення. Але, як видно з графіка, швидкість тепловідведення буде вищою за швидкість тепловиділення; після зняття збурення реактор почне охолоджуватись і процес повернеться в початковий стаціонарний стан за T_1 . Проте в цій точці 1 інтенсивність роботи реактора буде низькою через низьку швидкість процесу.

Стаціонарний стан за T_2 (точка 2) є нестійким, оскільки при виведенні процесу зі стану рівноваги відхилення будуть зростати і процес перейде в інший стаціонарний стан, відповідаючий точці 3, за підвищення температури $\Delta T = T_3 - T_2$. При цьому $Q_{\text{прих}} > Q_{\text{відв}}$ і можливі навіть теплові вибухи. Вище точки 3 ($T_3 + \Delta T$) швидкість відведення тепла виявиться вищою швидкості його виділення. Отже, після зняття збурення (випадкового чи штучного) реактор охолоджується до переходу в стаціонарний стан, що відповідає температурі T_3 . режим процесу, який відповідає стаціонарному стану в області високих температур, є найсприятливішим, оскільки швидкість процесу велика.

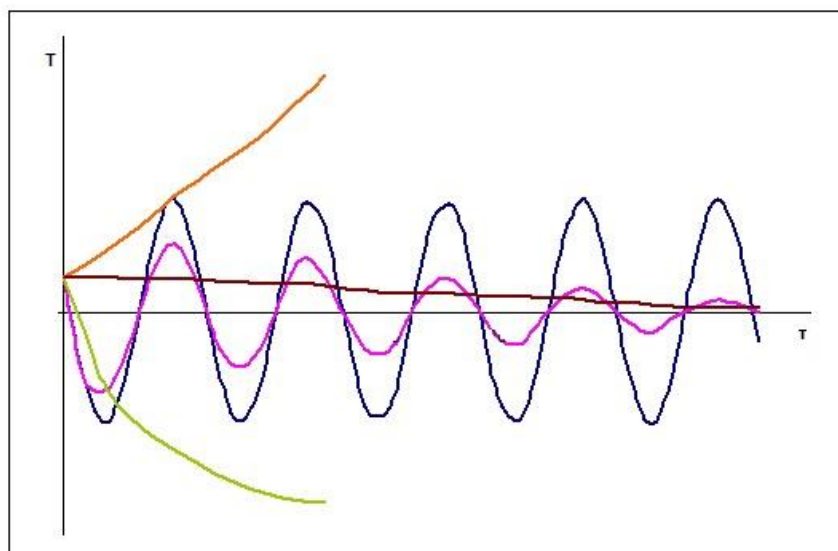
На практиці можлива така ситуація, коли робота за високої температури не вигідна через низьку вибірковість і раціональна температура повинна бути близькою до T_2 . Для забезпечення стійкості роботи за цієї

температури необхідно збільшити інтенсивність тепловідведення (наприклад, шляхом збільшення швидкості подачі реагентів або введенням в реакційну зону теплообмінних елементів) та змінити температуру входу. За достатньо великих їх значень пряма тепловідведення $Q'_{\text{відв}}$ буде крутішою за $Q_{\text{відв}}$ і можна забезпечити стійкий перебіг процесу при високій вибірковості.

Загальна умова забезпечення стійкості полягає в тому, що пряма тепловідведення повинна йти крутіше кривої $Q_{\text{прих}}$ в точці їх перетину, тобто:

$$\frac{dQ_{\text{відв}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{прих}}}{dT}.$$

Графічно відхилення від стаціонарного режиму:



Аналіз температурної стійкості роботи реакторів є відповідальним етапом при розробці технологічних схем, виборі обладнання та визначенні оптимальних (раціональних) умов проведення ХТП.

3 ХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА ПАЛИВА

3.1 Переробка твердого палива

3.2 Переробка рідкого палива.

3.2.1 Методи переробки нафти. Схема прямої перегонки нафти.

Схема каталітичного крекінгу нафти.

3.1 Переробка твердого палива

Вугілля - найбільш розповсюджене на землі органічне паливо. Згорання вугілля типовий хімічний процес. Але використання вугілля для отримання енергії має певні недоліки, так як вугілля має в своєму складі окрім карбона, водню і кисню – азот, сірку та інші мінеральні компоненти.

В масштабах планети щорічні викиди вираховуються мільйонами тонн:

- оксидів сірки – 200;
- оксидів азоту – 65;
- вуглеводнів – 80;
- пил та аерозолі – 250;
- вуглекислий газ – 400 млн. т.

Методи переробки твердого палива можна поділити на 3 групи: Піроліз – нагрів палива в закритих реакторах без доступу повітря. Розрізняють напівкоксування (низькотемпературний піроліз) – нагрівання проводять до температури 500-580°C і коксування – високотемпературний піроліз – 900-1100°C.

Газифікація – це процес високотемпературної переробки органічної частини палива в горючі гази шляхом неповного окиснення повітрям, водяною парою, або їх сумішшю при температурі $\approx 1000^\circ\text{C}$.

Гідрогенізація (гідрування) – процес обробки палива воднем при високих температурах і тиску в присутності каталізаторів. В світовому паливному балансі підвищується роль твердого палива.

Сирий бензол – суміш CS_2 (сірковуглецю), бензолу, толуолу, ксилолів, кумарона та інші речовини. При ректифікації сирого бензолу отримують ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилоли).

Перспектива подальшого розвитку використання вугілля:

- спалювання суміші вугілля та нафти (запропоновано 100 років тому), отримання вугільної суспензії – складна задача.
- суспензія вугілля в воді, розроблюються методи спалювання суспензії вугілля в спиртах.

Застосування вугільних суспензій перспективно для транспортування вугілля по трубопроводах на великі відстані. В США вже більше 20 років експлуатується вуглепровід довжиною більше 400 км. Причому його будівництво обійшлося втричі дешевше чим будівництво залізничної дороги на ту саму відстань. В районі Кузбаса функціонує один невеликий вуглепровід.

Один з основних шляхів розвитку методів спалювання вугілля – використання топків з кип'ячим шаром ($P = P_{атм}$, і збільшене). Данні установки розроблюються. Важлива задача – отримання з твердих палив рідких.

3.2 Переробка рідкого палива

Д. І. Менделєєв казав: «Це паливо (нафта) не має конкурентів поміж звичайними видами палива, не лише тому, що займає мало місця, горить до кінця і при проходженні не потребує догляду, але і тому, що нагріваюча здатність (теплопродуктивність) нафти набагато більша, ніж найкращого кам'яного вугілля».

Майже, за 100 років, минулих з того часу, коли було зроблено данне висловлювання, основне призначення нафти та нафтопродуктів – бути паливом – залишилось майже без змін: на початку 80-х років спалювалось 94% видобутої нафти і ситуація в найближчі 10 років кардинально не зміниться.

В 1980 р. світові запаси нафти обчислювалися в 91,4 млрд. т, а загальносвітовий добуток нафти складає більш 3 млрд. т.

Добуток нафти з надр – складний технологічний процес. Навіть з розвіданого і освоєного місця покладу нафти добути нафту важко, а викачати до «останньої краплі» просто неможливо. До початку 80-х років минулого століття в світі було видобуто 50 млрд. т нафти, а в закинутих місцях покладу нафти залишено більше 80 млрд. т.

Нафта являє собою До складу нафти входять рідкі і розчинені тверді парафіновані вуглеводні, а також ароматичні вуглеводні. Нафта містить також нафтеніві кислоти, смолисті і асфальтові речовини, азотно- та сірковмісні сполуки тощо.

Парафіни – $C_{18}H_{35}$.

Нафтени – вуглеводні ряду циклопентана і циклогексана.

Елементний склад нафти (масові долі %) змінюються в межах: С – 83-87; H_2 – 12-14; S – 0.3-3; O_2 – 0.1-1.0; N_2 – 0.001-0.4.

Класифікація нафти здійснюється за принципом найбільшого вмісту в ній вуглеводнів одного або декількох видів:

- парафінові; парафіно-нафтеніві, нафтеніві, нафтенно-ароматичні, парафіно-нафтенно-ароматичні і ароматичні.

Невуглеводнева частина нафти, особливо сірчисті сполуки, являють собою шкідливі домішки.

З нафти на НПЗ виробляють різноманітні продукти: горючі, змащувальні матеріали, тверді і рідкі суміші парафінів (парафін, вазилін), бітум, електродний кокс, розчинники, ароматичні вуглеводні, та багато іншого.

Сира нафта містить розчинені гази, мінеральні солі, воду і механічні домішки, тому перед переробкою її піддають підготовці і очищенню.

3.2.1 Методи переробки нафти

До первинних методів належить фізичне перероблення нафти, зокрема розділення її на фракції. Фізичні методи базуються на різниці фізичних властивостей компонентів нафти - температури кипіння, кристалізації розчинності. Вторинні хімічні (фізико-хімічні) методи полягають у здійсненні: хімічних перетворень компонентів нафти за підвищених температур, тисків, присутності каталізаторів та за участю реагентів.

Пряма перегонка нафти

Перегонку нафти здійснюють в одно- або двоступеневих установках. В одноступеневих установках процес відбувається за атмосферного тиску з одержанням моторних палив і мазуту. За схемою двоступеневої атмосферно-вакуумної перегонки на першій стадії під атмосферним тиском одержують моторні палива (бензинові та інші фракції) і мазут, який на другій стадії за пониженого тиску розділяють на мастила, гудрони, асфальти. Застосування пониженого тиску необхідне для запобігання термічного розщеплення вищих вуглеводнів

Схема складається з двох ректифікаційних колон, в яких відбуваються наступні процеси. Нафта нагрівається в теплообмінниках і трубчатій печі (\approx до 350°C) подається в ректифікаційну колону 1-ої ступені, де тиск понижають і відбувається випаровування фракції. Пара піднімаючись в верх колони, поступово охолоджується рідиною (флегмою) стікаючою зверху. При взаємодії пара з рідиною, відбувається розділення суміші на фракції по температурам кипіння в результаті багатократного чередування процесів випаровування рідини та конденсації її парів (ректифікація).

Вихід фракцій у разі атмосферно-вакуумної перегонки
нафт різних гатунків

Дистилят (фракції)	Температура перегонки, °С	Вихід, %
Перший ступінь		
Бензин	До 170	14,5 ÷ 20
Лігроїн	160 ÷ 200	~ 7,5
Гас	200 ÷ 250	9,5 ÷ 18,0
Дизельне паливо	240 ÷ 350	5,0 ÷ 17,0
Мазут (залишок)	350	-55,0
Другий ступінь (перегонка мазуту під розрідженням 60 ÷ 800 мм рт.ст.)		
Масла	230 ÷ 370	-25,0
в т.ч. веретенне	230 ÷ 250	
Машинне	260 ÷ 305	-5,0
Легке циліндрове	315 ÷ 325	-3,0
Важке циліндрове	350 ÷ 370	-7,0
Гудрон (залишок)	370	27,0 ÷ 30,

4 КАТАЛІЗ

Для промислового використання будь-якої хімічної реакції необхідною вимогою є висока швидкість досягнення великого виходу продукту. Але багато хімічних реакцій, які мають промислове значення і є термодинамічно можливими, практично не відбуваються через величезну енергію активації. Відомо, що подолати високий енергетичний бар'єр можна значним підвищенням температури. При цьому реакція прискорюється внаслідок збільшення кінетичного руху молекул, тобто зростання ймовірності їх зіткнення і хімічної взаємодії. Проте, якщо навіть підвищення температури є економічно доцільним, що зустрічається дуже рідко, то для більшості процесів здійснити його на практиці неможливо. Справді, в оборотних екзотермічних процесах підвищення температури може змістити рівновагу в зворотній бік настільки, що реакція повністю загальмується. Часто підвищення температури призводить до термічного розкладу реагентів або продуктів реакції, зміни їх агрегатного стану, прискорення утворення побічних або небажаних продуктів реакції. Крім того, значне підвищення температури обмежується можливостями сучасних конструкційних матеріалів. У всіх цих випадках необхідно застосовувати каталіз.

Каталіз – найефективніший і найраціональніший засіб прискорення хімічних процесів. Каталітичні процеси широко використовуються в промисловості, причому сфера їх застосування прогресивно збільшується: понад 90 % нових виробництв, які впроваджуються в хімічну промисловість, ґрунтуються на каталітичних процесах.

Каталітичні реакції описуються загальними законами термодинаміки і кінетики, проте в присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів і вимагають значно нижчих температур, що економічно вигідно. Цілу низку технологічних процесів вдалося здійснити лише завдяки застосуванню каталізаторів.

Каталіз застосовується для одержання важливих неорганічних продуктів: водню, аміаку, сульфатної і нітратної кислот тощо. Особливо

широке і різноманітне застосування каталізу в технології органічних речовин, насамперед в органічному синтезі – в процесах окиснення, гідрування, дегідрування, гідратації, дегідратації тощо. За допомогою каталізаторів одержують найважливіші напівпродукти для синтезу полімерів. Одержання високомолекулярних сполук полімеризацією і поліконденсацією мономерів також здійснюється з участю каталізаторів. На застосуванні каталізаторів ґрунтується багато методів переробки нафтопродуктів: каталітичний крекінг, риформінг, ізомеризація, ароматизація та алкілування вуглеводнів. Багатьох важливих продуктів взагалі не вдалося б одержати, якби в арсеналі хіміків не було потрібних каталізаторів. Синтетичний каучук та яскраві фарби, мило і маргарин, пластмаси і ліки – в їх появі величезну роль відіграли прискорювачі хімічних реакцій. За допомогою каталізаторів природні гази переробляються в синтетичні тканини, що виблискують усіма кольорами веселки, а за міцністю не поступаються металам.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічні), то максимальний вихід цільового продукту можна одержати, застосовуючи *селективний* каталіз, в якому прискорюється хімічна реакція утворення саме цільового продукту, а на швидкість побічних реакцій каталізатор у цьому випадку не впливає.

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій під впливом особливих речовин – каталізаторів, які, беручи участь в реакції, не змінюють свого хімічного складу після закінчення реакції.

Каталізаторами можуть бути гази, рідини і тверді речовини. За фазовим складом реагентів і каталізатора каталітичні процеси поділяють на: гомогенні, гетерогенні і ферментативні (мікрогетерогенні).

У *гомогенному* каталізі каталізатор і речовини, що реагують між собою, знаходяться в одній фазі – газі або розчині. У *гетерогенному* каталізі реагенти і каталізатор знаходяться у різних фазах. **Ферментативний (мікрогетерогенний)** каталіз відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини.

Ферментативний каталіз багатьма показниками відрізняється від звичайного каталізу. Ферментативний каталіз відбувається значно швидше. Тоді як на здійснення реакції із застосуванням хімічних каталізаторів потрібні дні, тижні або навіть місяці. Біохімічний каталіз забезпечує перебіг цієї реакції за кілька секунд чи навіть часток секунди. Унаслідок ферментативних реакцій, на відміну від безферментних, не утворюються побічні продукти (досягається майже 100 %-й вихід кінцевого продукту). Як приклад ферментативного каталізу можна назвати обмін речовин і перетворення енергії в клітинах живого організму.

Якщо в присутності каталізатора реакції прискорюються, то таке явище називають *позитивним* каталізом. Використовуються також речовини, які сповільнюють або гальмують хімічні реакції – *антикаталізатори* або *інгібітори*. Це явище називають *негативним* каталізом.

Загалом прискорювальна дія каталізатора принципово відрізняється від дії інших чинників, що інтенсифікують хімічні реакції: температури, тиску, концентрації, площі поверхні контакту фаз, гідродинамічних умов. У разі введення в систему каталізатора швидкість руху молекул не змінюється. Каталізатор також не впливає на зсув рівноваги, а лише прискорює її досягнення в умовах заданої температури і тиску, тобто є «м'яким» засобом інтенсифікації хімічних реакцій, який не має обмежень, характерних, наприклад, для застосування високих температур і тисків.

Вплив прискорювальної дії каталізаторів полягає у зниженні енергії активації, що відбувається внаслідок зміни механізму реакції. Останній може змінюватися зі зміною стадійності реакції або внаслідок здійснення реакції за ланцюговим механізмом. Зі зміною механізму під дією каталізатора перебіг реакції здійснюється через низку елементарних стадій, кожна з яких вимагає значно меншої енергії активації, ніж реакція без каталізатора. Швидкість реакції тим більша, чим менша енергія активації згідно з рівнянням Арреніуса.

4.1 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах. Области перебігу гетерогенно-каталітичного хімічного процесу. Вплив умов здійснення процесу на його швидкість

Гетерогенний каталіз застосовується в промисловості значно ширше, ніж гомогенний. Більшість гетерогенних каталітичних реакцій – це реакції між газоподібними реагентами за участю твердих каталізаторів. У гетерогенному каталізі, як і в гомогенному, реакція прискорюється внаслідок перебігу новим реакційним шляхом, який вимагає меншої енергії активації. Зміна реакційного шляху відбувається завдяки проміжній хімічній взаємодії реагуючих речовин з каталізатором. У гетерогенному каталізі проміжні сполуки виникають на поверхні каталізатора, не утворюють окремих фаз і не виявляються хімічним аналізом. Ці каталітичні проміжні сполуки мають меншу енергію хімічного зв'язку, ніж молекули в об'ємі, що зумовлює малу міцність цих сполук.

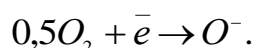
Каталізаторами в гетерогенному каталізі зазвичай служать метали та їх оксиди, що добре проводять електричний струм. При цьому найбільшою каталітичною активністю і розмаїттям каталітичної дії володіють метали великих періодів I, VI, VII, і VIII груп періодичної системи елементів: Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd тощо. Усі ці метали є перехідними елементами з незавершеною d-оболонкою і володіють певними властивостями, які сприяють їх каталітичній активності, а саме: змінним ступенем окиснення, схильністю до комплексоутворення, невисокою роботою переходу електронів з одного енергетичного рівня на інший тощо. Особливо високою каталітичною активністю володіють метали, які мають неспарені електрони на зовнішніх s- і d-орбіталях, тому що це є особливо вигідним для поверхневих взаємодій. Окрім того, каталізаторами можуть бути сполуки, які хоча і не мають у своєму складі перехідних елементів, але володіють напівпровідниковими властивостями: цинку оксид, кадмію оксид,

цинку сульфід тощо. Діелектрики (ізолятори), які не проводять струм, не можуть служити каталізаторами.

Важливу роль у каталізі відіграють активні центри, тобто ділянки поверхні, які володіють підвищеною активністю і особливими адсорбційними властивостями. Це – геометричні неоднорідності поверхні: піки, кути, ребра кристалів або дефекти поверхні. Активні центри можна розглядати як групи атомів, які найменше зв'язані з поверхнею і знаходяться в найсприятливіших умовах для електронного обміну. Адсорбція реагентів відбувається насамперед на активних центрах і супроводжується переходом електронів в d-оболонку від реагуючої молекули до каталізатора і від каталізатора до реагуючої молекули. Перебіг каталітичних процесів за електронним механізмом трактували відомі вчені світу С.З. Рогинський, Ф.Ф. Волькенштейн, К. Хауффе, Ж. Жермен, Г. Шваб та ін.

Шваб, наприклад, дав наочне розшифрування такого типового каталітично-гетерогенного електронного процесу, як окиснення вуглецю (II) оксиду на твердому каталізаторі – цинку оксиді. Познайомимося з цією схемою.

Кисень адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і притягує з нього електрон. Унаслідок цього утворюються негативно заряджені іони кисню:

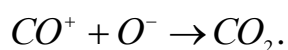


При цьому кисень виконує роль приймача (акцептора) електронів.

Аж ось до поверхні каталізатора підходить вуглецю (II) оксид, який теж адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і віддає йому електрон, при цьому молекули вуглецю (II) оксиду заряджаються позитивно:



Між адсорбованими на поверхні каталізатора різнойменно зарядженими іонами кисню та CO^+ починається хімічна взаємодія і утворюється вуглецю (IV) оксид:



З наведеної схеми стає зрозумілим, що головна роль у таких процесах належить утворенню заряджених адсорбованих молекул та іонів. Зазначимо, що ефект зарядження поверхні каталізатора при адсорбції різноманітних газів і парів сьогодні підтверджений експериментально.

Як приклад гетерогенного каталізу в системі реагенти-гази: каталізатор – тверда речовина (платина) можна навести окиснення аміаку у виробництві розведеної нітратної кислоти. Процес починається з активованої адсорбції кисню на активних центрах поверхні каталізатора. До адсорбованих атомів кисню підходять молекули аміаку, утворюються нестійкі проміжні комплекси «реагенти-каталізатор», в яких старі хімічні зв'язки рвуться, а нові утворюються у вигляді продуктів реакції – NO і H₂O (рис. 4.1).

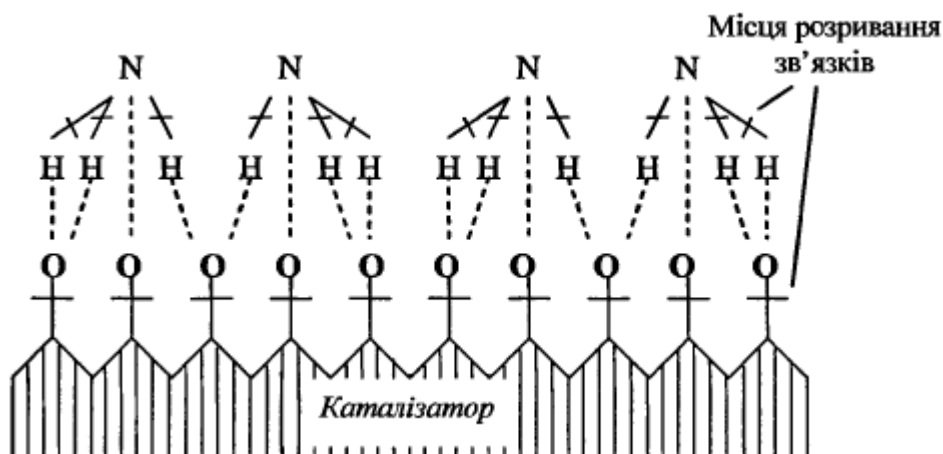


Рисунок 4.1 – Уявна схема окиснення аміаку на поверхні платинового каталізатора (суцільними лініями позначені хімічні зв'язки в молекулах реагентів і адсорбційні зв'язки, пунктирними – утворені зв'язки внаслідок каталізу)

Якщо ж гетерогенний каталіз відбувається за радикальним механізмом, то внаслідок адсорбції утворюється міцний зв'язок молекула – кристалічна ґратка, що сприяє дисоціації молекул реагентів на радикали. Вільні радикали, переміщуючись поверхнею каталізатора, утворюють нейтральні молекули продукту, які десорбуються.

4.2 Каталізатори

Каталізатори являють собою контактні маси. До складу контактних мас входять власне каталізатори, носії та промотори (або активатори).

Носії (трегери) – як правило, термостійкі, міцні, пористі речовини, на які наносять каталізатори й промотори. В якості носіїв частіше всього застосовують Al_2O_3 , силікагель, пемзу, синтетичні алюмосилікати, каолін, азбест, активне вугілля. Завдяки носіям каталізатори не спікаються, мають більшу питому поверхню.

Промотори (або активатори) – речовини, що збільшують активність каталізатора. Це свого роду каталізатор для каталізатору. Частіше всього оксиди лужних та лужноземельних металів. (BaO , K_2O).

Приклад. Ванадієва контактна маса – основа (носій) Al_2O_3 , V_2O_5 , BaO .
БАВ.

4.3 Способи приготування та формування каталізаторних мас

- 1) Найбільш поширений – метод осадження компонентів із розчинів. Цим методом отримують приблизно 80 % каталізаторів. Метод дозволяє в широких межах варіювати пористу структуру і внутрішню поверхню.
- 2) Отримання каталізаторів на носіях методом просочування. Зазвичай пористу структуру просочують розчином, який містить не активні компоненти каталізатора, а сполуки, що переходять в ці компоненти при відповідній обробці. Частіше всього випаровують солі, аніони яких можна легко видалити, шляхом термообробки (нітрати, карбонати, ацетати).
- 3) Каталізатори отримані внаслідок механічного змішування компонентів.
- 4) Шляхом сплавлення окремих компонентів – плавленні каталізатори.

Вид формування – таблетки, гранули, кільця, сідла, зірочки, циліндрики, металеві (Pt) сітки, стружки тощо.

Спосіб формування мас: коагуляція в краплі, екструзія, таблетування, втирання пасти, гранулювання на тарільчатому грануляторі, сушіння в розпилювальній сушарці тощо.

Частіше всього використовується екструзія й таблетування.

При екструзії вологий осад видавлюють із шнеку чи прес-фільтру. Форма і поперечний розмір гранул визначаються отворами прес-форми.

4.4 Механізм гетерогенного каталітичного процесу

Застосування каталізаторів – найбільш ефективний спосіб інтенсифікації хімічних процесів.

Каталітичний процес являє собою сукупність каталітичних реакцій на поверхні каталізатора з процесами підведення реагентів в зону реакції і відведення продуктів реакції.

Проте на відміну від дії температури, каталізатори не впливають на швидкість дифузії. Тому в багатьох випадках при значному збільшенні швидкості реакції сумарна (загальна) швидкість залишається низькою із-за повільного підведення компонентів в зону реакції.

У загальному випадку каталіз на твердих пористих каталізаторах складається з наступних елементарних стадій (для системи газ – тверде):

1. Ефективна зовнішня дифузія реагуючих речовин з ядра потоку до поверхні зерен каталізатора. При цьому коефіцієнт ефективної дифузії D_E є функцією коефіцієнтів нормальної (молекулярної) дифузії (D_M) та турбулентної (конвективної) дифузії (D_T). Останню називають також коефіцієнтом перемішування, бо D_T дійсно показує конвективне перенесення речовини, що викликається турбулентним рухом потоку в шарі каталізатора.
 $D_E = f(D_M, D_T)$.

Приклад: окиснення аміаку.

2. Ефективна внутрішня дифузія в порах зерна каталізатора. В залежності від співвідношення розмірів пор і молекул газів внутрішня дифузія може перебігати за нормальним молекулярним механізмом чи в

стисненому русі за механізмом Кнудсена. Вона може бути функцією D_M та D_{KH} . $D_E = f(D_M, D_{KH})$.

Приклад: синтез аміаку, парова конверсія CH_4 та CO .

3. Активована (хімічна) адсорбція одного чи декількох реагуючих компонентів на поверхні каталізатора з утворенням нестійкої поверхневої хімічної сполуки. Ця сполука утворюється не на всій поверхні каталізатора, а на так званих активних центрах.

4. Перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів продукт – каталізатор.

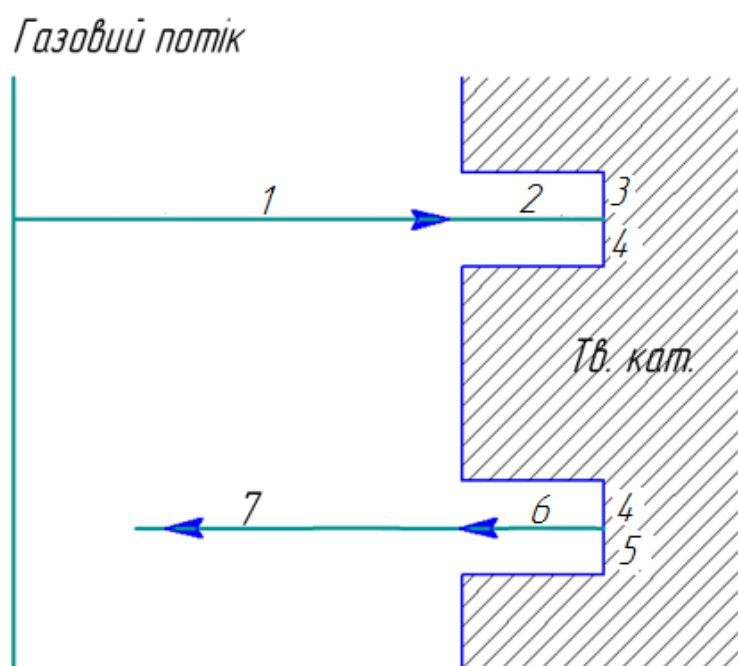
5. Десорбція продукту каталізу (регенерація активного центру каталізатора).

6. Дифузія продукту із середини пори до поверхні (оборотна внутрішня дифузія).

7. Дифузія продукту від поверхні зерна до газового потоку (оборотна зовнішня дифузія).

Стадії 3, 4, 5 є основними чи центральними стадіями каталітичного процесу.

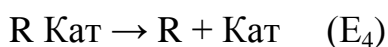
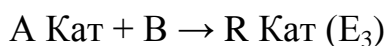
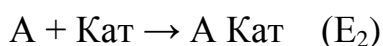
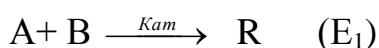
Схематично це можна відобразити наступним чином:



В історичному плані першою спробою пояснення явища каталізу була класична теорія проміжних сполук, яка вказувала на взаємодію реагентів з каталізатором з утворенням звичайної хімічної чи комплексної сполуки. (Менделєєв).



Спрощений механізм каталітичної реакції:



Теорія каталітичної взаємодії з утворенням проміжних нестійких сполук не враховує впливу фізичної будови поверхні каталізатора на швидкість каталітичної реакції. Каталітична взаємодія протікає на так званих активних центрах.

Х. Тейлор висунув *теорію активних центрів*, сенс якої полягає в тому, що на поверхні каталізатора, певного хімічного складу, внаслідок її структурної (фізичної) неоднорідності, пов'язаної з наявністю дефектів поверхні, ребер і кутів кристалів, виступів («структурних піків Тейлора») активаційні властивості центрів адсорбції сильно відрізняються. Теорія активних центрів не є універсальною.

В основу *мультиплетної теорії каталізу А.А. Баландіна* лягли принципи структурної та енергетичної відповідності, які в сукупності поєднують фізичні і хімічні фактори в каталізі.

Мультиплетна теорія передбачає, що для перебігу каталітичної реакції просторове розміщення атомів в молекулах, які реагують, і в каталізаторі має бути таким, щоб була можливість атомам молекул, що реагують, (індексній групі) із збереженням валентних кутів стикатися з групою атомів каталізатора (мультиплетом). Мультиплетна теорія припускає, що при адсорбції поверхня каталізатора покривається *мономолекулярним шаром адсорбованої речовини*. Мультиплетна теорія вельми популярна і до

теперішнього часу залишається єдиною теорією, яка дозволяє розглядати конкретні каталітичні реакції *на атомному рівні* із врахуванням конфігурації молекул і ґраток твердих тіл, а також довжин і енергій хімічних зв'язків.

Склад і властивості активних центрів металічних каталізаторів, що нанесені в атомарно-дисперсному стані на поверхню каталізатора (інертного носія), вивчав І.І. Кобозев. У відповідності до сформульованої ним *теорії активних ансамблів*, активний центр розглядається як докристалічне утворення із декількох атомів (n-атомний ансамбль), яке закріплено на поверхні носія адсорбційними силами і не входить в кристалічну ґратку. Блочна будова реальної поверхні носія обумовлена її енергетичними неоднорідностями і поверхневими нерівностями і є перешкодою для вільної міграції атомів каталізатора і причиною утворення потенціальних ям, де накопичуються нанесені атоми, які потрапили в одну міграційну комірку, у вигляді відокремлених агрегацій (ансамблів).

Електронний стан поверхні каталізатора і молекул, які беруть участь у процесі каталізу, а також електронний стан проміжних сполук розглядаються в роботах Л.В. Писаржевського, Ф.Ф. Волькенштейна та інших. Загальним підсумком застосування електронних уявлень в гетерогенному каталізі є наступний висновок *про прямий зв'язок каталітичної активності з числом вільних валентностей на поверхні каталізатора*. Пояснення каталітичних перетворень на основі електронних уявлень є одним із перспективних напрямків розвитку сучасної теорії гетерогенного каталізу, не відкидає перераховані вище і перевірені досвідом теоретичні концепції – воно покликане дати їм нове, більш аргументоване тлумачення. Так, наприклад, повністю підтверджується з позицій електронних уявлень основна ідея теорій активних центрів про те, що «пік Тейлора», «мультиплет Баландіна» і «ансамбль Кобозева» являють собою утворення в тій чи іншій мірі, що розірвали свої зв'язки з кристалом.

Подальший розвиток теорія каталізу отримала в роботах Рогинського С.З., Борескова Г.К. і багато інших.

4.5 Швидкість гетерогенного каталітичного процесу. Основні показники гетерогенного каталітичного процесу

Так само, як і в розглянутих раніше гетерогенних некаталітичних процесах, швидкість каталітичних процесів буде залежати від області протікання процесу (зовнішньо-, внутрішньодифузійна).

Для власне каталітичної реакції *швидкість* дорівнює:

$$W = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^n \cdot F_{\text{пит}},$$

де $F_{\text{пит}}$ – питома поверхня каталізатора, тобто поверхня, яка займає одиницю (1 г) маси каталізатора, м²/г.

Час контактування (час перебування, час дотику), с; год:

$$\tau = \frac{V_{\text{кат}}}{R_{\text{см}}};$$

де $V_{\text{кат}}$ – об'єм каталізатора, що завантажений в апарат, м³;

$R_{\text{см}}$ – витрата суміші, м³/с; м³/год.

Об'ємна швидкість с⁻¹; год⁻¹:

$$\nu_{\text{об}} = \frac{1}{\tau} = \frac{R_{\text{см}}}{V_{\text{кат}}}.$$

Це об'єм реакційної суміші, яка проходить через одиницю об'єму каталізатора в одиницю часу.

Продуктивність (інтенсивність) каталізатора: кількість продукту, яку отримано з 1 м³ каталізатора за одиницю часу (впродовж 1 год), кг/(м³·год):

$$П(q) = \frac{m_{\text{прод}}}{V_{\text{кат}} \cdot \tau}.$$

4.6 Вимоги до промислових каталізаторів

З історії розвитку хімічної технології відомо, що раніше дослідникам доводилося випробовувати тисячі хімічних речовин перш ніж вибрати одну, яка дійсно володіє достатньо сильною каталітичною дією на певну реакцію. Найяскравішим прикладом такого емпіричного, «сліпого» підбору можуть служити пошуки каталізатора для синтезу аміаку, коли було випробувано понад дві тисячі хімічних елементів і сполук, доки, нарешті, потрібний каталізатор було знайдено. Ним виявилось спеціально оброблене залізо з додатками оксидів калію й алюмінію. Сучасний стан науки і технології каталізу дає змогу здійснювати спрямований вибір каталізатора для кожного конкретного хімічного процесу, який ґрунтується на загальних закономірностях каталітичних процесів і властивостях каталізаторів. Наприклад, для процесів окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування та інших, які здійснюються за вищеописаним електронним механізмом, каталізаторами служать метали та їх сполуки (провідники і напівпровідники), які добре проводять електричний струм, тобто забезпечують електронний обмін між реагентами і каталізатором. Як вже зазначалося вище, це – платина, паладій, нікель, залізо, кобальт, оксиди нікелю (II), мангану (IV), хрому (VI), ванадію (V), цинку оксид і цинку сульфід тощо.

Типовими каталізаторами для процесів каталітичного крекінгу нафти і нафтопродуктів, гідратації і дегідратації спиртів, конденсації, ізомеризації і полімеризації вуглеводнів, які здебільшого здійснюються за кислотно-основним механізмом, служать такі речовини: гідроксиди металів із ступенем окиснення 3+ і більше (гідроксиди алюмінію, заліза, цирконію, торію тощо); алюмосилікати і цирконійсилікати; неорганічні кислоти (зокрема, фосфатна), на яких здійснюється іонний обмін.

Отже, існуючі теорії каталізу дають змогу передбачати каталітичну дію різних сполук. Вибраний на підставі теоретичних засад каталізатор обов'язково перевіряється експериментально. Якщо каталізатор для заданого процесу підбраний, то перш ніж рекомендувати його для впровадження,

потрібно з'ясувати, чи відповідає цей каталізатор певним вимогам, які висуваються до нього промисловістю.

Промислові каталізатори повинні володіти:

1. Достатньо високою активністю щодо реакції.

Активність A визначається як співвідношення констант швидкості реакцій з каталізатором і без каталізатора

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{e^{-(E_k/RT)}}{e^{-(E/RT)}} = e^{\Delta E/RT},$$

де $\Delta E = E - E_k$ – зниження енергії активації каталітичної реакції порівняно з некаталітичною.

2. Мінімальною тривалістю контактування.

Час контактування τ визначається за відношенням

$$\tau = \frac{V_v}{V_{г.с}},$$

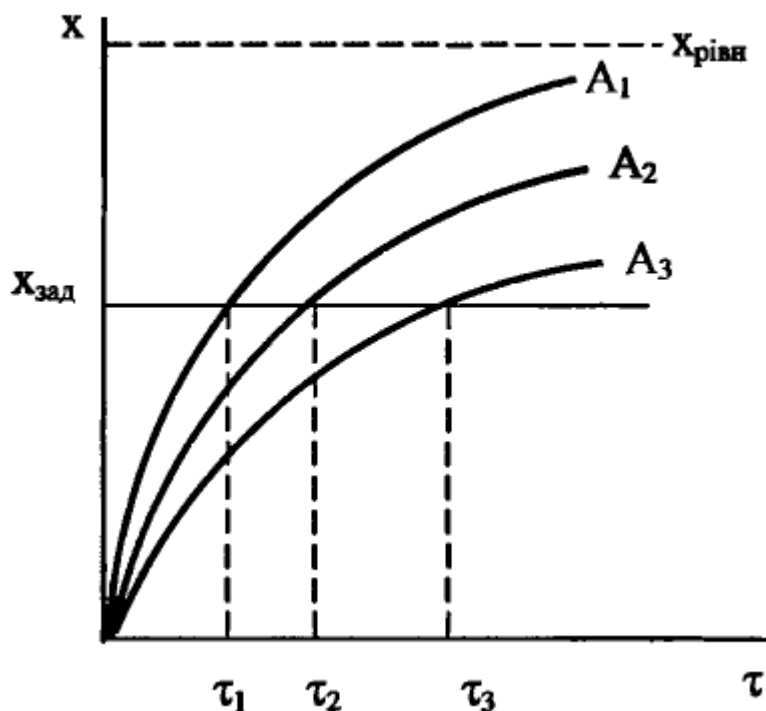
де V_v – вільний об'єм каталізатора, м^3 ; $V_{г.с}$ – об'єм газової суміші, яка проходить через каталізатор, $\text{м}^3/\text{с}$.

Оскільки величину V_v практично визначити важко, то найчастіше користуються фіктивним часом контактування τ_ϕ

$$\tau_\phi = \frac{V_{кат}}{V_{г.с}},$$

де $V_{кат}$ – об'єм каталізатора, м^3 .

Чим активніший каталізатор, тим менший час контактування потрібний для досягнення ступеня перетворення $\chi_{зад}$, що ілюструє рис. 4.2.



$A_1 > A_2 > A_3$; $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$; $\chi_{\text{ривн}}$ і $\chi_{\text{зад}}$ – відповідно рівноважний і заданий ступінь перетворення

Рисунок 4.2 – Залежність ступеня перетворення χ від часу контактування τ для каталізаторів з різною активністю A .

3. Низькою температурою запалювання.

Температурою запалювання називається та мінімальна температура реакційної суміші, за якої процес на твердому каталізаторі відбувається з достатньою для промислових умов швидкістю. Чим активніший каталізатор, тим нижча його температура запалювання. Для технології важливо, щоб ця температура була якомога нижчою, оскільки при цьому знижуються енергетичні витрати на попереднє нагрівання реакційної суміші і здійснення каталізу, полегшуються умови роботи реакторів та спрощується їх конструкція. Окрім того, для оборотних екзотермічних реакцій перебіг каталізу за нижчої температури є термодинамічно вигідним, оскільки при цьому рівновага зміщується у бік кінцевих продуктів. Тому з декількох можливих каталізаторів переважно вибирають той, який володіє нижчою

температурою запалювання. Наприклад, для прискорення окиснення SO_2 до SO_3 у виробництві сульфатної кислоти можуть використовуватися катализатори на базі заліза (III) оксиду або ванадію (V) оксиду. Незважаючи на те, що перший з них є значно дешевий і доступніший, у промисловості застосовується ванадієвий катализатор саме через те, що він має нижчу температуру запалювання порівняно із залізним.

4. Стійкістю до дії контактних отрут.

Отруєння катализатора – це часткова або повна втрата активності внаслідок дії особливих речовин, що зветься каталітичними отрутами і містяться у вигляді домішок у початковій реакційній суміші. Втрата активності відбувається внаслідок хімічної взаємодії отрути з катализатором з утворенням каталітично неактивної сполуки або ж адсорбції отрути на активних центрах катализатора, що призводить до їх блокування.

Отруєння може бути оборотним і необоротним.

При оборотному отруєнні втрата активності катализатора спостерігається лише за умов наявності отрут у суміші, що подається на катализ. При знаходженні чистої суміші каталітично неактивні сполуки отрути з катализатором розкладаються або ж відбувається десорбція отрути з активних центрів катализатора, внаслідок чого катализатор відновлює свою активність. Часто блокування катализаторів відбувається через відкладання вуглецевих сполук на їх поверхні при здійсненні різноманітних органічних реакцій, зокрема, крекінгу. Таке блокування зазвичай є оборотним і усувається за підвищених температур, оскільки в цих умовах вуглецеві сполуки вигоряють і катализатор регенерується.

Необоротне отруєння є сталим; активність катализатора не відновлюється ні за яких умов. Тому необоротно отруєний катализатор повністю замінюють новим.

Наприклад, отрутами для платинового катализатора є сірководень та інші сульфідні сполуки, іони Cu^{2+} , Fe^{2+} та інші. Для ванадієвого катализатора

отрутами є сполуки Арсену і Селену. Для запобігання отруєнню реакційна суміш повинна попередньо очищуватися від каталітичних отрут.

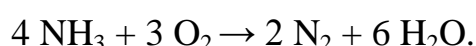
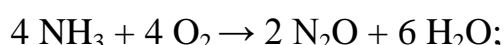
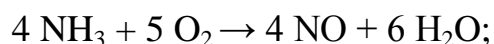
5. Високою селективністю.

Селективний (вибірковий) каталіз – це каталіз, в якому з декількох можливих реакцій прискорюється лише одна – цільова. Селективність каталізатора $S_{\text{кат}}$ визначається за такою самою формулою, як і селективність усього хімічного виробництва.

$$S_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}},$$

де $G_{\text{ц}}$ – кількість (маса) початкового реагенту, який перетворився в цільовий продукт; $G_{\text{поб}}$ – кількість (маса) початкового реагенту, який перетворився в побічні продукти.

Прикладом вибіркової дії за умов можливості перебігу декількох паралельних реакцій може служити платиновий каталізатор, який використовують в каталітичному окисненні аміаку. У цьому випадку можливі три паралельні реакції з утворенням сполук азоту з різним ступенем окиснення: NO, N₂O і N₂



Дві останні реакції термодинамічно ймовірніші (особливо остання), однак в присутності платинового каталізатора перша відбувається на 98 ÷ 99 %, що достатньо яскраво свідчить про високу селективність цього каталізатора.

6. Великою питомою поверхнею.

Чим вища питома поверхня каталізатора (тобто поверхня одиниці його маси або об'єму), тим вища продуктивність цього каталізатора, тобто тим більше продукту утворюється за однаковий час в розрахунку на одиницю маси або об'єму каталізатора, завантаженого в реактор. Питома поверхня багатьох промислових каталізаторів становить 100, 200 і більше квадратних

метрів на кожний грам маси. Це забезпечує продуктивність каталізатора за цільовим продуктом не нижче як $20 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$. Для того, щоб у каталізаторів була велика питома поверхня, їх доводиться виготовляти у вигляді дрібнодисперсних порошоків або надавати їм високо пористої структури.

7. Доступністю і дешевизною.

8. Належними фізичними властивостями (високою механічною міцністю, термостійкістю, теплопровідністю тощо).

5 ВИРОБНИЦТВО ХЛОРОВОДНЮ І ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

1. Властивості HCl та області застосування.
2. Способи виробництва HCl.
3. Фізико-хімічні основи одержання HCl сульфатним методом.
4. Сировина та вихідні матеріали сульфатного методу.
5. Основне обладнання стадії розкладу.
6. Абсорбція HCl, апаратурне оформлення.
7. Переробка і шляхи використання Na_2SO_4 .
8. Одержання HCl методом синтезу з елементів. Піч-абсорбер.

5.1 Властивості HCl та області застосування

Хлоридна кислота – HCl – розчин хлороводню у воді – 27,5-38% мас. Міцна HCl «димить» на повітрі, азеотропна суміш – 20,22% HCl. $t_{\text{кип. аз.}}$ – 108,6°C.

Хлоридна кислота – сильна кислота, реагує з металами з виділенням H_2 , виділяє вільні кислоти з фосфатів, силікатів, боратів та ін. Застосовується в різних галузях н/г і по обсягам виробництва серед кислот займає 3-є місце – після сульфатної та нітратної.

Використовується в виробництві органічних барвників, різноманітних хлоридних солей, активованого вугілля, синтетичного каучука, при обробці текстилю, дубленні шкір, обробці вовни, гідролізі деревини, у виробництві цукру, глюкози, клеїв, при омиленні жирів і масел, при травленні металів перед гальванізацією, в с/г для консервації кормів тощо.

Світове виробництво HCl перевищує 10 млн. т/рік.

5.2 Способи виробництва HCl

В усіх методах одержання хлоридної кислоти в технологічному процесі можна виділити 2 основні стадії:

- 1) одержання газоподібного HCl;
- 2) абсорбція хлороводню водою з одержанням хлоридної кислоти.

Хлороводень можна одержувати декількома методами:

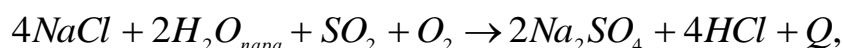
- 1) взаємодією NaCl і H₂SO₄ – сульфатний метод;
- 2) взаємодією NaCl і SO₂ в присутності кисню і водяної пари – метод Гаргрівса-Робінзона;
- 3) взаємодією хлору, водяної пари та вугілля;
- 4) хлоруванням органічних сполук;
- 5) прямим синтезом із елементів.

Останнім часом найпоширенішим є останній спосіб одержання HCl – синтетичний спосіб одержання HCl з елементів – хлору і водню.

+ Цей метод дозволяє одержувати чистий HCl в простій апаратурі.

! При перебігу цієї реакції має місце ланцюгова реакція.

2) Спосіб Гаргрівса-Робінзона



- Одержується 8-10% HCl, дуже тривалий процес (15-20 діб), велика громіздкість процесу.

+ Використання відхідного SO₂.



- Одержується малоконцентрований HCl (до 20%), до того ж не сухий, а вологий через H₂O_{пара}, що призводить до сильної корозії.

4) – HCl забруднений органічними сполуками і потребує додаткової очистки.

2-ий, 3-ій та 4-ий методи, з вказаних вище, практично не використовуються в промисловості.

5.3 Одержання HCl сульфатним методом

Одержання HCl першим методом є найстарішим способом. Спочатку цим способом одержували сульфат натрію, який був вихідною речовиною для одержання соди за методом Леблана. Газоподібний HCl, що утворюється при цьому, довгий час був відходом виробництва і викидався в атмосферу. І лише з 1827 р. хлороводень почали поглинати водою і таким чином одержувати хлоридну кислоту.

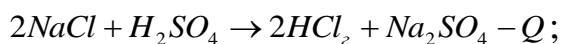
Основним недоліком сульфатного способу є невисока концентрація і недостатній ступінь чистоти одержуваного хлороводню. Цим способом вдається одержати технічну хлоридну кислоту, що містить не більше 28-32% HCl, забруднену арсеном, залізом та іншими домішками. Не зважаючи на це, сульфатний спосіб застосовується в багатьох країнах (близько 75% всієї соляної кислоти одержується цим методом).

Як вже згадувалось, виробництво хлоридної кислоти сульфатним методом складається з двох основних стадій:

- одночасного одержання газоподібного HCl і сульфату натрію;
- абсорбція HCl.

Сировиною для одержання хлороводню слугує подрібнена кухонна сіль (кам'яна сіль) та 92-93%-ва сульфатна кислота (купоросне масло). Менш концентровану H₂SO₄ не використовують, оскільки одержаний HCl буде розведений парами води, що ускладнило би одержання концентрованої хлоридної кислоти. Використання крупнозернистої кухонної (виварочної) солі прийнятніше внаслідок її пористості – легко забезпечується доступ кислоти, але кухонна сіль містить перемінну кількість H₂O, кам'яна сіль містить домішки – Fe, Cu, As тощо.

Сумарна реакція процесу:





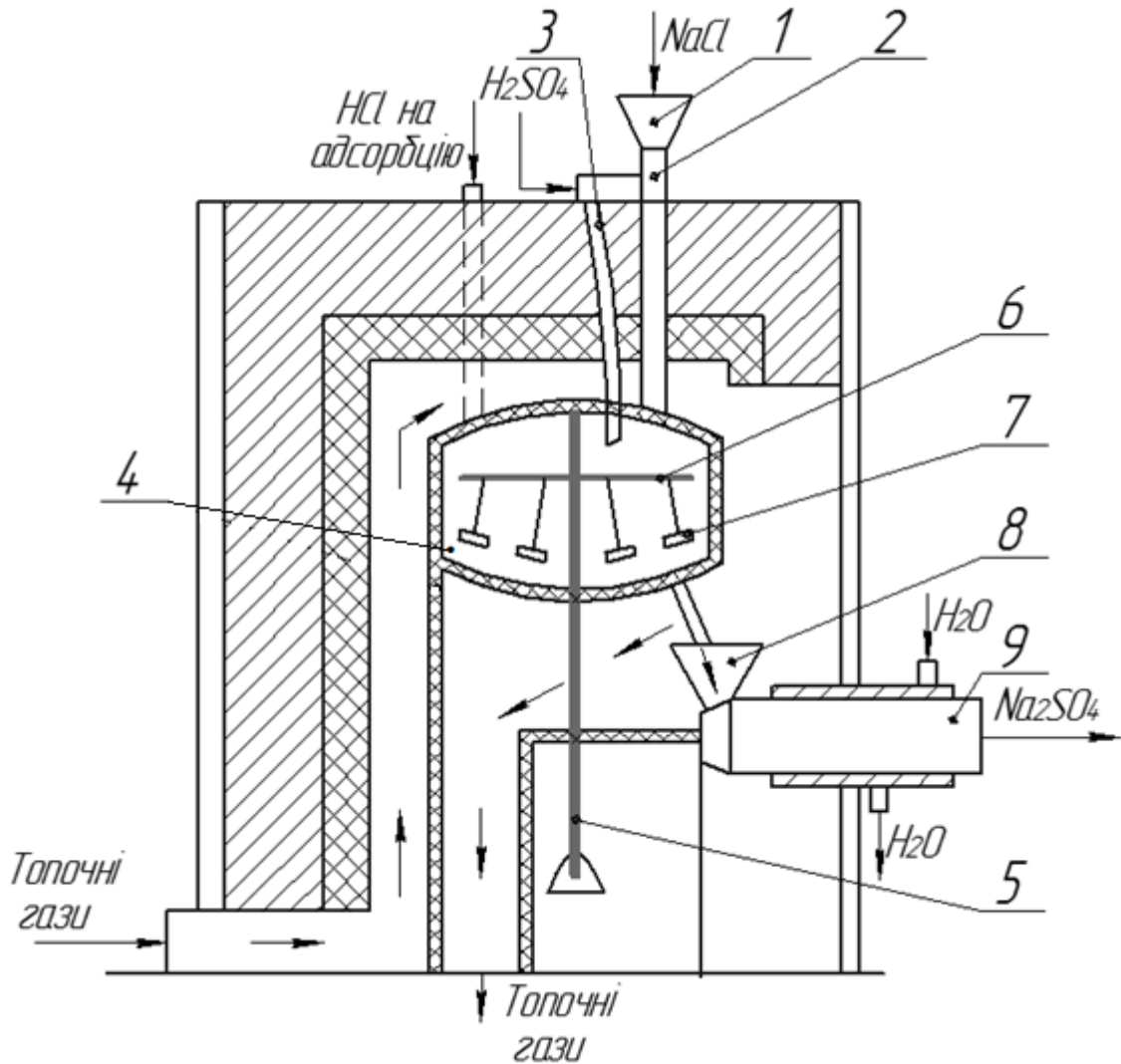
Реакція ендотермічна, тобто необхідне підведення тепла.

Взаємодія NaCl з H₂SO₄ починається навіть за 0°C з виділенням в газову фазу майже безводного HCl, але швидко зупиняється; рідка фаза становить собою розчин утвореного Na₂SO₄ в сульфатній кислоті. За нагрівання реакція відновлюється – одночасно з хлороводнем видаляється водяна пара внаслідок дегідратації сульфатної кислоти. Зневоднення рідкої фази полегшується тим, що розчинення утвореного Na₂SO₄ в сульфатній кислоті підвищує рівноважний тиск водяної пари.

На сьогоднішній день розклад NaCl здійснюється в безперервно діючих механічних печах.

В промисловості використовують муфельні і полум'яні механічні сульфатні печі. В муфельних печах обігриваючі топочні гази безпосередньо не контактують з реагуючими речовинами, а передають своє тепло крізь стінку муфеля. В полум'яних печах нагрівання реагентів здійснюється безпосередньо гарячими газами. В муфельних печах одержується більш чистий хлороводень.

Механічна сульфатна піч (муфельна піч Мангейма)



1 – бункер NaCl; 2 – шнековий живильник; 3 – введення (дозуючий пристрій) H_2SO_4 ; 4 – муфель; 5 – вал; 6 – гребки; 7 – зубці; 8 – приймальний бункер; 9 – трубчастий млин.

Рисунок 5.1 – Механічна сульфатна піч (муфельна піч Мангейма).

Механічна сульфатна піч представляє собою муфель, складений з вогнетривкої і кислотостійкої шамотної цегли або чавунний. Кухонна сіль безперервно завантажується з бункера 1 через шнековий живильник 2 в муфель 4. Одночасно туди ж по трубі 3 подається сульфатна кислота. В центрі муфеля проходить вал 5 з гребками 6, на яких закріплені зубці 7 з керамічними або карборундовими наконечниками. Гребки з зубцями розміщені таким чином, що при обертанні вала здійснюється тісний контакт

H_2SO_4 з NaCl і переміщення реакційної маси від центру до периферії. Для обігріву муфеля в топці спалюють генераторний газ. Сульфат натрію зсипається в бункер 8, звідки потрапляє в трубчастий млин 9 зі сталевими кулями, де розмелюється в порошок. Для охолодження Na_2SO_4 млин обладнаний водяною сорочкою. Виділений з печі HCl з температурою 375-400°C направляється на охолодження і абсорбцію.

- Газ HCl забруднений парами сульфатної кислоти, сульфатним пилом, леткими сполуками As (з сульфатної кислоти).

При розкладі NaCl 93%-вою сульфатною кислотою теоретично повинен одержуватись газ, що містить 83% HCl та 17% H_2O , в сухому ж газі повинно міститись 100% HCl . Проте практичний вміст HCl в сухому газі становить 30-50%, що пояснюється підсосом в муфель повітря і димових газів, розбавляючих хлороводень (всередині муфеля підтримується незначний вакуум 100-200 мм вод. ст. для запобігання проникнення газу в оточуючу атмосферу). Всередині муфеля підтримується температура 500-530°C, температура обігрівуючих топочних газів 950-1000°C.

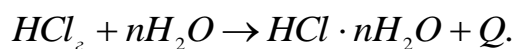
Найбільш поширені печі з діаметром муфеля 4-5 м (4,25 м і 5,5 м), довжина і ширина печі 5,7 м, висота 5,2 м.

Крім механічних муфельних печей для одержання HCl застосовують обертові печі. Перевагою обертових печей є їх велика продуктивність. Розміри барабанних печей $L = 12-15$ м; $D = 1,5-2$ м. Площа цеху, обладнаного обертовими печами в 3-3,5 раза менша площі цеху однакової продуктивності, обладнаного механічними муфельними печами.

Недоліками обертових печей є низький вміст HCl в газі (біля 5%), утворення на стінках печі твердого $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ та ін.

5.4 Абсорбція HCl

При абсорбції хлороводню водою утворюються гідратні сполуки типу $HCl \cdot H_2O$, $HCl \cdot 3H_2O$, $HCl \cdot 6H_2O$ та ін. В загальному вигляді: $HCl \cdot nH_2O$.



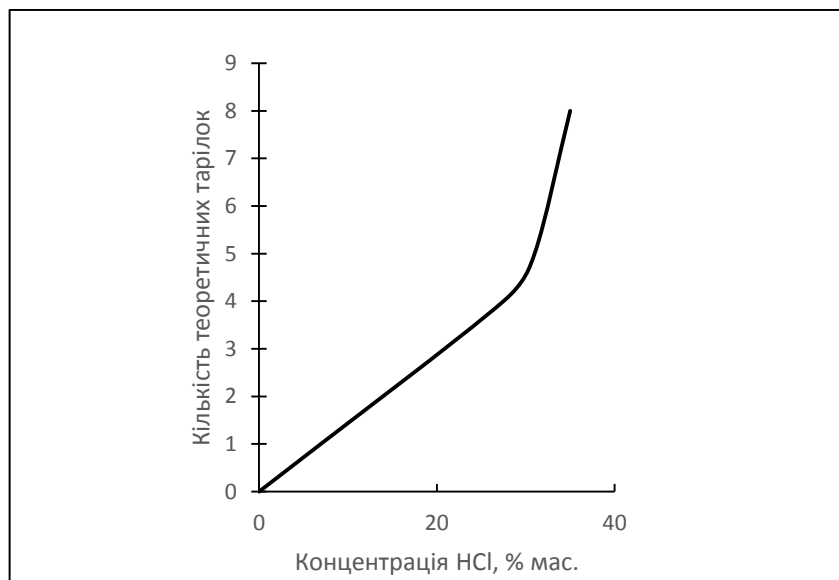
Абсорбція хлороводню здійснюється в двох типах апаратів – без відводу тепла (метод Гаспаряна) або з відводом тепла – в теплообмінниках пластинчастого або блочного типу.

Процес абсорбції HCl водою – екзотермічний процес, тепло якого використовується для одержання відразу концентрованої соляної кислоти за способом адіабатичної абсорбції, здійснюваної в баштах з насадкою, або відводиться шляхом поверхневого зрошування холодною водою поглинальних ємностей. Перший спосіб (адіабатична адсорбція) є більш досконалим – це спосіб Гаспаряна. За цим методом концентрована соляна кислота одержується при простому барботуванні хлороводню крізь воду без охолодження апарату або поглинаючої рідини. При розчиненні HCl в воді поступово підвищується температура утвореної соляної кислоти і підвищується тиск парів розчину. Як тільки тиск пари соляної кислоти стане рівним атмосферному тиску, рідина закипить. За цих умов парова фаза буде складатись з водяної пари та HCl.

В адіабатичних умовах випаровування викликає зниження температури кислоти. Отже, концентрація кислоти залежить від температури, за якої здійснюється поглинання хлороводню, за подальшої його подачі почне збільшуватись. Тобто, концентрована HCl буде утворюватись без її охолодження, так як теплота реакції буде витрачатись на випаровування води. По мірі концентрування кислоти вміст хлороводню в парах також буде збільшуватись. Тому при одержанні концентрованої HCl-кислоти в одному порожнистому апараті більша частина хлороводню залишається непоглиненою. Це небажане явище усувається проведенням поглинання хлороводню в тарілчастій колоні або в колоні відносно невеликого розміру з насадкою, що забезпечує достатню поверхню контакту HCl з водою. За

адіабатичного (гарячого) режиму адсорбції втрати HCl невеликі внаслідок незначного його парціального тиску над гарячою розведеною HCl.

Замість тарілчастої колони можна використовувати насадки з теплопровідних, які містять графіт, пластмаси.



4 – 27,5%; 5 – 31%; 8 – 35%.

Промислові колони виготовляють з фаоліту і заповнюють насадкою з кілець Рашига (25x25 мм). Фаоліт – термореактивна пластмаса на основі резольної фенол-формальдегідної смоли; наповнювачі: азбест, графіт, тальк. За кордоном використовують колони з графітових блоків, просочених термореактивними смолами.

Колона: $D = 0,4-0,5$ м; $H = 6,4$ м.

Продуктивність: до 30 т/добу 31%-ої HCl.

Зниження температури зрошувальної води, що подається на верх абсорбера, трохи зменшує кількість виходячої з нього водяної пари, а, отже, і втрати хлороводню, який виноситься парою. Не повинна бути занадто високою і температура газу, який подається на адсорбцію.

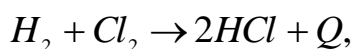
Температура HCl на вході – не більше 250°C , концентрація HCl в газі – не менше 80%, витікаюча з колони HCl має температуру не більше 60°C і густину 1,155-1,160 г/см³.

Недолік метода Гаспаряна – складність одержання HCl з концентрацією більше 30-31%, так як число теоретичних тарілок, а, отже, і висота колони сильно збільшуються.

5.5 Переробка і шляхи використання Na₂SO₄

- 1) в скляній промисловості;
- 2) в металургії;
- 3) в шкіряній промисловості та миловарінні;
- 4) в медицині (глауберова сіль);
- 5) в виробництві силікату натрію, H₂SO₄, Na₂CO₃ та ін.;
- 6) для виробництва Na₂S (для виробництва барвників).

5.6 Одержання HCl методом синтезу з елементів



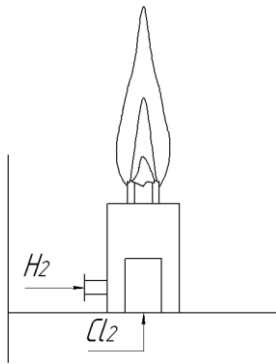
так звана синтетична соляна кислота.

Одержання Cl₂ розглядається детальніше при електрохімічних способах одержання деяких продуктів.

+ Дозволяє одержувати чисту HCl-кислоту.

Реакція утворення HCl перебігає за високих температур (близько 2450°C) з виділенням великої кількості тепла. З підвищенням температури тепловий ефект реакції зростає незначно. За звичайної температури при відсутності світлових променів реакція утворення HCl з елементів практично не іде. Під дією яскравого світла або при нагріванні реакція перебігає з вибухом. Реакція має ланцюговий характер.

Процес зазвичай проводять з деяким надлишком H₂ для запобігання забруднення HCl хлором.



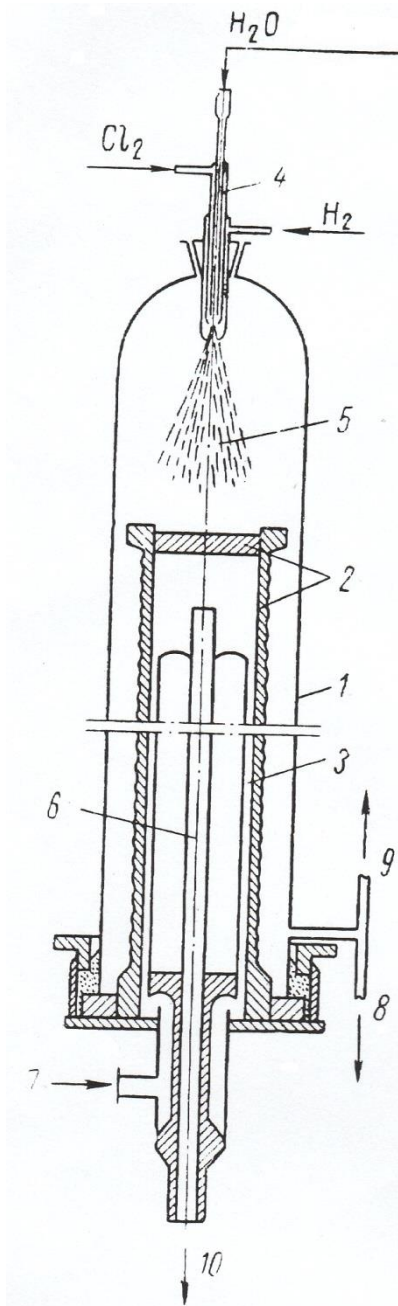
Зазвичай синтез HCl здійснюється в вертикальних циліндричних контактних печах, виконаних з спецсталей і оснащених особливими пальниками.

Пальник складається з 2-х концентрично розміщених труб. Сухий Cl_2 поступає знизу у внутрішню трубу, H_2 – через зовнішню. Тут H_2 і Cl_2 змішуються і згорають з утворенням полум'я у вигляді великого факела.

Утворений HCl_g (85-90% HCl) поступає на абсорбцію.

Також використовують горизонтальні печі з водяним охолодженням печі зануреного горіння.

Новим в синтезі HCl є суміщення 2-х стадій з використанням апарату печі-абсорбера (рис. 5.2).



- 1 – кожух печі;
- 2 – графітовий теплообмінник;
- 3 – кільцевий простір для охолоджуючої води;
- 4 – пальник;
- 5 – полум'я пальника;
- 6 – труба для охолоджуючої води;
- 7 – вхід охолоджуючої води;
- 8 – вихід кислоти;
- 9 – вихід залишкових газів;
- 10 – вихід охолоджуючої води.

Рисунок 5.2 – Піч-абсорбер.

$H_{\text{печи}} = 3,5 \text{ м};$

$Q = 10\,000 \text{ кг/добу.}$

+ Компактність суміщення двох стадій, одержання більш чистої і концентрованої HCl .

! Щоб не відбувся вибух – дають невеликий надлишок H_2 . Cl_2 подають в пальник тільки після загорання водню.

Зберігання і транспортування

Транспортують HCl в спеціальних сталевих гумованих (фаоліт, вініпласт) цистернах і бочках і в фаолітових контейнерах.

Зберігається хлоридна кислота в сталевих резервуарах, футерованих діабазовою плиткою.

6 ВИРОБНИЦТВО ФТОРИСТИХ СПОЛУК

1. Области застосування і властивості фтористих сполук .
2. Джерела фтору та способи отримання фтористих сполук .
3. Схема отримання безводного HF і плавикової кислоти з плавикового шпату
4. Отримання фтористих сполук з відведених фторовмісних газів виробництва фосфорних добрив. Схема отримання фторида-біфторида амонію і білої сажі: $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ і SiO_2 .
5. Екологічні аспекти виробництва фтористих сполук.

6.1 Области застосування і властивості фтористих сполук

Фтор є одним із найцікавіших елементів періодичної системи елементів. Сто п'ятдесят років тому цей екзотичний у ті часи елемент викликав лише жах, виправдовуючи назву, дане йому А. Ампером і Р. Деві - «фторос», що по-грецьки означає «руйнівний». В даний час без фтористих сполук немислимі цілі галузі промисловості, що мають найважливіше народногосподарське значення. Фтористі сполуки використовуються для виробництва металевого алюмінію, технології рідкісних металів; у холодильній техніці фтористі сполуки зробили справжній переворот. Фторовмісні органічні полімери володіють найціннішими антикорозійними і теплофізичними властивостями. Серед фтористих сполук провідну роль займає фтористий водень, який застосовується для виробництва елементарного фтору, фторопластів, фреонів, різних неорганічних сполук фтору, як каталізатор. Фтористоводнева кислота (плавикова кислота) використовується для отримання, в першу чергу, фториду алюмінію (AlF_3), кріоліту ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$), тетрафториду урану, без яких неможливе існування сучасної радіотехнічної, електронної та атомної промисловості, використовується при травленні скла та ін.

6.2 Джерела фтору та способи отримання фтористих сполук

Основною промисловою сировиною для отримання F-х сполук в даний час є плавиковий шпат (флюорит), запаси якого в усьому світі обмежені. Світові запаси фтору становлять приблизно $1 \cdot 10^{15}$ т, з них більше 90% припадає на частку фтору, що міститься у фосфатній сировині, тобто саме фосфатна сировина є найбільш перспективним джерелом фтору при комплексній її переробці. Розрізняють способи отримання HF з плавикового шпату і відхідних газів виробництва фосфорних добрив.

Фтору та його проблемам приділяють багато уваги практично у всіх країнах світу. Найбільш активні дослідження і роботи проводять США, Японія, Канада, Китай, Україна та ін. Природний мінерал - плавиковий шпат - мінерал з класу галогенідів - містить головним чином, CaF_2 - діфторид кальцію. Найбільшими запасами володіють Південноафриканська республіка, Мексика, США, Росія. До недавнього часу всі дослідження з плавиковим шпатом були секретними, так як можна було прорахувати використання F в атомній і ядерній енергетиці. Найбільшими споживачами флюориту є США, Японія, ФРН та Росія.

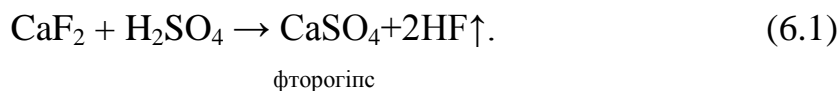
Плавиковий шпат в залежності від домішок буває забарвлений в різні кольори - сірий, зелений, фіолетовий, червоний і ін. В даний час природний плавиковий шпат піддається збагаченню методом флотації, флюоритовий флотаційний концентрат (ФФ) в залежності від марки містить 92-97% CaF_2 . Домішки SiO_2 і CaCO_3 не повинні перевищувати 3-7%.

6.3 Отримання HF та HF-кислоти з плавикового шпату

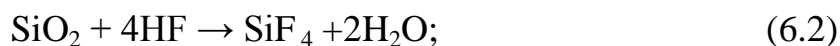
Кислотні методи: традиційний спосіб \rightarrow використання H_2SO_4 .

Процес отримання безводного HF складається з наступних стадій: змішування фториду кальцію з сульфатною кислотою, розкладання реакційної маси у печі, витяг HF з пічного газу і його ректифікація. Для розкладання флюоритового концентрату використовують \sim 92-98%-ву сульфатну кислоту.

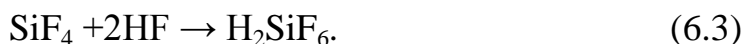
Основна реакція:



Одночасно з цією реакцією, протікають побічні. Небажаною є реакція утворення тетрафториду кремнію:



і далі



гексафторкремнієва кислота



У процесі змішування сульфатної кислоти і плавикового шпату мають місце перетворення в системах $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ і $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

При звичайному одностадійному способі змішування флюоритовий концентрат повністю змішується з усією масою сульфатної кислоти. При цьому утворюється сильно розріджена суміш, яка направляється в піч, при цьому збільшується швидкість корозії реторти печі, при подальшому твердінні реакційної маси стінки змішувача покриваються гіпсом і зростає витрата сульфатної кислоти.

У разі застосування 98-100%-вої H_2SO_4 при 20-80°C відбувається утворення кислого сульфату кальцію складу $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, який при температурі близько 80°C розпадається з утворенням іншого сульфату $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ і розчину його в сульфатній кислоті. Остання сполука стійка у широкому інтервалі температур і концентрацій H_2SO_4 (94-100%).

Якщо для розкладання використовувати 92-94%-ву H_2SO_4 , зазначені кислі сульфати при безперервному збільшенні температури не утворюються внаслідок відносної стійкості сульфату кальцію в цих умовах. Пульпа приготована на 93-94%-вій сульфатній кислоті, здатна протягом тривалого часу зберігати рідкий стан. Це пояснюється тим, що при використанні кислоти зазначеної концентрації не відбувається утворення кислих сульфатів і H_2SO_4 витрачається лише на реакцію з CaF_2 .

Більш ефективним є метод двоступінчастого змішування компонентів, по якому на першій стадії вводиться невелика кількість сульфатної кислоти, а через деякий час - вся інша її кількість (порційна подача H_2SO_4). Утворений на 1-ій стадії змішування сульфат кальцію зумовлює прискорення схоплювання реакційної маси. Норма H_2SO_4 - 120% від стехіометрії.

Експериментально встановлено, що розкладання плавикового шпату протікає в 2 етапи:

- на 1-ій стадії утворюється $CaSO_4 \cdot H_2SO_4$ - якщо 98-100%-ва H_2SO_4 , або $CaSO_4$, якщо 94%-ва H_2SO_4 . Температура 85-145°C і процес протікає в кінетичній області;
- на 2-ій стадії при температурі 160-220°C процес протікає в дифузійній області (утворення кірки $CaSO_4$, яка гальмує доступ кислоти до поверхні CaF_2).

Опис технологічної схеми отримання безводного HF з плавикового шпату

(В. А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин «Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья», - М: Химия, 1982. - 247 с.)

Схема включає наступні стадії:

- двоступеневе змішування реагентів;
- розкладання;
- очищення і охолодження пічного газу;
- конденсація;
- абсорбція;
- ректифікація;
- утилізація та нейтралізація відходів.

Сульфатна кислота з танка 1 ділиться на 3 потоки: близько 20% кислоти дозують на першу стадію змішування з флюоритовим концентратом; 75% - на приготування так званої робочої суміші, що подається на другу стадію змішування з концентратом, і близько 5% від всієї кількості H_2SO_4 надходить на абсорбцію фтористого водню з газів, що відходять з апаратів конденсації і ректифікації HF (рис. 6.1).

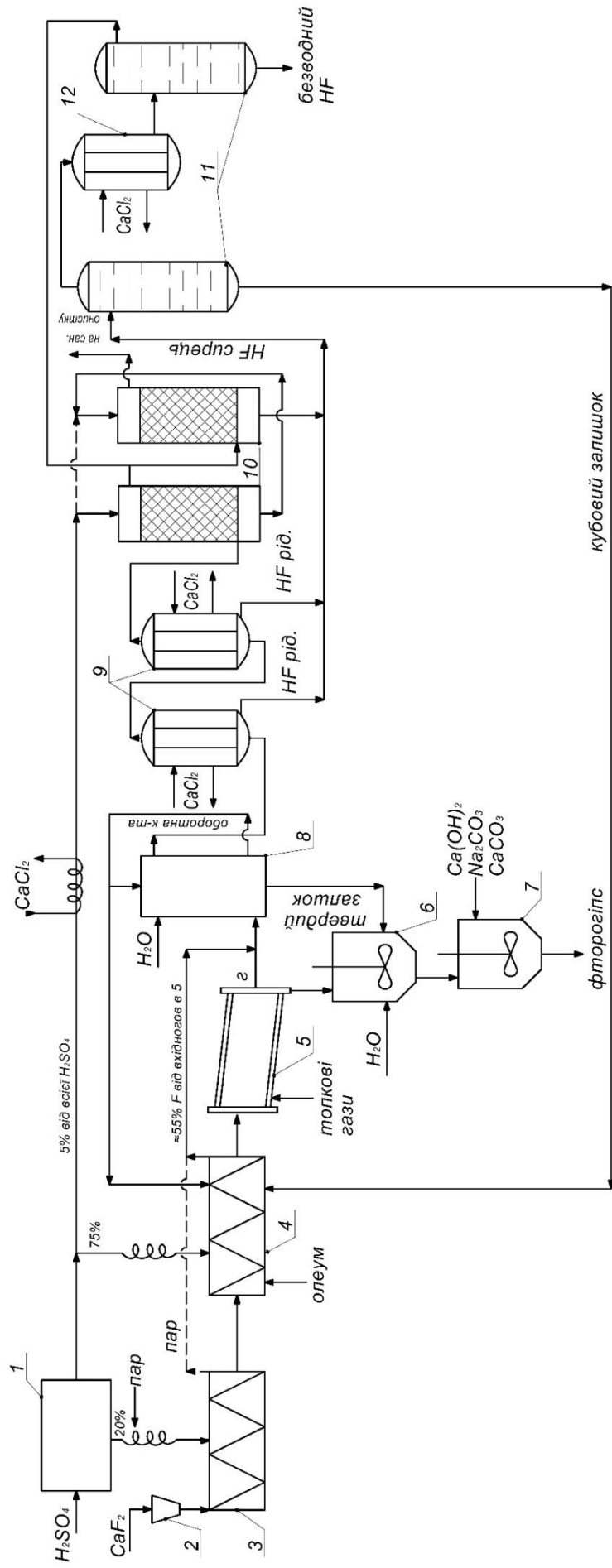
Сульфатна кислота, що подається з танка 1, підігривається в теплообміннику до 120-130°C глухою порою і направляється в змішувач 1-ої ступені 3, сюди ж з бункера 2 подається CaF_2 . Час перебування компонентів на цій стадії становить 1-2 хв. Далі суміш направляється в змішувач 2-го ступеня - 4. Сюди ж подається сульфатна кислота, олеум, грязевикова кислота і кубовий залишок. Температура змішування 2-ої стадії 135-140°C, час перебування реакційної маси 2-4 хв.

Змішувальний вузол розроблений швейцарською фірмою Buss - перемішування реакційної маси відбувається за рахунок обертального і зворотно-поступального руху шнека. Матеріал змішувача - хромо-нікель-молібдено-титаново-мідні сплави.

Реакційна маса з другого змішувача 4 надходить у трубчасту обертову піч 5, де відбувається розкладання суміші. Піч зовнішньо обігривається гарячими газами - температура зовнішньої стінки, що обігривається ~ 700°C, внутрішньої стінки 200-250°C (можливий нагрів печі електричним струмом). Довжина печі 12-20 м, діаметр 1,8-2,5 м. Барабан печі виготовляють з хромо-нікель-титанових сплавів. В середині печі через дуже високу швидкість корозії реакційної пульпи барабан викладають бронею (кожухом) з високоміцних сталей. Однак термін служби захисного кожуха 3-4 місяця.

При змішуванні флюоритового концентрату з сульфатною кислотою в газову фазу вже виділяється HF (до 55% від кількості, що утворюється в процесі розкладання), тому газ, що виділяється, направляється на очищення і далі за схемою.

В результаті розкладання флюоритового концентрату утворюється сульфат кальцію - фторогіпс і пічний газ. Фторогіпс - твердий залишок, який вигрібається з печі, містить до 90% CaSO_4 , до 10% H_2SO_4 , до 4% CaF_2 . Направляється в репульпатор 6, де розбавляється водою протягом 15 хв., потім його нейтралізують у відстійнику - змішувачі 7 протягом 40 хв. крейдяною суспензією і протягом 20 хв. розчином соди або вапняним молоком.



1 – бак сульфатної кислоти, 2 – бункер плавикового шпату, 3,4 – шнек-змішувач, 5 – піч для розкладання флюоритного концентрату, 6 – репульсатор, 7 – відстійник-змішувач,

8 – скруббер, 9,12 – теплообмінний-конденсатор, 10- абсорбер, 11- ректифікаційна колона
 Рисунок 6.1 – Технологічна схема виробництва фтористого водню зі плавикового шпату.

Пічний газ має склад (мас. %): HF - 60÷ 66; SiF₄ 5-6; H₂O до 5; H₂SO₄ 10-15; повітря, інші сірчані сполуки, пил CaF₂ та CaSO₄.

Далі перед конденсацією пічний газ піддається очищенню і охолодженню в скрубєрі 8. При цьому з газу видаляється пил CaF₂ та CaSO₄, а також частково пари сульфатної кислоти і води. Для цього в повний скрубєр подається оборотна грязєвикова кислота, охолоджена водою до 30-35°C. Температура газу після очищення - 40-60°C, температура кислоти, що виходить з скрубєра, 50-55°C.

«Грязєвикова» кислота має склад (мас.%): HF – 50-60%; H₂SO₄ -30-40%; H₂O 3-5%; HSO₃F 6-7%.

HSO₃F – фторсульфонова кислота:



що веде до втрати F. Частина грязєвикої кислоти спрямовується у 2-ий змішувач 4.

Тверда фаза видаляється з грязєвикої кислоти відстоюванням і потім подається в репульпатор 6. Далі очищений газ направляєється на конденсацію в пластинчасті теплообмінники 9. Конденсація здійснюється у дві стадії. Для охолодження теплообмінників використовують розсіл CaCl₂ (у першому теплообміннику - 15°C на вході; -3°C - на виході; у другому -20 ÷ -15°C).

Ступінь конденсації HF з пічного газу на 1-ій стадії - 35-40%; на другій близько 45%, сумарна ступінь - 80-85%. Одержуваний після 1-ої стадії конденсації фтористий водень містить 80-90% HF, після другої - 94-95%. Для повного видалення фтористого водню з несконденсованих газів їх направляють на абсорбцію сульфатною кислотою в абсорбєр 10. На абсорбцію надходять також гази, що виділяються при ректифікації фтористого водню.

Сульфатна кислота є селективним абсорбєнтом по відношенню до HF і застосовується для розділення сумішей HF і SiF₄, H₂O.

Абсорбція фтористого водню в промислових умовах здійснюється в трьох послідовно розташованих насадкових колонах 10 (на схемі показано 2

абсорбера), заповнених кільцями Рашига. Потоки H_2SO_4 і HF рухаються протитечією, Абсорбційний розчин змішується з рідким фтористим воднем, отриманим на стадії конденсації. В результаті утворюється фтористий водень - «сирець» (HF - 80÷90%, H_2SO_4 - 3-10, H_2SiF_6 - 3-4 та ін.), який подається на ректифікацію для очищення від домішок. HF - сирець надходить до першої ректифікаційної колони 11, де піддається очищенню від висококиплячих домішок H_2O , H_2SO_4 , HSO_3F . Потім пара HF з домішками SO_2 і SiF_4 конденсуються в теплообміннику 12 (-20°C) і надходить до другої по ходу ректифікаційної колони 11.

З колони витікає безводний HF . Кубовий залишок (H_2SO_4 , H_2O , HSO_3F , H_2SiF_6) спрямовується на другу стадію змішування. Гази, що виходять з ректифікаційної колони, спрямовуються на абсорбцію.

В даний час запропоновані різні конструкції апарату розкладання. Найбільший інтерес представляють печі киплячого шару і віброреактори. У реакторі КС розкладання флюоритового концентрату відбувається протягом 5 хвилин. Недоліками є - налипання реакційної маси на внутрішню поверхню апарату, велика витрата тепла ($T=300^\circ\text{C}$), розведення HF інертними газами і парами води. Для зменшення налипання частинок рекомендують попередньо флюоритовий концентрат піддавати термічній обробці при температурі $425-700^\circ\text{C}$ та інші прийоми.

Для отримання 1т 100% HF витрачається β (CaF_2) $\approx 2,5$ т/1т, β (H_2SO_4) $\approx 3,5$ т/1т HF .

Як було сказано раніше, в процесі розкладання CaF_2 сульфатною кислотою утворюється побічний продукт - CaSO_4 - фторогіпс, який містить 80-90% CaSO_4 6-10% CaF_2 та до 15-20% H_2SO_4 .

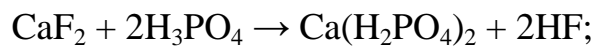
6.4 Використання CaSO₄

Шляхи використання CaSO₄ досить обмежені через CaF₂ і H₂SO₄:

- 1) отримання SO₂ → H₂SO₄ (!);
- 2) після очищення - в будівельній технології: у виробництві цементів, для отримання теплоізоляційних та армуючих матеріалів;
- 3) в якості наповнювача у виробництві паперу, лакофарбовій промисловості, у промисловості пластмас.

Тенденції у вирішенні проблеми - безвідходна схема отримання HF:

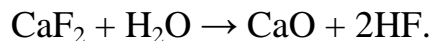
- 1) Використання H₃PO₄



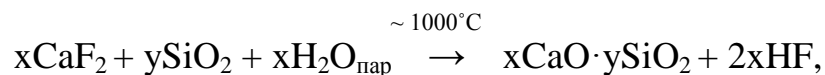
добр. продукт

недолік: Ca(H₂PO₄)₂ забруднений фторовмісними сполуками і не знаходить широкого застосування.

- 2) Перспективним є високотемпературний гідроліз – пірогідроліз



Особливо метод придатний для CaF₂, що містить SiO₂, тобто отриманий при переробці фторовмісних газів виробництва фосфатних добрив:



CaSiO₃, CaSiO₄, Ca₃Si₂O₇, Ca₃SiO₅ та інші;

недолік: високі температури процесу 1200-1500°C;

утворення на 1т HF 5-6т кальцито-силікатного розплаву, який можна використовувати для виробництва різних будівельних матеріалів - цементу, шлакоситалів, кам'яного литва та ін. Використання стримується вмістом F.

Кілька слів про виробництві плавикової кислоти з флюоритового концентрату.

Схема має ті ж вузли (дуже громіздка):

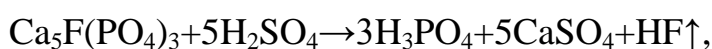
- змішування CaF₂ з H₂SO₄;
- розкладання реакційної суміші;

- очищення газу (осаджувальна башта, суха башта з насадкою);
- абсорбція HF - система абсорберів - 4 абсорбера з насадкою з кілець Рашига;
- вузол охолодження плавикової кислоти включає 12 вуглеграфітових теплообмінників;
- санітарна очистка газів;
- очищення HF від H_2SiF_6 (додаванням Na_2CO_3 та ін.).

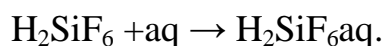
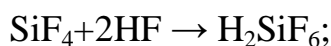
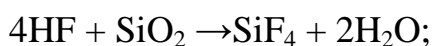
6.5 Одержання фторовмісних сполук з відхідних газів виробництва фосфорних добрив. Схема одержання $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ та SiO_2

При переробці фосфатної сировини кислотними методами в газову фазу виділяється суміш HF і SiF_4 . Їх склад і співвідношення залежать від виду одержуваного продукту (простий суперфосфат, подвійний, ЕФК та ін.). Наприклад.

У виробництві ЕФК:



і далі



Із SiF_4 , HF и H_2SiF_6 можливе отримання різних фторидів і кремнефторидів – Na, Al, K, Ca та ін. і далі HF-газ і кислоту.

Фторид-біфторид амонію використовується, головним чином, для отримання HF, фторорганічних сполук, в електроламповій промисловості, в скляній і фарфоро-фаянсовій - для хімічного полірування та матування скла та виробів.

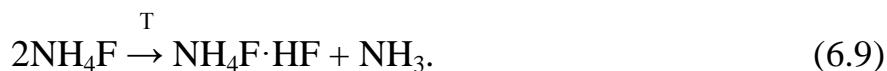
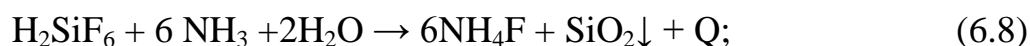
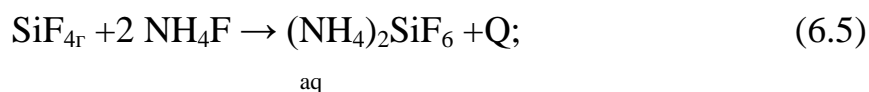
$\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ – токсичний.

SiO_2 - біла сажа - тонкодисперсний порошок, застосовується в якості наповнювача про виробництві мікропористих гум, штучних шкір, автопокришок та інших гумотехнічних виробів. Володіє великою питомою поверхнею 55-75 (і більше) $\text{m}^2/\text{г}$.

Виробництво $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ і NH_4F включає наступні стадії:

- абсорбція фтористих газів оборотним розчином фториду амонію;
- нейтралізація отриманого розчину аміаком (аміачною водою);
- фільтрація і відмивання діоксиду кремнію;
- сушка SiO_2 ;
- упарювання маточного розчину з отриманням фторид-біфторид амонію.

Основні реакції процесу:



Тетрафторид кремнію абсорбується оборотним розчином NH_4F по реакції (6.5). Отриманий розчин гексафторсиліката амонію нейтралізується аміаком (реакція 6.7) при безперервному охолодженні утворюваного розчину фториду амонію. Випавший осад SiO_2 відфільтровують, промивають, сушать. Більша частина розчину NH_4F спрямовується на упарювання, інша частина – менша - на абсорбцію вихідного SiF_4 . Після упарювання готовий продукт містить суміш солей $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ та NH_4F .

6.6 Обґрунтування і вибір технологічної схеми

Фтористі гази з цехів виробництв фосфорних добрив і кислот (простий суперфосфат, екстракційна фосфорна кислота), що містять SiF_4 і HF , надходять на абсорбцію: спочатку в пінний абсорбер 1, потім в насадковий абсорбер 2, заповнений кільцями Рашига. Абсорбери зрошуються оборотним розчином фториду амонію. В результаті протікають реакції утворення $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ і H_2SiF_6 (реакції 6.5 та 6.6).

Розчин, що містить 15-25% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ і 4-10% H_2SiF_6 , подається в реактор-нейтралізатор 3 (з сорочкою), сюди ж одночасно і безперервно подається аміачна вода (25% NH_4OH). У реакторі 3 утворюється пульпа, що містить 15-22% розчину NH_4F і кремнегель, пульпа ретельно перемішується мішалкою, охолоджується спершу в самому реакторі, потім в холодильнику 4 до температури 40-45°C. Повнота осадження SiO_2 забезпечується незначним надлишком аміаку і охолодженням (рис. 6.2).

Охолоджена пульпа надходить на дисковий вакуум-фільтр 5. Тканина - поліпропілен. Відфільтрований розчин фтористого амонію розділяється на 2 потоки: більша частина спрямовується на упарювання, а менша - на абсорбцію фтористих газів.

Осад кремнегеля піддається трикратному відмиванню від NH_4F (на схемі не показано) і NH_3 в репульпаторах 6 (3 шт.) і фільтрації на трьох послідовно розташованих дискових вакуум-фільтрах 7 (на схемі показаний 1).

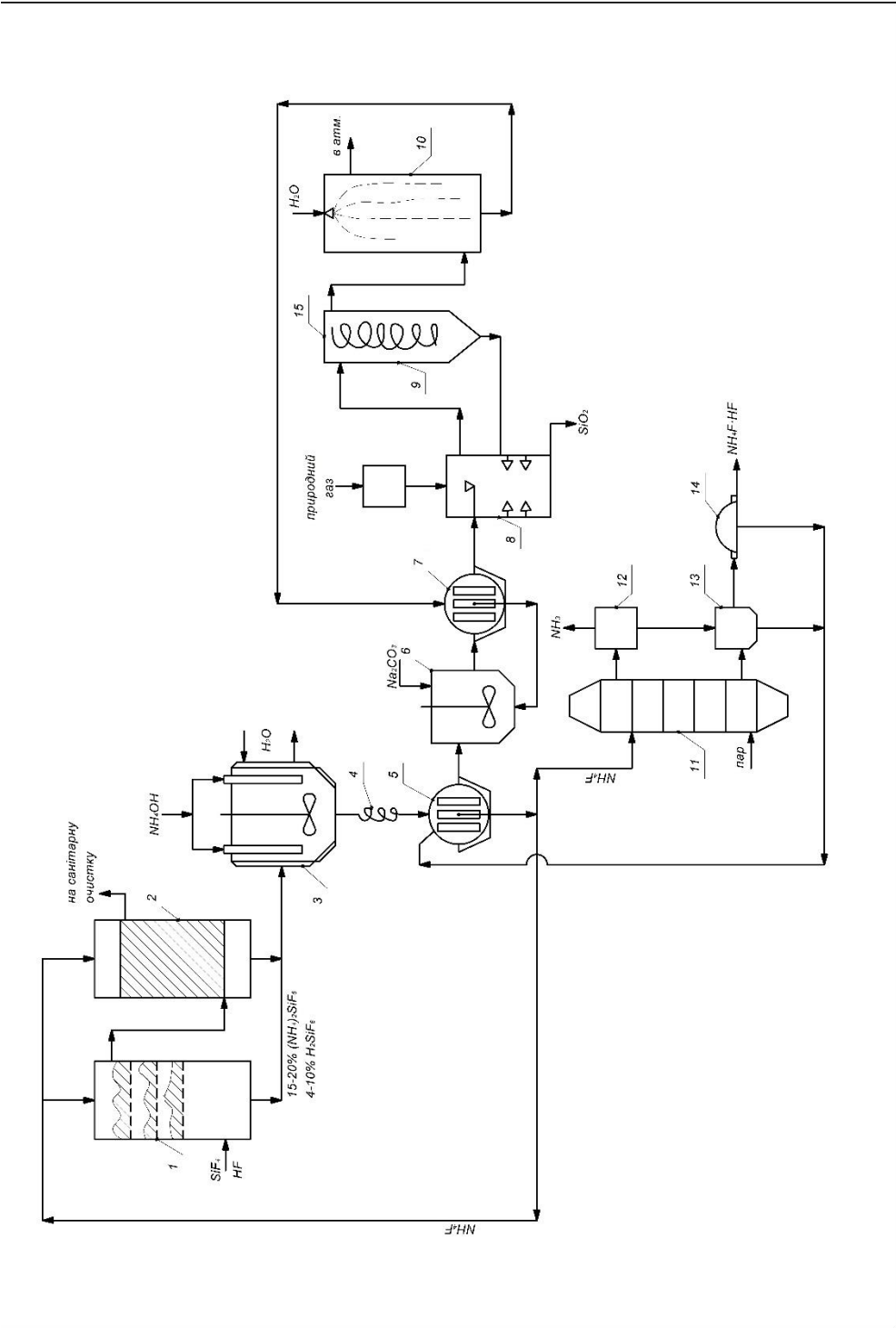
Репульпація проводиться фільтратом з 3-го фільтра. Корж осаду SiO_2 на диску останнього фільтра промивається рідиною після скрубера 10. Осад з 3-го фільтра надходить в репульпатор (на схемі не показаний), куди дозується розчин соди для зв'язування залишкового NH_4F .



Дана операція необхідна для запобігання утворення кислих солей в процесі сушіння кремнегелю.

Дисковий фільтр - відрізняється від барабанного тим, що його фільтруюча поверхня виконується з порожнистих дисків, насаджених на загальний вал. Дискові фільтри більш компактні, ніж барабанні, але на них утруднена промивка осаду, так як зволожений осад легко сповзає з вертикальної поверхні диска.

Сушка кремнегеля проводиться в розпилювальній сушарці 8 з прямоточним рухом газу і матеріалу. Розпил пульпи кремнегеля здійснюється пневматичними форсунками, їх 12шт.



1 – пінний абсорбер, 2 – насадковий абсорбер, 3 – реактор-нейтралізатор, 4 – холодильник, 5 – дисковий вакуум-фільтр, 6 – репульсатор (3 шт.), 7 – дисковий вакуум-фільтр (4 шт.), 8 – розпилююча сушарка, 9 – циклон (6 шт.), 10 – скруббер, 11 – вакуум-випарний апарат (3 ступені), 12 – конденсатор, 13 – сепаратор, 14 – охолоджуючі вальці, 15 – топка

Рисунок 6.2 – Технологічна схема отримання фторид-біфторид амонію з відхідних газів виробництва ФУ.

Природний газ стискається в топці 15 і з температурою 1000°C подається до сушарки. На виході з сушарки температура газів не більше 160°C. Для уловлювання продукту SiO₂, що виноситься із сушарки, відхідні гази проходять через батарею з 6 циклонів 9 (на схемі показано 1). Після циклонів гази подаються в зрошуваний водою скруббер 10, а потім викидаються до атмосфери. Вода після скрубера спрямовується на промивання осаду SiO₂. Вигружений із сушарки SiO₂ затарюється в паперові клапанні мішки і направляється до споживача.

Розчин фториду амонію з вмістом 15-22% NH₄F надходить до відділення випарювання, що має 3 ступені випарювання. У випарювальному апараті 11 (третього ступеня) розчин упарюється послідовно до вмісту ~ 60% NH₄F в плаві. Бризки сокових парів конденсуються в конденсаторі 12, далі плав через сепаратор 13 направляється на охолоджуючі вальці 14. Крім випарювання у другому і третьому випарювальних апаратах протікає процес термічної дисоціації за реакцією:



Розчини після конденсатора, сепаратора і вальців направляються на стадію фільтрації для відмивання кремнегеля. Охолоджуючі вальці - являють собою барабан з подвійними стінками, барабан охолоджується повітрям, за рахунок охолодження на поверхні кристалізується NH₄F·HF і зрізається ножем.

Отримана з вальців сіль NH₄F·HF + NH₄F - кристали у вигляді лусок світло-сірого кольору. Вміст F в сухому продукті не менше 60%. Продукт гігроскопічний.

Біла сажа - % SiO₂ - не менше 85%, вміст F не більше 2,5%.

Додатково утворюються:

$\beta(\text{NH}_4\text{OH}) \approx 3\text{т}/1\text{т}$ продукта;

$\Phi(\text{SiO}_2)$ складає $\approx 800\text{кт}$ SiO₂/1т NH₄F·HF.

7 ВИРОБНИЦТВО ХЛОРОКСИДУ МІДІ (ХОМ)

1. Галузь застосування ХОМ
2. Методи виробництва ХОМ
3. Фізико-хімічні основи отримання ХОМ
4. Вибір та обґрунтування технологічної схеми. Головне обладнання.

7.1 Галузь застосування ХОМ

Розчинні сполуки міді отруйні, цим обумовлено широке їх використання в сільському господарстві в якості отрутохімікатів. Серед мідьвмісних речовин в якості фунгіцидів використовують наступні препарати: вказаний вже ХОМ, окис міді, сульфат міді. Переважне положення займає хлороксидміді, тому що при його отриманні витрата міді менша, окрім цього препарати на основі хлор оксиду міді оказують менш спалюючу дію на рослини. Препарат використовується в боротьбі з наступними грибковими захворюваннями рослин: парша груш та яблунь, курчавість слив, вишень, черешень, абрикосів, мільдь виноградної лози, фітофтороз і бура плямистість томатів тощо.

Витрата препарату невелика – 2-8 кг/га в залежності від культури. Опрыскуються рослини в період вегетації, у вигляді 0,4%-вої суспензії препарату.

Хлороксид міді – $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – отримують у вигляді 90%-вого по масі дрібнодисперсного порошку світло-зеленого кольору (з блакитнуватим відтінком). ХОМ практично не розчинний у воді, проте добре розчиняється в кислотах та лугах.

7.2 Методи одержання ХОМ

Існує декілька способів одержання ХОМ:

- одержання ХОМ безпосередньо з металеві міді при окисленні кисеньвмісним газом, повітрям, хлором чи іншими окиснювачами;
- одержання ХОМ із розчинів міді при взаємодії з гідроксидами чи карбонатами лужних металів;
- осадженням із розчинів солей міді в присутності хлориду натрію, алюмінію чи калію;
- дією насиченого розчину CuCl_2 на металеву мідь при продуванні повітрям;
- кип'ятінням розчину нітрату чи сульфату міді з невеликою кількістю гіпохлориту натрію чи кальцію;
- при дії окисника, який містить активний хлор, в присутності повітря на мідь чи мідьвмісну сировину.

Найбільш економічним є метод отримання ХОМ, заснований на взаємодії міді з гідрокарбонатом кальцію. Цей метод дозволяє використовувати гази з будь-яким (низьким) вмістом хлору та слабку соляну кислоту, також відходи міді – мідний лом. Метод включає декілька стадій, з яких виділяють дві основні:

- одержання розчину хлориду міді, як напівпродукту;
- осадження хлороксиду міді.

7.3 Фізико-хімічні основи одержання ХОМ

Основні стадії виробництва ХОМ:

1. Плавка мідного лому, очищення (рафінування) і грануляція міді.
2. Розчинення гранульованої міді в хлоридній кислоті, з одержанням CuCl_2 .
3. Доокиснення хлористої міді, яка знаходиться в розчині хлорної міді.

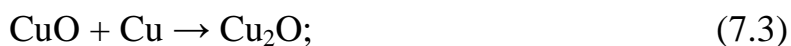
4. Приготування крейдової суспензії.
5. Осадження хлороксиду міді.
6. Відстоювання пульпи ХОМ.
7. Фільтрація та відмивка ХОМ, введення реагентів.
8. Висушування ХОМ.

Розглянемо процес по стадіях.

1) Плавлення мідного лому та рафінування розплаву міді проводять для видалення із неї домішок та отримання гранул. Основні домішки мідного лому – метали Fe, Zn, Ni, Pb, Sn, Al, а також ізоляційні покриття.

Плавка мідного лому здійснюється шляхом проведення послідовних процесів нагрівання, плавлення, окиснення домішок та «кип'ятіння» міді. Плавлення мідного лому починається при температурі $>1000^{\circ}\text{C}$ (1080°C).

При плавленні лому мідь окиснюється до оксиду міді, який є стійким при температурі вище 1100°C . Цей процес відбувається за наступною схемою:



Дом – домішки.

Оксид міді накопичується на поверхні розплавленої міді в твердому стані (до 1200°C) та в рідкому стані (до 1300°C), частково розчиняється в міді, а потім вступає у взаємодію з домішками. По мірі виведення розчиненого оксиду міді, нові його кількості переходять з поверхні в розчин, і мідь підвергається подальшому окисненню. При температурі вище 1080°C мідь розплавляється в печі та окиснює домішкові метали (7.4).

Zn, Fe, Pb, Ni, Sn та домішкові метали окиснюються киснем продуваного повітря, тому що мають більшу спорідненість до кисню, ніж

мідь. Така очистка міді (рафінування) називається окиснювальним очищенням.

В піч також додають алюмінієвий лом (для зменшення втрат міді у вигляді Cu_2O):

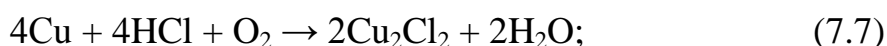


В піч також завантажують пісок для шламування металів, що утворюються:



Розплавлену та очищену мідь зливають в грануляційний басейн, піддаючи мідний струмінь розбризкуванню. Краплі міді потрапляють у воду та, охолоджуючись, застигають, утворюючи гранули.

2) Розчинення гранул міді проводять у хлоридній кислоті в присутності хлору та повітря в колонах розчинення:



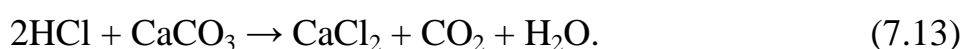
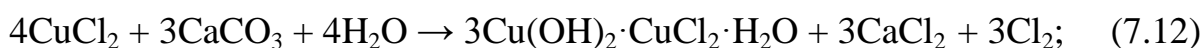
Одержаний розчин містить 25-27% CuCl_2 , 2-3% Cu_2Cl_2 , ~2% HCl . Температура процесу 70-90°C.

3) Окиснення Cu_2Cl_2 до CuCl_2 здійснюють в колонах доокиснення, зрошуваних розчином HCl в присутності Cl_2 . В нижню частину подають повітря та хлор. В присутності хлоридної кислоти проходять реакції окиснення Cu_2Cl_2 до CuCl_2 (7.8, 7.10).

Після окиснення розчин містить 14-17% загальної міді, не більше ніж 0,2% Cu у вигляді Cu_2Cl_2 .

4) Приготування крейдової суспензії. Для отримання дрібнодисперсного порошку ХОМ важливе значення має якість крейди, тому що в присутності у суспензії крейди часточок великого розміру (пісок та інші) можливе утворення при сушінні небажаних агломератів.

5) Окиснений розчин оброблюють крейдовою суспензією (вміст $\text{CaCO}_3 - 250 \text{ г/дм}^3$), при цьому проходять наступні реакції:



Не окиснений Cu_2Cl_2 , який залишився, вступає в реакцію:



Осадження ХОМ з окисненого розчину проводять у п'яти каскадних осаджувачах. Крейдову суспензію дозують в перший, другий і четвертий осаджувачі. Температура в осаджувачах підтримується в таких межах:

1^{ий} осаджувач - 54-63°C; 1^{ий} - 5^{ий} - 54-75°C.

2^{ий} осаджувач - 60-65°C;

3^{ий} осаджувач - 63-70°C;

4^{ий} осаджувач - 70-75°C;

5^{ий} осаджувач - 70-75°C.

У пульпі підтримують співвідношення Р:Т = 8:1.

Питання: до якого типу реакторів відносяться осаджувачі?

Отриману в осаджувачах пульпу згущують відстоюванням в згущувачі до співвідношення Р:Т = (1,5-2,5):1. Прояснений розчин, що містить 8-12% CaCl_2 , направляють на, так звану, контрольну фільтрацію для зменшення втрат хлороксиду міді.

6) Фільтрація пульпи ХОМ.

Згущену пульпу фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах. Осад промивають водою від CaCl_2 , репульпують до співвідношення Р:Т = 1:1, вносять добавки (лігносульфонат і декстрин) для більшої стійкості пульпи і направляють на сушку. Добавки – лігносульфати (відходи целюлозно-паперової промисловості) – додаються для надання більшої стійкості та декстрин – хімічна формула $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – сприяє прилипанню препарату ХОМ до листя рослин.

7) Сушіння пульпи ХОМ.

Сушіння здійснюють за температури 360°C до залишкової вологості 1-2%. Щоб уникнути перегріву хлороксиду міді температура продукту на виході з сушарки повинна бути не вище 70-90°C, що досягається подачею в нижню частину сушарки газу, що гріє, розбавленого повітрям приблизно до 70°C.

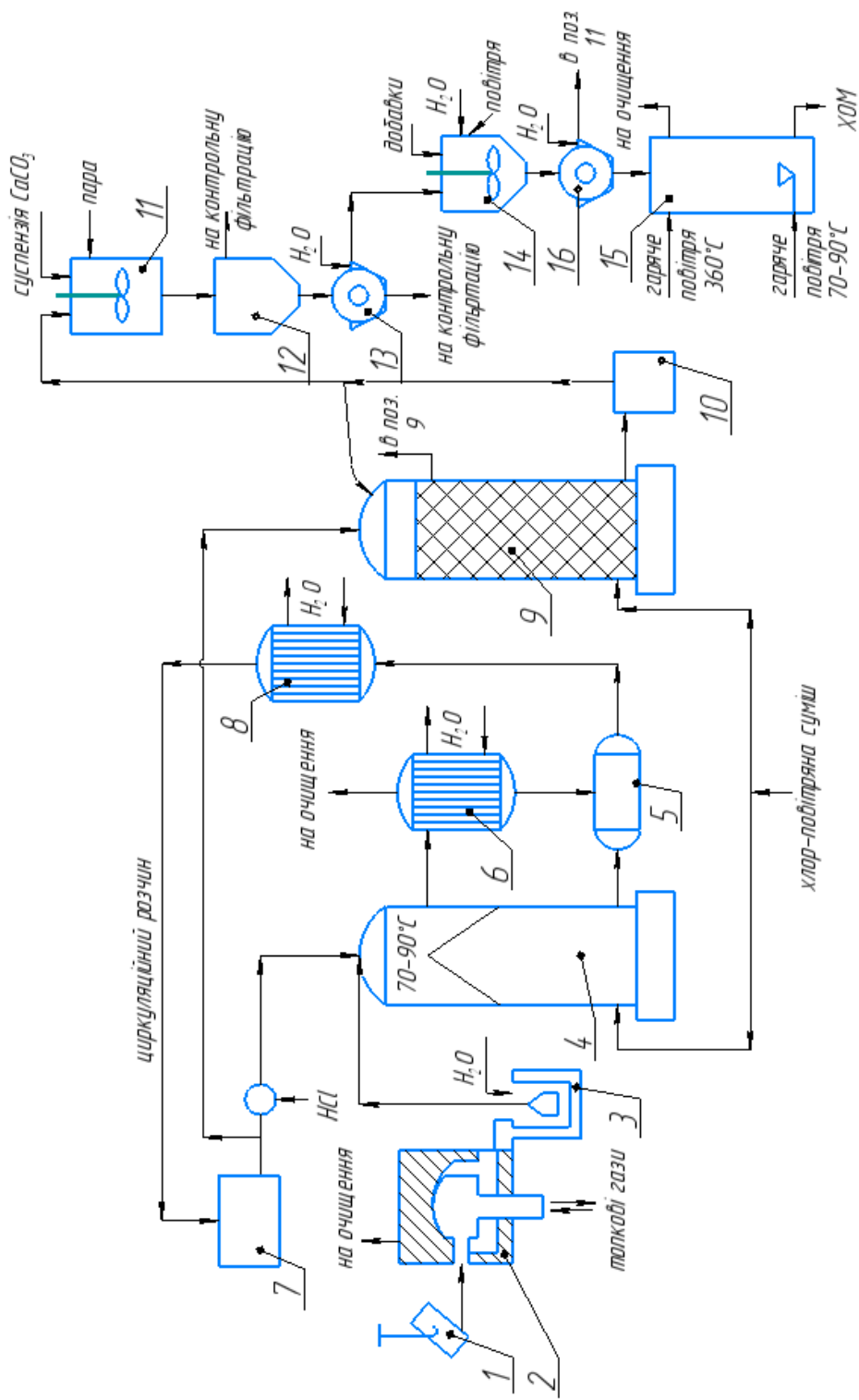
7.4 Вибір та обґрунтування технологічної схеми одержання ХОМ. Головне апаратне оформлення процесу

Мідний брухт – відходи кускової міді, побутового та виробничого брухту, мідної стружки або дротів розрізаються та для зручності подальшого транспортування пакуються по пакетах масою до 100-200 кг. (Алігаторні ножиці для різання міді).

Підготовлені пакети мідного брухту механічною лопатою 1 подають в мідьплавильну піч 2. Температура (початкова) в печі повинна бути не менше 1150-1200°C. Тривалість плавки 3,5-4 години. На поверхні розплавленої міді спливають домішки (як більш легкі). Для більш повного відділення домішок в піч додають пісок, це зменшує в'язкість шламів (відходів), знижує втрати міді. Виконана піч з шамотної цегли і для міцності встановлена в металевий кожух. Плавка міді відбувається у ванні печі.

Розплавлену мідь по жолобу зливають в бетонний, обшитий сталевим листом, грануляційний басейн 3, де розплавлена мідь розбивається струменем води на краплі та пелюстки (лусочки). Вода подається безперервно. Гранульована мідь збирається в піддоні, встановленому в басейні, і за допомогою підйомника подається в колону розчинення 4. У верхню частину колони подається розчин хлоридної кислоти і циркуляційний розчин, в нижню частину - хлорповітряна суміш (суміш Cl_2 , повітря і газів з колони доокиснення 9).

В результаті взаємодії металеві міді з хлором, хлоридною кислотою і киснем повітря відбувається її розчинення з утворенням $CuCl_2$ і Cu_2Cl_2 .



1 - механічна лопата, 2 - мідіплавильна піч, 3 - грануляційний басейн, 4 - колона розчинення, 5, 10 - збірник, 6 - титановий теплообмінник, 7 - бак циркуляційного розчину, 8 - титановий конденсатор, 9 - колона доокиснення, 11 - осаджувач (5 шт.), 12 - відстійник, 13, 16 - барабанний вакуум-фільтр, 14 - репульгатор (2 шт.), 15 - розпилююча сушарка

Рисунок 7.1 – Технологічна схема одержання ХОМ.

Розчин з колони самопливом направляється в збірник 5, звідки насосом через титановий холодильник 6 подається в бак 7. Завдяки такій циркуляції розчину досягається необхідна щільність зрошення в колоні і підтримується оптимальна температура 70-90°C. З баку 7 розчин направляється в змішувач (на схемі не показан), де змішується з хлоридною кислотою і направляється (частина розчину або весь циркулює) на зрошення в колону розчинення 4.

Розчин, що виходить з колони розчинення, забарвлений в коричневий колір, що вказує на утворення комплексних сполук HCl і Cu_2Cl_2 . Гази, що виділяються при реакції в колоні розчинення (N_2 , H_2 , CO_2 , Cl_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}}$), надходять в титановий конденсатор 8. За рахунок охолодження водою конденсуються краплі вологи і розчину хлориду міді CuCl_2 , які направляються на санітарну очистку та викидаються в атмосферу.

Розчин з бака 7 направляється в колону доокиснення 9, заповнену насадкою - кільцями Рашига. Знизу в колону подається хлор-повітряна суміш. Отриманий розчин самопливом надходить до збірника 10, звідки частина його направляється на зрошення колони 9 для створення щільності зрошення, а інші частини надходять в перший осаджувач 11, сюди ж подається суспензія CaCO_3 , яка готується в репульпаторі, очищається в гідроциклоні (на схемі не вказано). Температура в розташованих послідовно п'яти осаджувачах регулюється подачею пари (54-75°C). Пульпа ХОМ з осаджувача надходить на відстоювання в згущувач 12, потім згущена пульпа перекачується на вакуум-фільтр (барабанний) 13. Зі згущувача 12 освітлений розчин, що містить 8-12% CaCl_2 і до 100 мг/дм³ ХОМ, направляється на контрольну фільтрацію.

Після барабанного вакуум-фільтра фільтрат надходить також на контрольну фільтрацію, а твердий осад подається в репульпатор 14. У репульпатор подається вода з температурою 80-90°C. При перемішуванні відбувається відмивання пульпи від хлоридів. Співвідношення Т: Ж в пульпі дорівнює 1:(2,5-3).

Пульпа подається на фільтрацію на барабанний вакуум-фільтр, а осад направляється в другий репульпатор (на схемі не вказаний), сюди ж подаються добавки лігносульфата й декстрин з розрахунку 6 и 12% відповідно в готовому продукті.

Осадження ХОМ з окисненого розчину проводять у 5 каскадних осаджувачах. Крейдяну суспензію дозують в 1ий, 2ий та 4ий осаджувачі. Температура змінюється по ходу руху пульпи від 54 до 75°C

1^{ий} осаджувач - 54-63°C;

2^{ий} осаджувач - 60-65°C;

3^{ий} осаджувач - 63-70°C;

4^{ий} осаджувач - 70-75°C;

5^{ий} осаджувач - 70-75°C.

У пульпі підтримують співвідношення Р:Т = 8:1

Отриману пульпу згущують в згущувачі відстоюванням до співвідношення Р:Т = (1,5-2,5): 1. Освітлений розчин, що містить 8-12% CaCl₂ і приблизно 100мг/л ХОМ, направляють на «контрольну фільтрацію».

У репульпаторі (Т = 80-90°C), після фільтрів, осад, відмитий від CaCl₂, репульпують до співвідношення Р:Т = 1:1, вносять добавки (лігносульфонат і декстрин) і направляють на сушіння.

Приготована пульпа концентрацією 45-50% твердого хлороксиду міді подається на сушку. Сушка ХОМ проводиться у розпилювальній сушарці 15. Гарячі гази надходять в сушарку знизу, вологий ХОМ зверху. Висушений продукт збирається на днище сушарки, граблі що обертаються підгортають його до центру, де розташований розвантажувальний штуцер.

Готовий продукт розфасовується в мішки по 20 кг або в дрібній упаковці 0,5 кг.

Викидні з сушарки гази направляються на очищення ХОМ.

Контрольна фільтрація: фільтрати з апаратів 12 і 13 направляються на патронний керамічний фільтр (на схемі не показаний), де відбувається додаткове відділення частинок ХОМ від розчину CaCl₂. Відфільтрований

осад скидається в згущувач 12, а фільтрат, що містить CaCl_2 , направляється на випарку.

Охорона навколишнього середовища: очищення газів, виключення шкідливих скидів, запобігання потраплянню пилу ХОМ в робочу зону - вентиляція та інше обладнання.

8 МЕТАЛУРГІЙНІ ПРОЦЕСИ

До металургійних процесів відносять: виділення металів з природної сировини, гаряча обробка металів (лиття, прокатка, волочіння, ковка, гаряче штампування) і термічна обробка.

Метали і їх сплави мають цінні технологічні властивості:

- механічна міцність;
- тепло- і електропровідність;
- хімічна стійкість;
- жароміцність;
- здатність піддаватись обробці.

В практиці метали зазвичай класифікують на чорні та кольорові. До чорних відносяться Fe, Mn, Cr та їх сплави. Решта ж металів відносяться до кольорових.

Вони в свою чергу поділяються на:

- важкі (Cu, Pb, Zn, Ni, Cd);
- легкі (Al, Mg, Ca, K, Na, Ba, Be, Li);
- дорогоцінні або благородні (Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag);
- рідкісні:
 - тугоплавкі (W, Mo, V, Ta, Ti, Zr, Nb, Co);
 - легкі (Sr, Sc, Cs, Rb);
 - розсіяні (Ge, Ga, Te, In, Re);
 - рідкоземельні (La, Y, Hf, Ce, Sc);
 - радіоактивні (Th, Ra, Ac, Po, U і позауранові елементи);
 - малі метали (Sb, Hg, Bi).

Сплави – тверді речовини, отримані сплавленням простих речовин (елементів, або різноманітних сполук).

При підготовці руд використовують такі процеси: дроблення, подрібнення, гравітаційне, флотаційне, електро-магнітне, електро-статичне

збагачення, а також спікання (агломерація), відгонка летких сполук, сушка, обпалювання.

Основними процесами металургії чорних і кольорових металів є:

- відновлення;
- плавлення;
- окиснення;
- кристалізація.

Іноді до них також відносять вилуговування, випарювання, осадження, сорбцію, іонний обмін, цементацію (витіснення в осад), амальгамацію, перегонку, електроліз водних розчинів і розплавів солей.

Металургійні процеси, що пов'язані з використанням високих температур, називають «пірометалургійними».

Процеси розчинення і вилуговування з використанням дії різних хімічних елементів з виділенням металу з розчину (будь-яким методом) називають «гідрометалургійними».

8.1 Виробництво Al_2O_3 з нефелінів

Al є найбільш розповсюдженим металом в земній корі (його вміст 8%). Він легкий, має густину $2,7 \text{ г/см}^3$, температура плавлення – $660 \text{ }^\circ\text{C}$, а кипіння – $2060 \text{ }^\circ\text{C}$. Легко окиснюється, але при цьому на поверхні утворюється тонка плівка оксиду Al, яка в подальшому захищає поверхню Al від подальшого окиснення. Розбавлені кислоти розчиняють Al, луги легко окиснюють з утворенням алюмінатів. Теплопровідність в 2,5 рази більша, ніж у Fe.

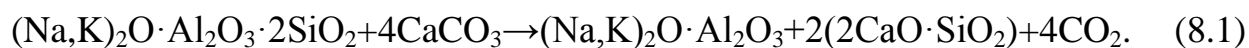
Основною сировиною для отримання Al є боксити $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ і домішки сполук Fe і Si. Природні боксити містять 40-50% Al_2O_3 . Основні осередки покладів бокситів знаходяться в Угорщині, Росії, Китаї та Венесуелі. Алуніти і каоліни на 25-27% складаються з Al, а в нефелінах його 20-22%.

Нефелін підлягає обробці CaCO_3 з подальшим вилуговуванням з отриманням глинозему.

Процес включає такі стадії:

1. змішування з утворенням пульпи, що містить нефелін $((\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3)$, оборотний розчин і «білий» шлам;
2. спікання;
3. охолодження;
4. подрібнення;
5. вилуговування;
6. знекремніювання розчину;
7. відстоювання і фільтрування;
8. карбонізація;
9. фільтрація;
10. прокалювання.

$(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - основний мінерал алюмосилікат лужних металів.



Збагачений флотаційним методом концентрат нефеліну з дробленим CaCO_3 направляється в багатокамерну кульовий млин 1. Сюди ж подається оборотний розчин, що утворюється при фільтруванні $\text{Al}(\text{OH})_3$ на фільтрі 12. Подрібнена суміш у вигляді пульпи проходить послідовно проміжний басейн 2 (що виконує роль змішувача) і поступає в трубчату піч для спікання 3, де протікає основна реакція (8.1).

Трубчата піч – сталевий барабан, що обертається, футерований в середині вогнетривкою шамотною цеглою. В діаметрі від 2 до 3,8 м, довжиною до 120 м.

Обігрів здійснюється шляхом спалювання мазуту, що подається в піч форсунками. Пил і газу, що викидаються з печі, вловлюються циклонами і електрофільтрами.

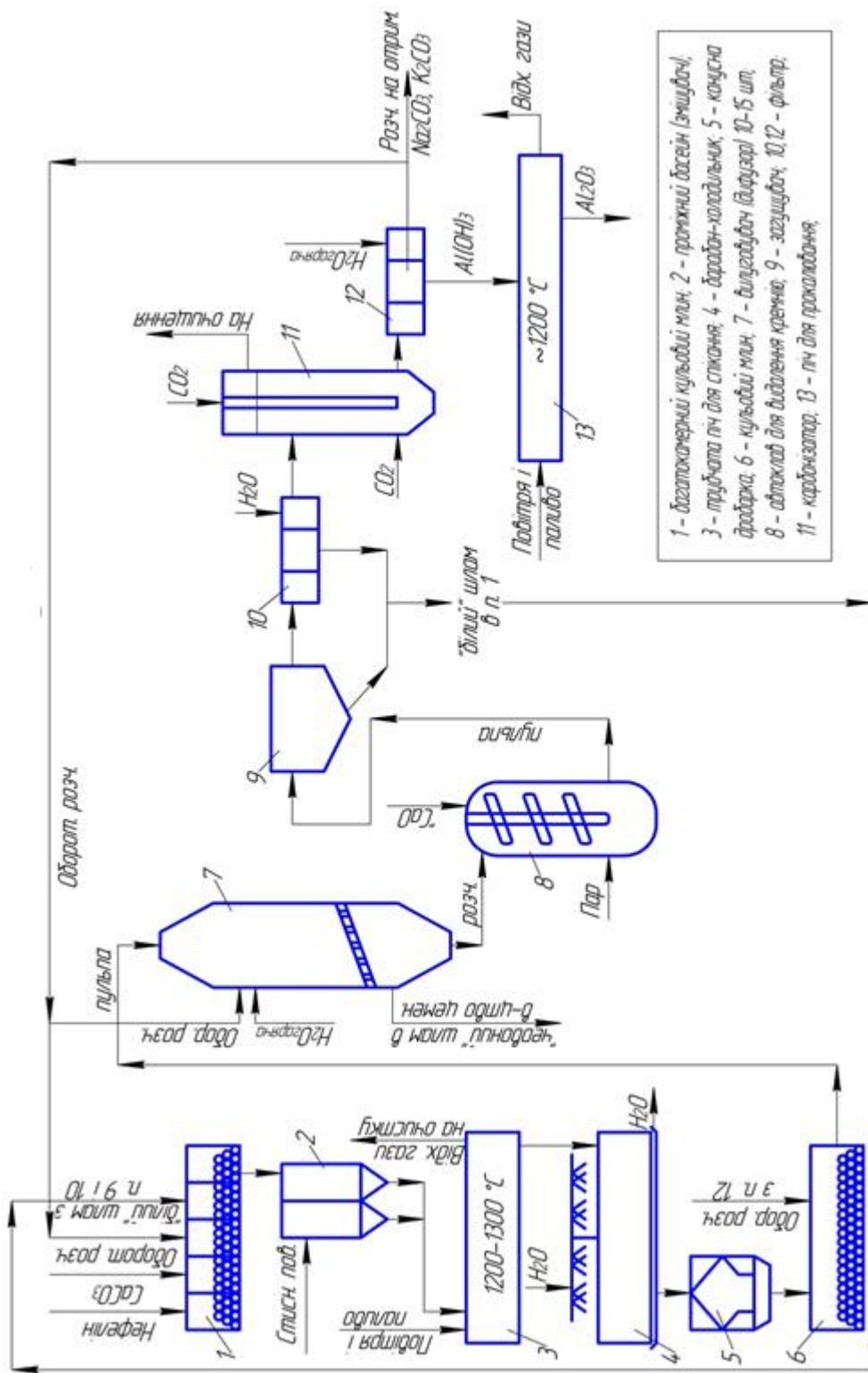
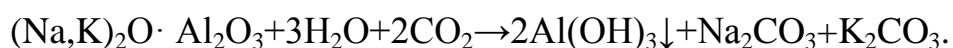


Рисунок 8.1 – Технологічна схема отримання Al_2O_3 (глинозему) із нефеліну.

Температура спікання 1200-1300 °С. Вивантажений з печі гарячий спік проходить барабан-холодильник 4, що обертається. В цьому барабані спік охолоджується до 100 °С і далі направляється на подрібнення в конусну дробарку 5 і далі в млин 6 і сюди ж після фільтра 12 направляється оборотний розчин. Утворена пульпа направляється на вилуговувач 7 (безперервної або періодичної дії), який ще називають «дифузором», бо в ньому під кутом розміщені решітки. Сп'юк загрузають зверху на нахилене днище. Також зверху подають оборотний розчин, що містить суміш содо-лужного розчину $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, промивні води і при необхідності свіжу воду. Дифузори з'єднані послідовно в батарею (10-15 апаратів). Утворений алюмінатний розчин проходить послідовно через всі дифузори, збільшуючи при цьому концентрацію алюмінатів Na і K. З останнього апарату вивантажують «червоний» шлам (містить сполуки Fe, що надають йому червоний колір) і відправляють його на виробництво цементу. Алюмінатний розчин поступає в автоклав 8 для додаткового знекремніювання. Сюди ж зверху подається CaO і пара.

Далі алюмінатний розчин, що містить силікати Ca, проходить згущувач 9, де відділяється більша частина вологого «білого» шламу. Прозорий розчин направляється на фільтр 10 для додаткового відділення від фільтрату силікатів Ca. Осади після згущувача і фільтра об'єднуються в один потік і направляються в позицію 1, а надлишок може направлятись на відповідні майданчики. На фільтрі 10 «білий» шлам промивається гарячою водою. Утворений алюмінатний розчин $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ поступає в карбонізатор 11, куди також подається CO_2 . Реакція проходить за такою схемою:

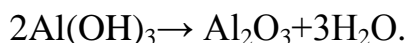


Щоб забезпечити випадіння крупних кристалів $\text{Al}(\text{OH})_3$ карбонізацію проводять при температурі близько 80 °С.

Розчин із карбонізатора поступає на фільтрацію в фільтр 12, де твердий $\text{Al}(\text{OH})_3$ відділяється від розчинів карбонатів Na і K. Осад на фільтрі перед

попаданням в піч промивається гарячою водою. Фільтрати направляються на отримання соди і поташу, а частина розчину перекачується на виготовлення вихідної суміші в млин 1.

Вологий $\text{Al}(\text{OH})_3$ направляється в піч 13, де підтримується температура прокалення близько $1200\text{ }^\circ\text{C}$. В результаті перебігає реакція:



Так отримується цільовий продукт – глинозем. При цьому на виробництво 1 т Al_2O_3 тратять 4 т нефеліну, 7-8 т CaCO_3 , але додатково крім глинозему утворюється 0,6 т соди, 0,4 т поташу і 9-10 т «червоного» і «білого» шламу.

Отримання Al з Al_2O_3 в промисловості здійснюється шляхом розчинення Al_2O_3 в розплавленому кріоліті $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Далі відбувається електроліз в спеціальних ваннах, які являють собою неглибокі плоскі відкриті зверху резервуари, футеровані вуглецевими або графітовими блоками. До вуглецевого поду підводять електричний струм. Цей под і покриваючий його шар утвореного рідкого Al слугують катодом. Над цим шаром міститься шар розплавленого електроліту, в який поміщені вуглецеві або графітові аноди. Al , що збирається на дні ванни, періодично відводиться.

Зазвичай отримується Al трьох марок, що містить 99,7-99,9% масових Al . Основні марки сплавів: Сілумін (містить у своєму складі Si), Дюралюміній (містить у своєму складі Cu , Mn , Ni) та ін.

8.2 Виробництво урану

8.2.1 Характеристика урану та його сполук

Уран являє собою дуже важкий метал сріблясто-білого кольору.

$$\rho_U = 19,05 \text{ г/см}^3 (\rho_{Cu} = 13 \text{ г/см}^3, \rho_{Al} = 3,6 \text{ г/см}^3); T_{пл} = 1133^\circ\text{C};$$

$$T_{кип} = 3927^\circ\text{C}.$$

Уран є сильним відновником, має високу реакційну здатність, легко реагує зі всіма неметалами, а з більшістю металів утворює інтерметалічні сполуки.

На сьогодні уран використовується головним чином як паливо в атомних реакторах. Крім того уран використовується для одержання барвників в фотографії, в поліграфічній промисловості.

Природний уран є радіоактивним елементом та має 3 радіоактивних ізотопи U^{238} , U^{235} та U^{234} .

Під дією нейтронів ядра U^{235} здатні розщеплюватись з виділенням величезної кількості енергії – порядку 200 млн. електрон-вольт (Мев) на один поділ ядра урану. На цій здатності U^{235} до штучного розщеплення ґрунтується використання в якості ядерного пального урану, збагаченого ізотопом U^{235} .

Уран є досить широко розповсюдженим елементом. Середня концентрація U в земній корі досить велика - $3 \cdot 10^{-4}\%$, а це означає, що урану на Землі більше ніж срібла, бісмуту, ртуті. В 1 т граніту міститься 25 г U. Повна енергія цих 25 г еквівалентна тепловмісту 125 т кам'яного вугілля. Всього у відносно тонкому, 20-тикілометровому, верхньому шарі Землі міститься біля 10^{14} т урану. Це величезна кількість, здатна задовільнити всі енергетичні потреби людства на багато тисячоліть. Енергія цього урану оцінюється астрономічною цифрою $2,36 \cdot 10^{24}$ кВт·год. Це в мільйони разів більше ніж можуть дати всі розвідані і припущені родовища горючих копалин.

Солі урану забарвлені:

U^{3+} - в червоний колір;

U^{4+} - в зелений колір;

U^{6+} , $(UO_2)^{2+}$ - в жовтий колір.

Всі уранові сполуки поділяються на 2 великі групи – власне уранові та урановмісні мінерали. Мінералів, які містять уран, багато – близько 200 (ураніт, натуран та ін).

Мінерал-оксид (первинний) – настуран (він же уранова смолка або смоляна обманка). Формула – $U_3O_8 (UO_{2,25})$. Обманка - мінливість кольору – сірий, чорний, зелений.

Отентит (вторинний) – уранілфосфат кальцію $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Всі уранові руди в тій чи іншій мірі містять домішки піриту, сульфідів міді, свинцю, нікелю, бісмуту, срібла, кварцу, карбонатів, флюориту тощо.

8.2.2 Переробка уранових руд

Процес вилучення урану з руд є гідрометалургічним процесом і складається з основних 4-х послідовних стадій:

1. Підготовка руд до вилуговування – дроблення, подрібнення, збагачення, випал.
2. Розчинення уранової сировини в водних розчинах як кислот, так і лугів.
3. Вилуговування сполук урану з розчинів або пульп.
4. Одержання металічного урану.

Уранові руди зазвичай важко піддаються збагаченню звичайними методами. На сьогодні прийнятним методом збагачення є радіометричне сортування – метод ґрунтується на розділенні кусків породи за інтенсивністю радіоактивного випромінення. Іноді після цього методу використовують традиційні методи збагачення.

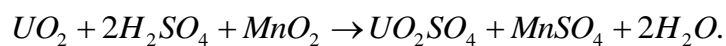
Випал уранових руд здійснюється для різних цілей:

- 1) випал органічних речовин;
- 2) розклад карбонатів або сульфідів;

3) покращення фільтраційних властивостей та умов відстоювання пульп.

В умовах окиснювального випалу можливі реакції, за яких багато сполук урану переходять (за $T = 700^{\circ}\text{C}$) у відносно стійку форму діоксиду-триоксиду урану U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$).

Вибір реагенту та режиму вилуговування залежить від типу руди. Кислотний метод вилуговування використовується для силікатних, фосфатних та сульфідних руд. Присутність окисників (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , MnO_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaNO_3 , NaClO_3) сприяє переведенню чотиривалентного урану в шестивалентний:



В процесі сульфатнокислотного вилуговування супутні елементи перетворюються в сульфати: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 .

Руди, що легко розкладаються, вилуговують без підігріву протягом 1-30 год. Руди, що переробляються важко, вилуговують протягом 48-60 (та більше) год за температури $50-90^{\circ}\text{C}$. Через кілька годин після кислоти додають окисник. Витрата кислоти близько 8 кг/1 т руди, MnO_2 – 4,5 кг/т.

Товарні концентрати урану повинні містити не менше 75% U_3O_8 . Для одержання уранових концентратів з розчинів використовують наступні способи: осадження, сорбція на іонообмінних смолах, екстракція органічними розчинниками.

Найбільш поширені методи осадження – NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та ін.

Останнім часом широко використовуються методи вилучення урану з розчинів та пульп за допомогою іонообмінних смол.

З сульфатнокислих розчинів уран селективно вилучають на аніонітах – сильноосновні аніоніти, що містять четвертинні амонійні основи (смоли одержують хлорметилуванням співполімеру стиролу та дивінілбензолу з наступним амінуванням продукту третинним аліфатичним аміном).

Подрібнена урановмісна руда (після збагачення) подається в змішувач 1 для приготування пульпи. Для створення необхідного

співвідношення Т:Р в пульпі, сюди ж, в змішувач подається фільтрат після фільтру 6.

Далі пульпа надходить в реактор 2, куди дозуються реагенти – сульфатна кислота та діоксид мангану (через проміжок часу після дозування сульфатної кислоти). Для кращого окиснення та перемішування в реактор подається повітря. В результаті хімічних реакцій UO_2 переходить в розчин у вигляді UO_2SO_4 . В осад випадають сульфати - $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ та ін. Пульпа подається на барабанний вакуум-фільтр 3, основний фільтрат UO_2SO_4 прямує спочатку на механічний фільтр 7, заповнений піском або антрацитом для більш глибокого видалення частинок твердого осаду.

Далі фільтрат направляється на іонообмінні фільтри 8, 9 (їх може бути більше 45 шт.), які заповнені сильноосновним аніонітом. Для десорбції урану використовують розчини HNO_3 , NH_4NO_3 або HCl (рН 1-1,5). Далі регенераційні розчини (елюанти) направляються в змішувач 10, де під дією гідроксиду амонію осаджується (виділяється) урановий концентрат U_3O_8 . Концентрат направляється на фільтр 11, осад (U_3O_8) багаторазово промивається, висушується і відправляється споживачу. Маточний розчин (фільтрат) іноді упарюється і направляється для приготування регенераційних розчинів. З іонообмінних фільтрів фільтрат, що не містить сполуки урану, використовується для вилучення MnO_2 та повторного використання в циклі. Після основної фільтрації на фільтрі 3, осад для довилучення урану направляється спочатку на репульпатор 4, куди подається вода; з репульпатора пульпа насосом перекачується в реактор 5, куди частково дозується сульфатна кислота; розчин направляється на фільтрацію на фільтр 6, осад багаторазово промивається водою і потім кек ($MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$) направляється в відвал. Фільтрова і промивні води використовуються для приготування сировинної суміші у змішувачі 1.

На деяких заводах уран вилучають не з розчинів, а з реакційних пульп, також за допомогою іонообмінних смол.

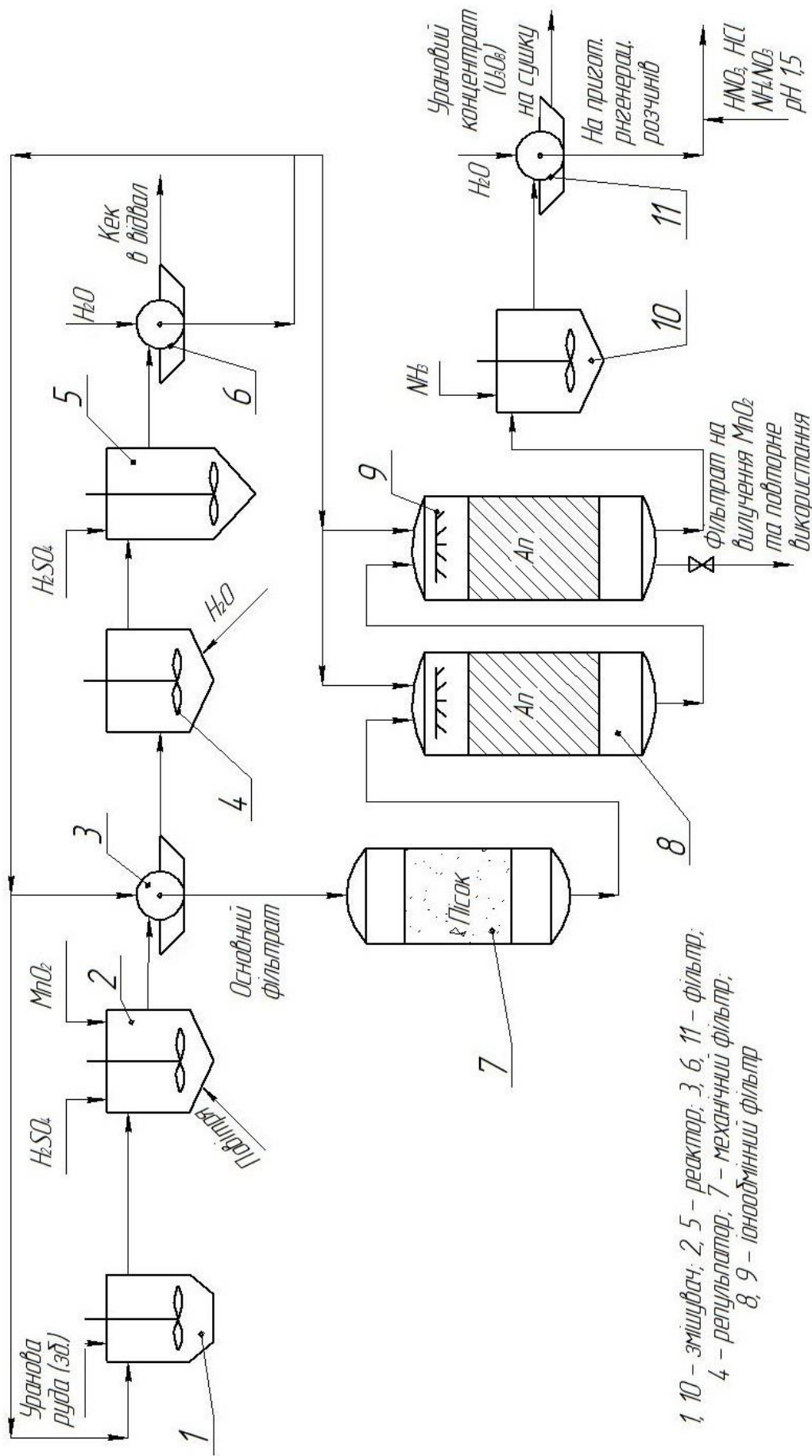


Рисунок 8.2 – Технологічна схема одержання уранового концентрату.

Вилучення урану за допомогою іонообмінних матеріалів дозволяє досягнути ступеня вилучення урану до 99%, а урановий концентрат містить 75% U_3O_8 .

8.2.3 Одержання металічного урану

При використанні урану в якості ядерного палива до його чистоти і однорідності ставляться дуже суворі вимоги. Для підтримання нормального процесу розщеплення в ядерному реакторі і сталого складу ізотопів в ядерному паливі вміст хімічних домішок в металі не повинен перевищувати мільйонних часток. Найбільш повно повинні бути видалені елементи, здатні поглинати нейтрони – такі як бор, кадмій, рідкоземельні елементи та деякі інші.

Наприклад, допустимий вміст домішок, %:

C – $40 \cdot 10^{-6}$

B – $0,2 \cdot 10^{-6}$

Fe – $28 \cdot 10^{-6}$

Cu – $3 \cdot 10^{-6}$

K, Mo < $1 \cdot 10^{-6}$ тощо.

Для реакторів одержують уран х.ч.р. – так званий хімічно чистий для реакторів.

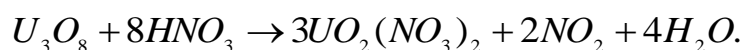
Одержують металічний уран на спеціалізованих рафінажних підприємствах.

Схема переробки технічного уранового концентрату на металічний уран включає наступні основні стадії:

- 1) одержання триоксиду урану;
- 2) одержання чотирифтористого урану;
- 3) відновлення UF_4 до металічного урану.

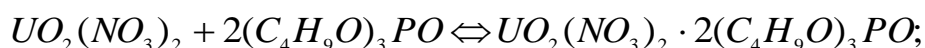
Основною стадією є вилучення нітрату уранілу розчинами трибутилфосфату (ТБФ).

Попередньо технічний концентрат розчиняють в нітратній кислоті:

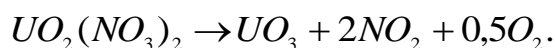
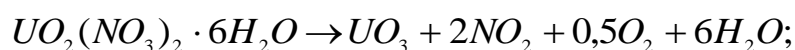


Одержана нітратнокислотна пульпа (без фільтрації) піддається двостадійній екстракції розчином ТБФ в гасі в пульсуючих колонах з перфорованими тарілками.

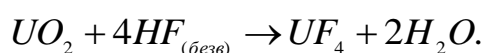
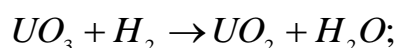
Процес екстракції:



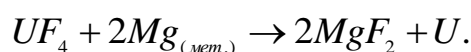
Далі розчин упарюється до одержання розплаву гідрату нітрату уранілу, з якого наступним прожарюванням за 300°C одержують триоксид урану:



Далі одержують тетрафторид урану – так звану зелену сіль:



Далі відновлення UF_4 до металічного урану здійснюють в евакуйованій бомбі, викладеній доломітом (щоб запобігти забрудненню урану домішками заліза з металічної оболонки бомби).



Періоди напіврозкладу, роки:

$$^{238}U - 4,51 \cdot 10^9$$

$$^{235}U - 6,84 \cdot 10^8$$

$$^{234}U - 2,52 \cdot 10^5.$$

Завантаження палива в реактори РВПК-100 (Чорнобиль) – реактори великої потужності каналні – становить (в кожний реактор) 180 т.

! Зупинити радіоактивний розпад і виділення енергії розкладу ніякими уповільнювачами неможливо – тут працює тільки час.

Уран поміщають в оболонку (труби), заварюють з торців – одержують ТВЕЛі – тепловідляючі елементи. ТВЕЛі охолоджують в спеціальних басейнах.

9 ТЕХНОЛОГІЯ СИЛІКАТІВ

1. Класифікація (типи, види) силікатних виробів. Сировина для виробництва силікатних матеріалів.
2. Типові процеси технології силікатів.
3. Виробництво портланд-цементу, технологічна схема.

9.1 Класифікація (типи, види) силікатних виробів. Сировина для виробництва силікатних матеріалів

Предметом технології силікатів є виробництво скла, в'язучих матеріалів та керамічних виробів.

Продукцією силікатної промисловості є: скло, цементи, електро-, теплоізоляційні, вогнетривкі та хімічно стійкі матеріали, будівельна цегла, черепиця, каналізаційні та дренажні труби, хімічний та господарський посуд, порцеляна, фаянс, абразивні матеріали, кам'яне лиття, азбестоцементні вироби тощо.

Виробництво силікатів ще в самі віддалені часи стало об'єктом діяльності людини. Вже 10-12 тис. років тому люди вміли робити цеглу з глини (та деякі предмети домашнього побуту); за 3 тис. років до нашої ери вже було відоме склоробство.

Сировина для силікатної промисловості широко розповсюджена у природі у вигляді гірських порід: глин, мергелів (осадові гірські породи, перехідні від вапняків та доломітів до глин, містять 50-80% CaCO_3 і MgCO_3 , 20-50% глинисто-піщаного матеріалу), вапняка, крейди, доломіту, кварцевого піску, туфу, трепелу ($n \text{SiO}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$), кварциту, польових шпатів, нефеліну тощо.

Крім природних матеріалів для виробництва силікатів використовують різноманітні хімічні реагенти: соду, буру, сульфат натрію, оксиди та сполуки різноманітних металів тощо.

Як сировина (складові компоненти) для силікатної промисловості можуть використовуватись відходи чорної і кольорової металургії та ряду хімічних виробництв: доменні шлаки, сланцеві золи, різні шлами.

Силікатна промисловість поділяється на ряд самостійних галузей, головними з яких є виробництво кераміки та вогнетривів, в'язучих речовин, скла.

Керамікою називають вироби, виготовлені з керамічних мас (сумішей різної вологості, як правило, включаючих глину) формуванням або відливкою з наступним сушінням і випалом до спікання. Відповідно до головних областей їх використання, керамічні матеріали та вироби можна розділити на наступні основні групи:

1. Будівельна кераміка – вироби, призначені головним чином для кладки будівель та споруд. До цієї групи відноситься будівельна цегла – звичайна і пустотіла, цегляні блоки, покрівельна черепиця, дренажні труби, кам'яний товар (клинкерна цегла, керамічні плитки для підлоги, каналізаційні труби тощо).
2. Облицювальні матеріали – вироби, призначені для внутрішньої та зовнішньої обробки будівель: облицювальні цегла та плитки, пічний кахель.
3. Вогнетриви – матеріали, зберігаючи свої механічні властивості за високих температур (вище 1000°C) і призначені для будівництва різних частин промислових печей, топок і апаратів, працюючих в умовах високотемпературного нагріву.
4. Тонка кераміка – група виробів, головним чином порцелянових і фаянсових, що використовуються в різних галузях: в побуті (господарський посуд, умивальники, раковини, художньо-декоративні вироби), в електротехніці (електротехнічна кераміка), в лабораторній техніці (хімічний посуд та апаратура) тощо.

5. Спеціальна кераміка – група виробів зі спеціальними властивостями, які використовуються в радіо- та авіапромисловості, приладобудуванні тощо.

В технології керамічних виробів розрізняють грубу кераміку, до якої відносяться будівельні матеріали та вогнетриви, виготовлені з грубозернистих керамічних мас, які мають пористий черепок з неоднорідною структурою (пункти 1, 2, 3), і тонку кераміку, до якої відносяться спечені або дрібнопористі вироби з однорідною структурою черепка: порцеляна, фаянс, спеціальна кераміка (пункти 4, 5). Сировиною для виробництва кераміки слугують:

- пластичні матеріали – глини;
- непластичні (зпіснюючі) добавки – кремнеземні (кварци, пісок), подрібнений шамот та ін.;
- плавні та мінералізатори, тобто речовини, додавання яких сприяє появі рідкої фази – польовий шпат $((K,Na)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$, карбонати $(CaCO_3, MgCO_3)$ та ін.

В'язучими називають порошкоподібні мінеральні речовини, які утворюють при змішуванні з водою (процес називається затворення) пластичну, зручну для формування масу, яка з часом затвердіває в міцне каменеvidне тіло.

За основним призначенням і властивостями в'язучі поділяються на три групи:

- повітряні, здатні тверднути і зберігати міцність тільки на повітрі;
- гідравлічні, здатні тверднути і зберігати міцність також і у воді;
- кислотостійкі, які після затвердіння стійкі до дії мінеральних кислот.

До повітряних в'язучих речовин відносяться: повітряне вапно, гіпсові та магнезійні в'язучі. Ці матеріали використовуються для приготування

будівельних та штукатурних розчинів (вапно), будівельних і архітектурно-декоративних деталей (гіпс, магнезійні в'язучі).

Гідравлічні в'язучі речовини мають незрівнянно більше значення, ніж повітряні, і використовуються для виготовлення збірних бетонних і залізобетонних конструкцій та деталей наземних, підземних і гідротехнічних споруд з бетону. До гідравлічних в'язучих відносяться: гідравлічне вапно, роман-цемент, портланд-цемент, цемент з різними добавками (пуццолановий цемент, шлакопортланд-цемент, глиноземистий цемент та ін.). Цемент – самий великотонажний продукт силікатної промисловості.

Сировиною для виробництва в'язучих речовин слугують природні матеріали: гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ангідрит (CaSO_4), вапнякові породи (вапняк, крейда, доломіт), глинисті породи (глини та мергелі), кварцевий пісок, боксити, промислові відходи (металургічні шлаки, нефеліновий шлам, шлам виробництва NaOH (CaCO_3), піритовий недопалок) та ін.

Склом називають аморфний ізотропний матеріал, що одержується при переохолодженні розплаву неметалічних оксидів і безкисневих сполук.

До загальних властивостей скла відносяться, перед всім, його цінні оптичні характеристики: прозорість, однорідність оптичних показників, висока хімічна стійкість, висока твердість, низька теплопровідність.

Основні компоненти скла: SiO_2 (47-73%), Al_2O_3 (1,5-18%), CaO (4-16%), MgO , Na_2O , K_2O , PbO (в кристалі 30-35%), B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr .

Сировинні матеріали: кварцовий пісок, борна кислота та бура, сульфат натрію, поташ, вапняк або крейда, магнезит, сульфат або карбонат барію, каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сурик Pb_3O_4 або свинцевий глет PbO , карбонат цинку, нефелін, польові шпати (алюмосилікати натрію, калію, кальцію), а також скляний бій та інші відходи.

Спеціальна кераміка – для потреб радіоелектронної, авіаційної, атомної, ракетної техніки. Наприклад, кварцева кераміка та сітали.

Сітали займають проміжне положення між склом та керамікою – це матеріали з рівномірно закристалізованого скла. Сітали міцніші за скло,

твердіші за високовуглецеву сталь, мають високу хімічну та термічну стійкість, гарні діелектричні властивості, малий коефіцієнт розширення.

9.2 Типові процеси технології силікатів

В технології різних силікатних матеріалів є багато спільного, оскільки фізико-хімічні основи більшості силікатних виробництв подібні. Технологічні схеми виробництва різних силікатів (керамічних виробів, вогнетривів, в'язучих речовин), як правило, складаються з однотипних процесів та операцій. До них відносяться чисто механічні операції дроблення розмелювання, змішування твердих матеріалів при підготовці сировинної суміші та фізико-хімічні процеси, що відбуваються при високотемпературній обробці шихти. Підготовка сировинної суміші в виробництві силікатів повинна забезпечити високу інтенсивність наступних високотемпературних процесів випалу, спікання чи плавлення з одержанням матеріалів або виробів з заданими складом та властивостями.

Центральною стадією виробництва всіх силікатів є високотемпературна обробка шихти, при якій відбувається синтез мінералів і утворення скла (або скловидної фази в зпеченому матеріалі). Тому для технології силікатів особливо важливе значення має дослідження фізико-хімічних основ процесів, які перебігають при нагріванні силікатної шихти.

Оскільки в технології силікатів використовують такі оксиди, як SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO та ін., то послідовно при нагріванні відбуваються наступні елементарні процеси: видалення фізичної та гідратної вологи, кальцинація (видалення конституційної води та CO_2), розпушування кристалічних решіток, їх перебудова внаслідок поліморфних перетворень, дифузія реагентів, утворення твердих розчинів, спікання, плавлення, кристалізація з розплавів, возгонка і, нарешті, утворення евтектик та нових хімічних сполук, що супроводжує багато цих процесів.

Для аналізу поведінки компонентів в складних силікатних системах широко використовують (відомі вам) діаграми стану. За допомогою діаграм

стану визначають хімічний склад окремих фаз, температури початку і кінця процесів плавлення і кристалізації та інші параметри.

Наприклад, тільки силіцій може існувати в різних формах:

кристалічні форми:

- α - і β -кварц;
- α -, β - і γ -тридиміт;
- α -, β -кристобаліт;

некристалічна форма:

- кварцове скло.

Складнішими є перетворення в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ тощо.

9.3 Виробництво портланд-цементу

Портланд-цемент займає основне місце серед всіх в'язучих за масштабами виробництва та споживання.

Портланд-цемент виготовляється з порівняно доступної та дешевої сировини; вироби з нього мають високу механічну міцність, повну повітростійкість, високу морозостійкість, швидко затвердівають як на повітрі, так і під водою. Портланд-цемент представляє собою суміш мінералів (трикальцієвого силікату $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; двокальцієвого силікату $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; трикальцієвого алюмінату $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; трикальцієвого алюмоферриту $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; вільних оксидів кальцію CaO та магнію MgO). Портланд-цемент одержують випалом до спікання ($T_{\text{max}} 1400\text{-}1450^\circ\text{C}$) точно дозованої суміші глини та карбонату кальцію з наступним тонким подрібненням одержаної зпеченої маси, що називається клінкер. Співвідношення мінералів, які складають портланд-цементний клінкер, коливається в наступних межах (% мас.): $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 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 заводській практиці при розрахунку шихти виходять із заданих відсоткових співвідношень головних оксидів в клінкері. Ці співвідношення називають модулями – силікатним модулем n та глиноземним модулем p :

$$n = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3};$$

$$p = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}.$$

Головною характеристикою мінералогічного складу клінкеру портланд-цементу слугує коефіцієнт насичення КН кремнезему вапном, який виражає відношення кількості вапна, що залишилось в клінкері після утворення $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ та $CaSO_4$, до кількості вапна, необхідної для зв'язування кремнезему у вигляді $3CaO \cdot SiO_2$:

$$KH = \frac{(CaO_{заг} - CaO_{вил}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2заг} - SiO_{2вил})}.$$

Для портланд-цементу КН становить 0,8-0,95. Чим менший КН, тим більший вміст $2CaO \cdot SiO_2$ в клінкері і тим нижча активність цементу.

Виробництво портланд-цементу складається з 2-х самостійних процесів:

- 1) виробництво клінкеру, яке включає підготовку сировинної суміші та її випал;
- 2) змелювання клінкеру з добавками, складування та пакування.

Існують два способи підготовки сировинної суміші: мокрий та сухий, відповідно до цього розрізняють мокрий і сухий способи виробництва. Мокрий спосіб – найбільш поширений.

Опис схеми

Глина у вигляді рідкої маси подається з глинобовтанок 1 в трубчастий сировинний млин 3. Сюди ж подається вапняк, який пройшов молоткові дробарки 2. З млинів сировинний шлам подається в шламобасейни 4, що представляють собою залізобетонні резервуари з мішалками або з пневматичним перемішуванням суміші.

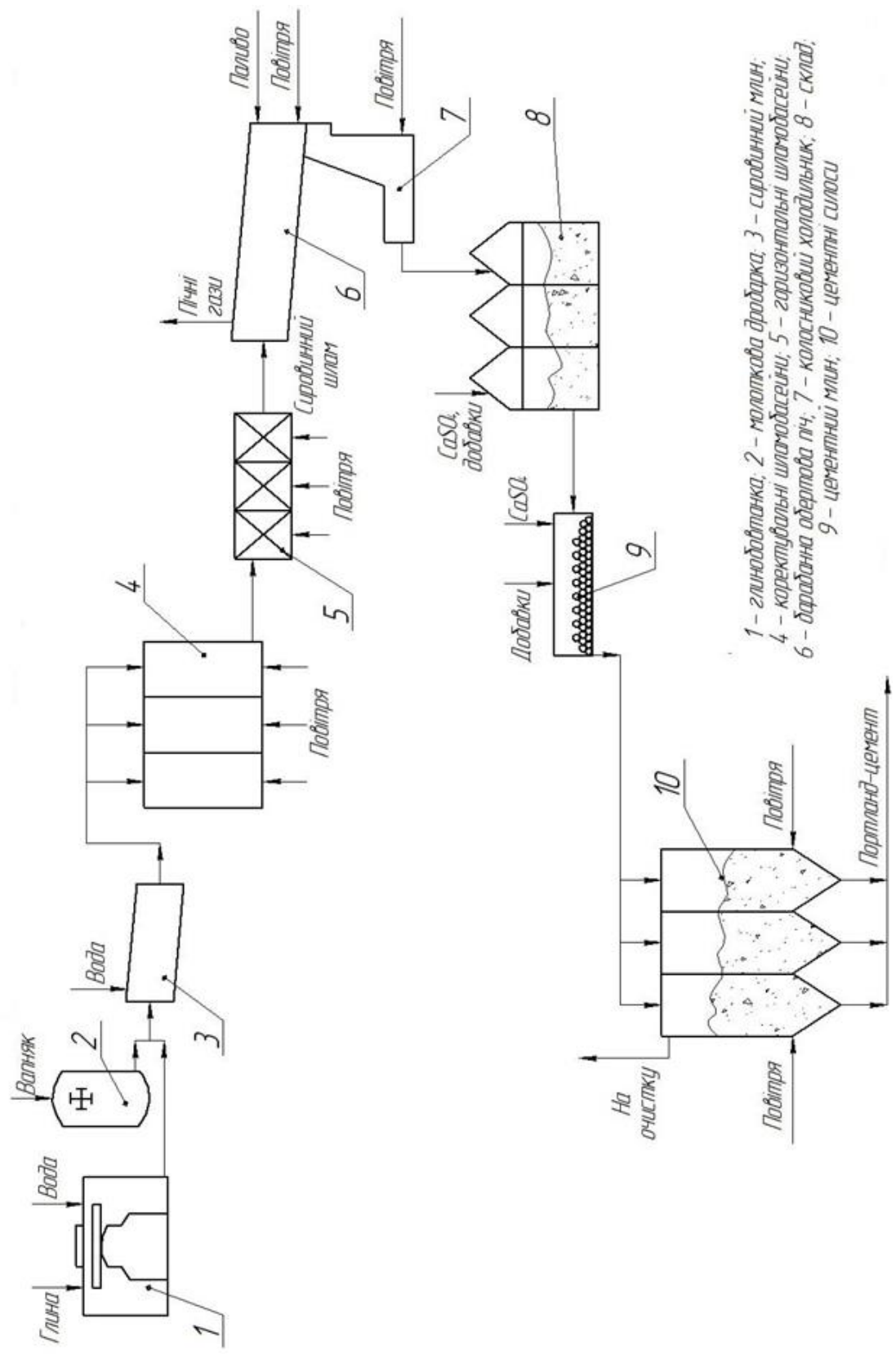


Рисунок 9.1 – Схема виробництва порт лант-цементу мокрим способом.

В шламових басейнах 4, 5 здійснюється зберігання та коригування сировинної суміші, тобто змішування шламів різного хімічного складу для одержання потрібного співвідношення компонентів.

Сировинна суміш (сировинний шлам) піддається випалу в барабанних обертових печах 6. Піч опалюється вугільним пилом, газоподібним паливом або мазутом, причому паливо зпалюється всередині печі. Сировинний шлам, що подається в піч з горизонтального шламобасейну 5, рухається протитоком відносно гарячих топочних газів. При цьому послідовно відбувається випаровування води, дегідратація мінералів, дисоціація вапняка та реакції між утвореним основним оксидом CaO та складовими глиняного компоненту SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В зоні спікання за 1450°C остаточно формується цементний клінкер. Одержаний клінкер охолоджується холодним повітрям в колосникових холодильниках 7 до $50\text{-}60^\circ\text{C}$. В цих холодильниках, розміщених під печами, зерна клінкеру рівномірним шаром розподіляються на колосниковій решітці, під яку подається повітря, що в подальшому направляється в піч для горіння палива. З холодильників клінкер подається на склад 8, де він вилежується деякий час для гасіння (гідратації) вільного вапна і зв'язування його з гідралічними добавками. Клінкер, що вилежався, разом із гідралічними або інертними добавками та добавкою гіпсу, які регулюють термін схоплювання, розмелюють в кульових цементних млинах 9. Цемент зберігається в залізобетонних силосах 10, обладнаних аеруючими днищами, крізь які в період розвантаження силосу нагнітається повітря, що розпушує цемент. Відправку цементу споживачу здійснюють навалом в авто- або залізодорожних цементовозах або в паперових багатошарових мішках.

Для надання цементам тих чи інших властивостей та для їх здешевлення використовують різні добавки до в'язучих: гідралічні, що містять активний кремнезем, підвищують водостійкість цементів та сприяють їх затвердінню під водою; пластифікуючі поверхнево-активні речовини, що підвищують еластичність та зв'язність цементного тіста;

інертні наповнювачі (пісок, вапняк, доломіт); кислотостійкі (андезит, бештаунит, граніт); регулюючі термін схоплювання (гіпс) тощо.

Особливо важливими є гідравлічні добавки аморфного кремнезему, дія яких ґрунтується на зв'язуванні вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гідросилікати кальцію, а також на значному збільшенні кислотності бетону. В результаті зростає водостійкість бетону та зменшується його корозія діоксидом вуглецю, розчиненим у воді.

Різновиди портланд-цементу: пуццолановий портланд-цемент (пористі вулканічні породи) та шлакопортланд-цемент (з додаванням металургічних шлаків).

10 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

10.1 Електроліз водних розчинів натрію хлориду в електролізерах з твердим катодом

Для виробництва каустичної соди (їдкого натру) і соди використовують природний хлорид натрію, який ще називається кам'яною, або кухонною, сіллю. Великі поклади його є на Донбасі (м. Артемівськ, м. Слов'янськ) та у Прикарпатті (м. Калуш, Івано-Франківської обл.). Найпоширенішим способом виробництва NaOH і Cl_2 є електроліз водних розчинів натрію хлориду в електролізерах різної конструкції з інертними електродами.

У водному розчині молекули натрію хлориду дисоційовані на іони Na^+ і Cl^- , а вода частково - на іони H^+ і OH^- . При пропусканні постійного електричного струму через такий розчин іони набувають спрямованого руху. Позитивно заряджені іони Na^+ , H^+ і недисоційовані полярні молекули води своїми позитивними полюсами рухаються у напрямі негативного електрода (катода), а негативно заряджені іони Cl^- , OH^- і молекули води своїми негативними полюсами - до позитивного електрода (анода). На електроді буде розряджатися та частинка, модуль електродного потенціалу якої найменший. Електродні потенціали становлять: для H^+ -0,413 В, для НОН - 0,83 В і для Na^+ -2,714 В. Тому на катоді розряджатимуться іони водню. Приймаючи електрон, вони перетворюються на атоми, які групуються в молекули H_2 .



Проте в нейтральному розчині натрію хлориду концентрація іонів H^+ набагато менша, ніж недисоційованих молекул води. Тому на катоді відбувається розклад води за реакцією



Водень, який виділяється, сорбується на катоді, внаслідок чого виникає явище поляризації. Тому електродний потенціал виділення водню збільшується до -(1,5... 1,6) В, проте він все ще залишається значно меншим, ніж іонів Na^+ . Тут же біля катода іони Na^+ з іонами гідроксиду ОН^-

утворюють у водному розчині їдкий натр NaOH.

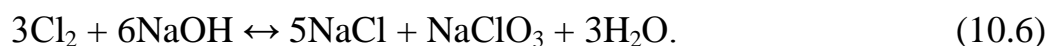
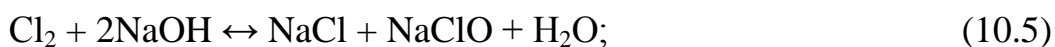
Електродні потенціали розряду на аноді становлять: для Cl⁻ 1,36 В, для OH⁻ 0,4 В і для NOH 0,83 В. Тому насамперед на аноді будуть розряджатись іони OH⁻ за такою реакцією:



Виділення кисню на катоді супроводжується сильною поляризацією, внаслідок чого потенціал розряду іонів OH⁻ зростає до 1,6...1,7 В і стає більшим, ніж у Cl⁻. Це дає можливість розряджатися іонам Cl⁻. Кожний іон Cl⁻ віддає електрон, перетворюючись на атом. Атоми, сполучаючись між собою, утворюють молекули Cl₂.

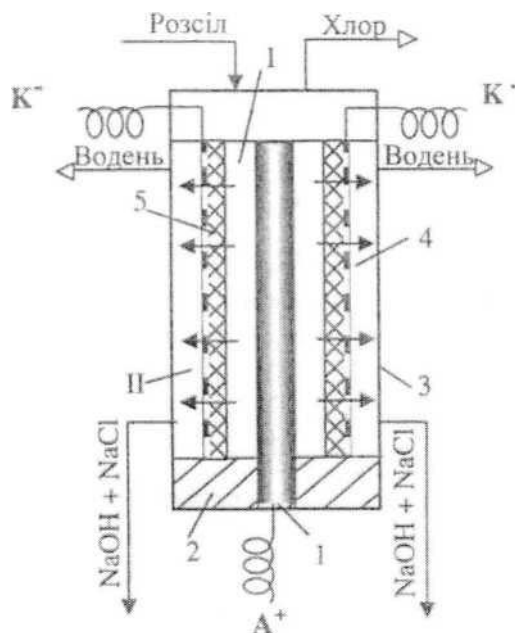


Проте одержані продукти можуть реагувати між собою, утворюючи побічні речовини, які будуть забруднювати кінцеві продукти. Так, хлор, розчиняючись у водному розчині NaOH, може утворювати такі солі: натрію хлорид, натрію гіпохлорит і натрію хлорат:



Тому в промисловості для електролізу розчину NaCl застосовують електролізери спеціальної конструкції, де передбачено відділення катодного простору від анодного, що дає змогу уникнути змішування продуктів електролізу. Залежно від того, який застосовується катод - твердий чи рідкий, існують два основні типи промислових електролізерів: з твердим (стальним) катодом і рідким (ртутним) катодом. Аноди в обох типах електролізерів виготовляються з графіту. З електролізерів з твердим (стальним) катодом найкраще в промисловості зарекомендували себе вертикальні діафрагмові електролізери БГК-17. Такий електролізер складається з 56 окремих елементів, розміщених у чотири ряди в загальному прямокутному сталевому корпусі. Зверху електролізер закривається кришкою з кислототривкого бетону. Конструкція та принцип дії кожного з таких елементів електролізера 17 подані на рис. 10.1.

Електрохімічні та електротермічні виробництва



1 - графітовий анод; 2 - сталеве днище; 3 - сталевий корпус; 4 - сталеві сітки (катод); 5 - азбестові діафрагми; I- анодний простір; II-катодний простір

Рисунок 10.1 - Схема конструкції і дії окремого елемента діафрагмового електролізера БГК-17.

Анодом тут слугує графітова пластина 1 завтовшки 50 мм, яка закріплюється на сталевому дніщі 2, ізолюваному від корпусу 3. До дніща підводиться струм від позитивного полюса джерела постійного струму.

Негативним електродом елемента (катодом) слугує сталеві сітки 4. На сітку з боку анода нанесена діафрагма з азбесту 5, за допомогою якої анодний простір 6 відокремлюється від катодного простору 7.

Під час роботи електролізера до анодного простору 6 безперервно подається розсіл, тобто водний насичений розчин натрію хлориду з концентрацією не нижче 305...310 г/дм³ NaCl, який слугує електролітом. На аноді виділяється хлор, який відводиться з верхньої частини анодного простору. Електроліт через діафрагму 5 просочується в катодний простір 7, де виділяється водень і утворюється NaOH. Водень відводиться з верхньої частини катодного простору, а луг - знизу. Електролітичний луг має концентрацію 100...140 г/дм³ NaOH і містить частину непрореагованого

натрію хлориду, концентрація якого дорівнює 160...200 г/ дм³.

Промисловий електроліз характеризується двома показниками - коефіцієнтом використання струму (або інакше виходом за струмом (BC)), який дорівнює відношенню маси фактично одержаної на електроді речовини G_ϕ до маси речовини, яка повинна була б виділитися за законом Фарадея G_m у відсотках:

$$BC = \frac{G_\phi}{G_m} \cdot 100, \quad (10.7)$$

і коефіцієнтом використання енергії (або інакше виходом за енергією) η_e який одержують, помноживши BC на відношення теоретичної напруги розкладу U_m до фактичної напруги, за якої відбувається електроліз, U_ϕ :

$$\eta_e = BC \cdot \frac{U_m}{U_\phi} \cdot 100. \quad (10.8)$$

У випадку електролізу водного розчину натрію хлориду електролізер вищеописаної конструкції працює за напруги 3,3...3,6 В, густини струму 520...910 А/м² з виходом за струмом 96%, а за енергією - до 60%. За таких умов одержаний хлор-газ містить 99% Cl₂, а водень - 99,5% H₂. Температура в електролізері досягає 94°C. На одержання 1 т хлору витрачається майже 2 т натрію хлориду і 2550 кВт·год електроенергії.

Лужний розчин, який виходить з катодного простору електролізера, далі подається на випаровування. Коли концентрація лугу в розчині досягає 650...750 г/дм³, практично весь натрію хлорид виділяється у тверду фазу. Його відділяють від розчину і знову повертають на електроліз, а розчин далі випаровують. Після повного випаровування води одержують твердий їдкий натр, який містить 2-4% домішок натрію хлориду та інших солей, що забруднюють його.

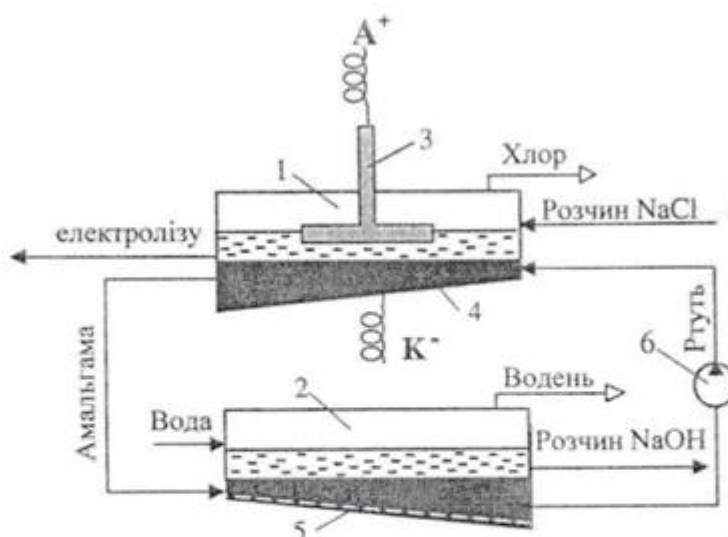
10.2 Електроліз водних розчинів натрію хлориду в електролізерах з рідким катодом

Схему такої електролізної установки та принцип її дії показано на рис. 10.2. Така установка складається з двох частин: електролізера 1 і розкладача 2. Електролізер являє собою плоску ванну, через яку протікає розсіл з концентрацією NaCl до 310 г/дм³. У нього занурений графітовий анод 3, на якому виділяється газоподібний хлор, що відводиться з верхньої частини електролізера.

Катодом слугує шар ртуті 4, розташований на дні ванни і з'єднаний з негативним полюсом джерела постійного струму. Завдяки незначному нахилу днища електролізера шар ртуті повільно стікає до нижчого боку ванни. На катоді в цьому випадку розряджаються не іони водню, а іони натрію, які легко сполучаються з ртуттю, утворюють амальгаму:



Утворена амальгама містить до 3 % Натрію і безперервно переливається з електролізера 1 в розкладач 2.

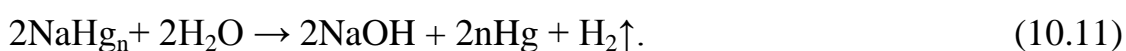


- 1 - електролізер, 2 - розкладач, 3 - графітовий анод, 4 - ртутний катод,
5 — графітові пластини, б — насос

Рисунок 10.2 - Схема дії електролізної установки з ртутним катодом.

За один прохід розсолу через електролізер на утворення хлору і амальгами використовується лише частина натрію хлориду. Розчин виходить з електролізера з концентрацією до $260 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Цей розчин після донасичення кухонною сіллю до вмісту $310 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ і очищення від домішок знову повертається в електролізер.

Амальгама натрію, яка стікає в розкладач 2, розкладається там водою. При цьому утворюється розчин їдкого натру концентрацією 40...50 %, регенерується ртуть і виділяється газоподібний водень. Усе це можна проілюструвати такою реакцією:



Окисно-відновна реакція розкладу амальгами відбувається за принципом дії короткозамкненого елемента. Анодом тут слугує амальгама, катодом - графітові пластини 5, електролітом - розчин NaOH. На аноді атоми Натрію віддають свої електрони і переходять у розчин у вигляді іонів Na^+ , які з гідроксидними групами OH^- утворюють луг NaOH. На катоді розряджаються іони H^+ і виділяється газоподібний водень. Процес розкладу амальгами супроводжується виділенням теплоти, тому температура в розкладачі сягає 90°C . Регенована ртуть насосом 6 повертається назад в електролізер. Електролізери із ртутним катодом працюють з напругою 4,3 В і густиною струму $5000\text{...}10000 \text{ А/м}^2$. Вихід хлору за струмом дорівнює 96 %. На одержання 1 т NaOH витрачається 3000 кВт·год електроенергії і до 0,2 кг ртуті.

Як недоліки електролізерів з ртутним катодом слід зазначити більші витрати електроенергії, ніж при роботі електролізерів з твердим катодом. Капітальні витрати також значно вищі (~ на 40 %). Собівартість хлору і лугу, одержаних із застосуванням ртутного катода, теж вища. Недоліками цього виробництва є втрати ртуті, а також можливість проникнення парів ртуті у виробничі приміщення, що є дуже шкідливо для здоров'я працюючих. Проте спосіб виробництва хлору і лугу в електролізерах з ртутним катодом порівняно з електролізерами з твердим катодом має і певні переваги.

Головною з них є можливість одержувати чисту каустичну соду високої концентрації. Саме такий продукт потрібний у великих обсягах для виробництва штучних волокон, паперу, органічних барвників, пластичних мас, мила і гліцерину. Потрібна каустична сода і для очищення нафтопродуктів. Застосовується вона для одержання деяких металів (алюмінію, ванадію).

Хлор як кінцевий продукт виробництва зберігається у зрідженому стані в сталевих балонах ємністю 40...60 дм³ або у спеціально обладнаних сталевих ємностях до 50 т і більше, а транспортується в залізничних цистернах, попередньо випробуваних на тиск $22,5 \cdot 10^3$ Па.

10.3 Електротермічні виробництва

Електротермія широко застосовується у хімічній промисловості завдяки можливості досягнення високих температур, що є необхідною умовою одержання багатьох хімічних продуктів. Висока температура в електротермічних виробництвах досягається електронагріванням, перевагами якого, на відміну від застосування з цією метою топкових газів, є відсутність забруднення кінцевих продуктів продуктами згоряння, що завжди містяться в топкових газах. Крім того, електротермія не потребує застосування повітря, яке містить кисень. Але наявність кисню створює умови для перебігу окисних процесів. У зв'язку з цим електротермія дає змогу здійснювати процеси як у відновному, так і в нейтральному середовищі. Електротермічним способом одержують жовтий фосфор, карбід кальцію, сірковуглець, штучний графіт, корунд, карборунд та інші речовини, причому витрата електроенергії для одержання цих продуктів є різною. Наприклад, для виробництва 1 т готового продукту витрачаються такі кількості електроенергії (тис. кВт·год): фосфору - 15...22; карбиду кальцію - 3...3,5; карборунду - 8...9.

Печі, що використовуються в електротермії, можна розділити на чотири типи:

1) дугові печі, в яких здійснюється пряме або непряме нагрівання. У дугових печах прямого нагрівання електрична дуга створюється безпосередньо в реакційному середовищі. Такі печі переважно застосовуються для здійснення реакцій між газами, наприклад, окиснення азоту повітря киснем. У дугових печах непрямого нагрівання тверда шихта нагрівається теплотою електричної дуги;

2) печі опору, які теж бувають безпосереднього і непрямого нагрівання. У печах безпосереднього нагрівання електричним опором є шихта. У печах непрямого нагрівання струм проходить через спеціальний металічний опір - дріт, стрічки із ніхрому, хромалю та інших високоомних сплавів або через неметалічний опір - середовище інертного газу, зокрема, криптолу тощо. Такі печі використовуються у виробництвах карборунду, карбїду бору та інших речовин;

3) комбіновані печі, в яких нагрівання здійснюється дугою і опором самої шихти. Такі печі на практиці застосовуються найчастіше;

4) індукційні печі, де переважно виплавляють чисті метали. Ці печі не мають електродів, тому їх застосовують у тих виробництвах, де важливо уникнути забруднення кінцевих продуктів вуглецем від електродів. Нагрівання металічної шихти здійснюється струмами, індукованими безпосередньо в ній. Для цього через котушку (індуктор) печі пропускають змінний струм, який створює змінне електромагнітне поле, внаслідок чого в шихті виникають вихрові струми і виділяється необхідна для перебігу процесу теплота. Використовуються також печі із спеціальними нагрівачами, в яких збуджуються індуковані струми, а теплота, що виділяється при цьому, передається до шихти.

До електродів, які використовуються в електропечах, висуваються спеціальні вимоги. По-перше, бажано, щоб електроди були виготовлені з якомога чистішого вуглецю, оскільки при згорянні електрода утворена з домішок зола буде потрапляти до кінцевих продуктів. По-друге, електроди повинні володіти хімічною інертністю до реакційної маси, механічною

міцністю, однорідністю, високою електропровідністю. Вихідним матеріалом для виготовлення електродів слугує найчистіший кокс, який прожарюють для видалення летких домішок, розмелюють і класифікують. До суміші фракцій з певними розмірами частинок додають зв'язувальні речовини - смолу і спек. З одержаної маси формують електроди на пресах під тиском $(1000...1500) \cdot 10^5$ Па. Потім електроди випалюють за температури 1400°C в печах без доступу повітря протягом 10...12 діб, щоб надати їм міцності. Опісля в застиглих блоках закладають чавунні стержні, за допомогою яких електроди підвішуються в електропечі.

Частіше використовуються електроди, які безперервно самовипалюються. Такі електроди складаються з металічного кожуха, в який завантажуються електродна маса. З опусканням електрода в піч і його вигорянням кожух зверху нарощується, і в нього завантажуються електродна маса, яка, опускаючись донизу, в зоні високих температур розм'якшується і щільно заповнює кожух. За час опускання до зони реакції електроди прожарюються.

Маса електрода у великих промислових печах досягає кількох тонн. Щоб утримувати його у вертикальному положенні і опускати вниз у міру вигоряння, застосовуються спеціальні пристрої. Промислові електротермічні установки складаються з головного агрегату - печі і трансформатора, який встановлюють якомога ближче до печі, щоб зменшити втрати електроенергії. Над піччю розташовані бункери, звідки початкова сировина завантажуються в піч. Зверху печі відводяться утворені газу і пари. У нижній частині печі є летки для видалення рідкого продукту. Для мурування печі застосовуються вогнетривкі матеріали, цегла і блоки.

11 ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ

Асортимент хімічних продуктів органічного синтезу дуже різноманітний: етанол, метанол, синтетичні смоли, каучуки, волокна, пластмаси, клеї, барвники, розчинники, ліки, фотореактиви і багато іншого.

В даний час майже весь органічний синтез оснований на природній органічній сировині: нафті та природному газі, кам'яному вугіллі, сланцях. В процесі фізико-хімічних перетворень цих речовин (конверсія, крекінг, піроліз, коксування, перегонка і ректифікація, абсорбційно-десорбційні методи) отримують 5 груп вихідних речовин, які використовуються для синтезу багатьох тисяч інших сполук:

1. парафінові вуглеводні від C_1H_4 до $\text{C}_{15} - \text{C}_{40}$;
2. олефіни, C_nH_{2n} (C_2H_4 етилен, C_3H_6 пропілен, C_4H_8 бутен (бутилен));
3. ацетилен;
4. оксид вуглецю і синтез-газ;
5. ароматичні сполуки (бензол, толуол, нафталін).

В органічній технології в великих кількостях використовують неорганічні сполуки: кислоти, луги, солі, соду, хлор і т. п.

Для виробництва продуктів органічного синтезу використовують типові реакції органічної хімії: окиснення і відновлення, гідрування і дегідрування, гідроліз, алкілування, конденсація, полімеризація, етерифікація, нітрування, галогенування, сульфонування і т. п.

У процесах органічного синтезу, як правило, протікає не одна хімічна реакція, а декілька паралельних і послідовних реакцій. Залежно від параметрів технологічного режиму (температури, тиску, каталізатора) з однієї і тієї ж сировини можуть бути отримані різні продукти.

11.1 Виробництво ацетилену і його переробка

Ацетилен C_2H_2 ($HC\equiv CH$) представляє собою безбарвний газ, який в чистому вигляді має слабкий ефірний запах. Конденсується в рідину при $189,2K$ ($-83,8^\circ C$). Ацетилен в поєднанні з повітрям і киснем утворює вибухонебезпечні суміші, причому межі вибуху дуже широкі: з повітрям $2,0\div 11\% C_2H_2$; з киснем $2,8\div 78\% C_2H_2$.

Ацетилен здатний заміщати атоми водню на атоми металу з утворенням двозаміщених ацетиленідів. В сухому стані ацетиленіди срібла і міді надзвичайно вибухонебезпечні, вибух може відбутися від тертя, удару, іскри. Тому в апаратурі виробництва ацетилену недопустимі мідні деталі.

При зберіганні ацетилену в звичайних балонах може відбутися вибух. Тому для безпеки перевезення і зберігання ацетиленові балони заповнюють активованим вугіллям, яке насичене ацетоном. В ацетоні розчиняється значна кількість ацетилену, який нагнітається в балонах під тиском $15\div 18$ атм. Розчин розподіляється в порах активного вугілля, в результаті чого частинки ацетилену ізолюються одна від одної. Це запобігає поширенню вибухового розкладу ацетилену, навіть якщо він почнеться в будь-якій частині балона.

При згоранні ацетилену ($T_{\text{самозайм.}} = 335^\circ C$) виділяється дуже велика кількість теплоти, при цьому створюється температура вище $3000^\circ C$, завдяки цьому ацетилен широко використовується для різання і зварювання металів.

Ацетилен отримують декількома методами: взаємодією CaC_2 з H_2O ; термоокиснювальним піролізом метану, крекінгом вуглеводнів рідких нафтових фракцій.

Застосовується в виробництві вінілхлориду, ацетальдегіду, акрилонітрилу, вінілацетату, хлоропрену, тетрахлоретану.

Ацетилен має слабку наркотичну дію. $ГДК_{p.з.} - 0,3 \text{ мг/м}^3$.

Виробництво C_2H_2 з карбіду кальцію здійснюють в ацетиленових генераторах мокрим і сухим методами. Рівняння реакції:



Протягом багатьох років цей метод був єдиним технічним методом одержання C_2H_2 . Теоретично при повному розкладі 1 кг хімічно чистого CaC_2 при $20^\circ C$ і 1 атм утворюється 350 дм^3 сухого ацетилену або $38,09 \text{ дм}^3$ ацетилену насиченого парами води. Проте практичний вихід C_2H_2 завжди менший, так як у технічному CaC_2 міститься всього 70% CaC_2 .

Кількість літрів ацетилену (при $20^\circ C$ і 1 атм), який утворюється при повному розкладі водою 1 кг карбїду кальцію називають літраж (літражність) карбїду кальцію даного сорту. На практиці літраж технічного CaC_2 варіюється 230 – 300 л/кг.

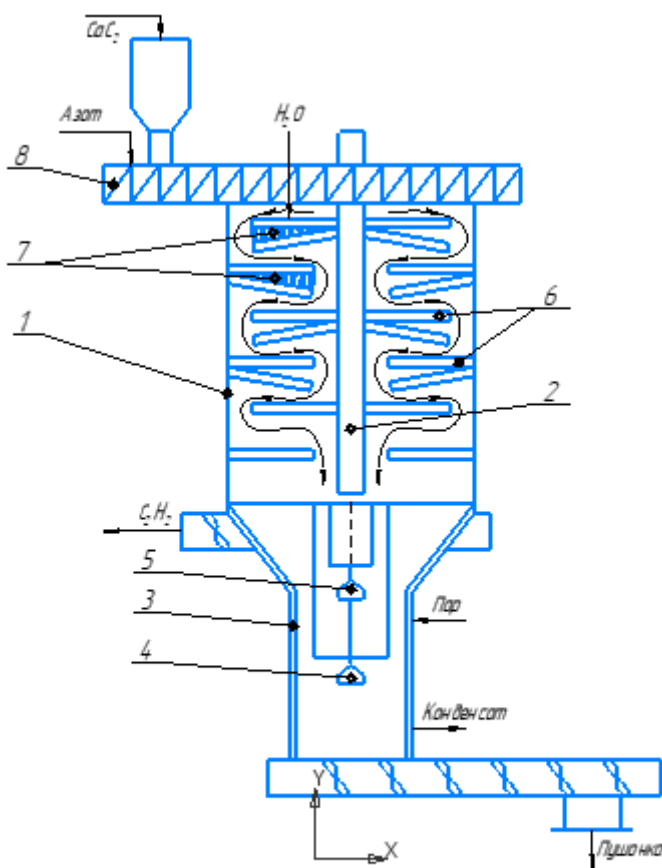
Швидкість розкладу карбїду кальцію залежить від декількох параметрів: природи (чистоти) CaC_2 ; крупності (розміру) частинок; температури води, що застосовується при розкладі. Швидкість розкладу особливо велика при взаємодії гарячої води з дрібногранульованим CaC_2 . Карбїдний пил взаємодіє з водою практично миттєво.

Апарати, в яких відбувається розклад CaC_2 водою, називають ацетиленові генератори. В залежності від тиску розрізняють апарати низького тиску (0,1 атм), середнього (0,1÷1,5 атм) і високого тиску ($>1,5$ атм).

По принципу дії і способу регулювання кількості ацетилену, що виділяється розрізняють генератори «вода на карбїд», «карбїд у воду» і «сухі». В генераторах системи «вода на карбїд» карбїд кальцію шматками завантажують в спеціальні ящики-бункери і процес розкладу регулюють змінюючи кількість води, що приливають до карбїду кальцію. Генератори системи «карбїд в воду» заповнюють до певного рівня водою і за допомогою дозаторів завантажують у воду гранульований карбїд кальцію. В «сухі» генератори одночасно неперервно подають карбїд кальцію і воду в певних співвідношеннях.

В хімічному виробництві знайшли застосування потужні ацетиленові генератори системи «карбїд у воду» з продуктивністю до $500 \text{ м}^3/\text{год}$ ацетилену, а також «сухі» генератори з продуктивністю $2000 \text{ м}^3/\text{год}$ C_2H_2 і більше.

«Сухий» ацетиленовий генератор представляє собою апарат, який складається з двох циліндрів, з'єднаних між собою конічною частиною (рис. 11.1). Розклад карбіду кальцію проводять при незначному надлишку води. В результаті виділення великої кількості тепла надлишок води практично повністю випаровується. На випаровування надлишку води витрачається частина реакційної теплоти, в результаті чого температура газу зазвичай не перевищує 110-115°C. Ацетилен після генератору разом з водяною парою має значно меншу вибухонебезпечність.



1 - металевий корпус; 2 - вал; 3 - сарочка; 4 - пристрій для замірювання рівня пінанки; 5 - змішувач пінанки; 6 - полиці; 7 - гребки; 8 - шнек.

Рисунок 11.1 – «Сухий» ацетиленовий генератор.

В «сухому» генераторі карбід кальцію через секторний дозатор і горизонтальний шнек неперервно потрапляє на верхні полицки генератору, куди розбризувальними пристроями подається вода. Карбід кальцію взаємодіє з водою на полицках генератору. Деякі з них мають отвір в

центральної частині, інші – на периферії (поперемінно через один рівень). При значній кількості полицок (10 шт.) досягається майже повне розкладання карбіду (93%). Сухе вапно виводиться з генератора через конусну частину і потрапляє в нижній циліндр. Щоб запобігти «зависанню» вапна конусна частина забезпечена механічними мішалками. В нижньому циліндрі підтримується певний рівень вапна (цей шар запобігає проникненню ацетилену в нижній шнек). Для остаточної підсушки конус і нижній циліндр генератору забезпечені паровими сорочками. Ацетилен відводиться із генератору по трубі розташованій в конусній частині апарату. Вихід ацетилену з генераторів «карбід в воду, «сухий» досягає 96 – 98%.

Ацетилен, отриманий в генераторах, містить домішки: PH_3 , SiF_4 , сполуки арсену, NH_3 і H_2S .

Для очищення газів використовують такі 2 методи: «сухий» і «мокрый» – ацетилен пропускають через скрубери, які зрошуються водним розчином $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розведеній H_2SO_4 . Очищений газ через бризговловлювач потрапляє в газгольдер, звідки компресором подається на переробку.

Отриманий ацетилен містить $\geq 99,4\%$ C_2H_2 . Приведене виробництво дуже складне, матеріало- та енергоємне. Даний метод має тенденцію до зниження, так як розвивається виробництво з вуглеводневої сировини.

Опис технологічної схеми

Карбід кальцію з приймального бункера 1 через буферний бункер 2 шнеком 3 подається в ацетиленовий генератор 4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що утворився, підсушують в конусній і циліндричній частинах генератору і в вигляді сухого порошку виводиться шнеком 5 з апарату (рис 11.2). Ацетилен при температурі $\sim 100^\circ\text{C}$ разом з парами води направляєтся в скрубер 6, де охолоджується і звільнюється від пилу. Утворене вапняне молоко з нижньої частини скрубера виводиться в відстійник 7 і направляєтся у відвал. Освітлена частина розчину з відстійника 7 насосом 9 через холодильник 8 (що зрошується водою) подається на зрошування скрубера. Ацетилен з

температурою $\sim 15 - 20^\circ\text{C}$ направляється на очистку від домішок і далі на переробку.

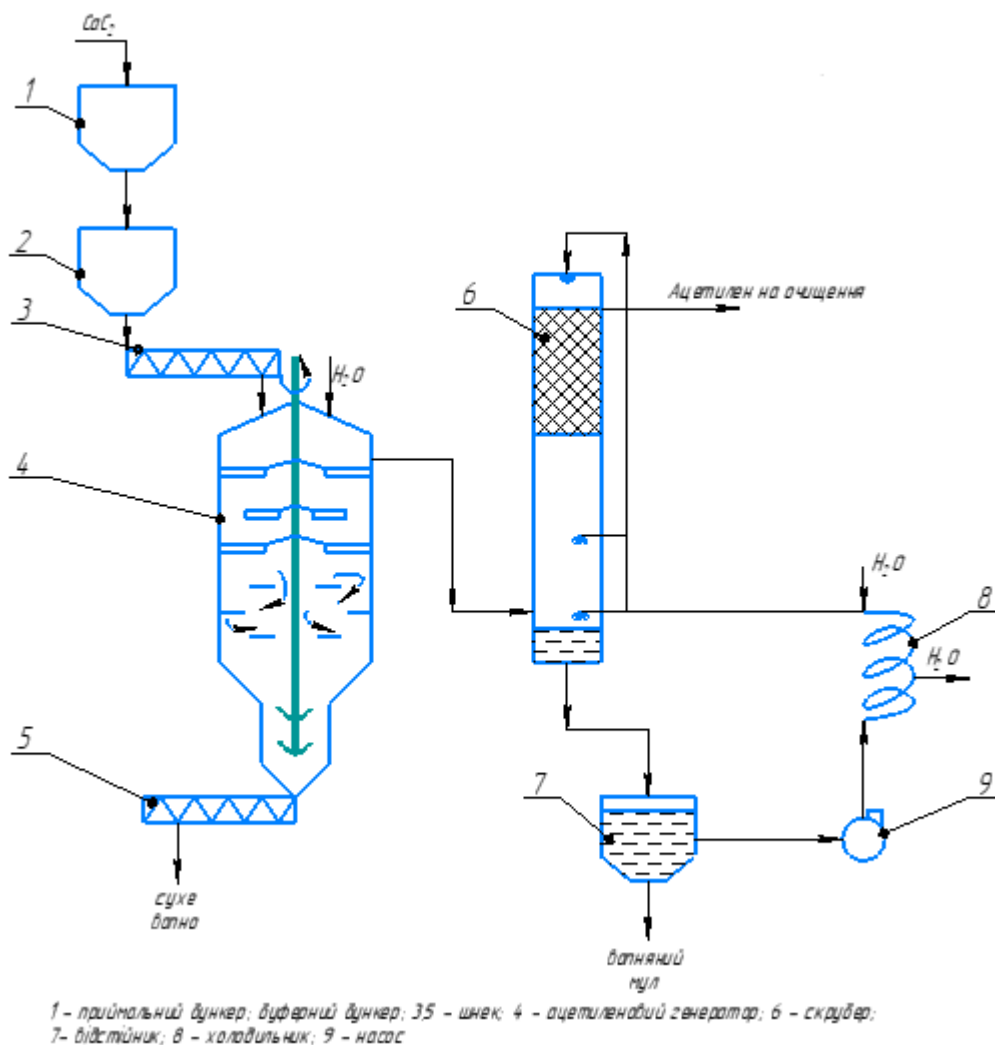
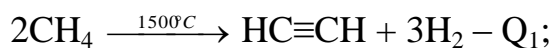


Рисунок 11.2 – Схема одержання ацетилену з карбіду кальцію.

В теперішній час розробляються також ефективні методи отримання C_2H_2 з вуглеводнів:

- з метану



- з етану:



- з пропану:



з парафінових

За таких високих температур утворений ацетилен може швидко розкладатися на вуглець і водень за реакцією:



Недоліки: використання високих температур.

Тому концентрація ацетилену буде тим вищою, чим меншим буде час перебування прореагованої суміші в зоні високих температур. З іншого боку, за температур, нижчих як 1200°C, ацетилен у присутності водню є термодинамічно нестійким. У зв'язку з цим продукти реакції слід різко охолодити одразу ж на виході з реакційної зони. За температури 100°C і нижче ацетилен розкладається дуже повільно. Розрізняють такі види високотемпературного крекінгу метану:

- 1) термічний крекінг;
- 2) термоокисний піроліз - термічний розклад у присутності кисню;
- 3) електрокрекінг - розклад у полум'ї електричної дуги.

Карбідний метод отримання C_2H_2 досягає 70% світового виробництва.

Недоліки: великі затрати електроенергії; високі витратні коефіцієнти по сировині.

Переваги: концентрований C_2H_2 , простота очистки C_2H_2 .

Методи засновані на термічному розщепленні.

Недоліки: розбавлений C_2H_2 , потребує складної системи очистки і концентрування; використання високих температур..

Переваги: менша витрата сировини.

Існують наступні основні методи первинної переробки ацетилену:

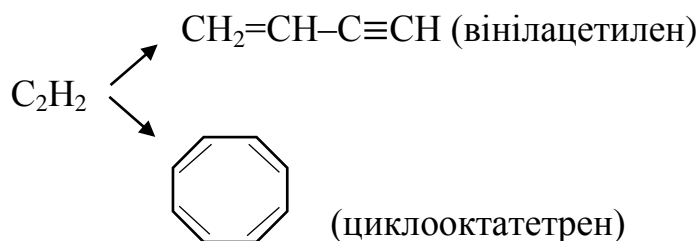
- 1) Гідратація:
 - а) з одержанням ацетальдегіду і оцтової кислоти (на каталізаторі):



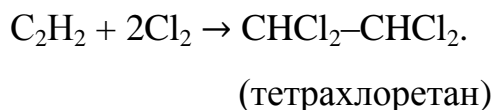
б) з одержанням ацетону (каталізатор ZnO на активованому вугіллі):



2) Полімеризація в лінійні і циклічні речовини для отримання мономерів синтетичного каучуку і волокна:



3) Хлорування з отриманням розчинників і мономерів:



4) Вінілування ацетиленом різних речовин.

5) Етилювання та інші.

11.2 Синтез ацетальдегіду

Одним з найважливіших синтезів на основі ацетилену являється отримання ацетальдегіду, який використовують для одержання оцтової кислоти, оцтового ангідриду, акрилонітрилу, етилового спирту, етилацетату, молочної кислоти, ефірів акрилової кислоти, бутилового спирту та інших продуктів.

У промисловості використовують два методи отримання ацетальдегіду із ацетилену: гідратація в рідкій фазі в присутності каталізатора сульфату двовалентної ртуті (реакція Кучерова) і парофазна гідратація на фосфатних каталізаторах.

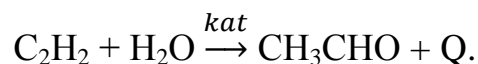
Ацетальдегід (оцтовий альдегід) CH_3CHO – надзвичайно летка рідина з різким запахом ($T_{\text{кип}}=21,5^\circ\text{C}$). Межі вибуховості парів ацетальдегіду в повітрі 4–57%_{об.}

Токсичність: вдихання парів викликає частіше серцебиття і подразнення слизових оболонок очей, носу та дихальних шляхів, а при

великих концентраціях – удушення, сильний кашель, головний біль. Гостре отруєння може призвести до запалення легень і плеври.

ГДК парів у повітрі виробничих приміщень складає не більше 5 мг/м³.

Класичний синтез ацетальдегіду за реакцією Кучерова:



Каталізатор: оксид ртуті, розчинений в сульфатній кислоті (HgSO₄).

Процес гідратації ацетилену відбувається за безперервною схемою: ацетилен барботується через шар каталізаторної рідини (розчин сульфату ртуті в сульфатній кислоті). Вміст сульфатної кислоти в каталізаторній рідині коливається в межах від 6% до 35%.

Гідратація проводиться при 75-100°C. Із підвищенням температури збільшується швидкість реакції гідратації ацетилену, але посилюється його осмолення. При досить високій об'ємній швидкості газу ацетальдегід, що утворюється, швидко видаляється з каталізаторної рідини, що зменшує можливість протікання побічних реакцій. Крім цього, використання високих об'ємних швидкостей сприяє збільшенню продуктивності установки. Проте вихід ацетальдегіду за один прохід через каталізатор при цьому зменшується, а відповідно збільшується кількість рециркуляційного ацетилену.

На сучасних установках за один прохід гідратується в ацетальдегід до 60% (40-50%) ацетилену.

Використання ртутного каталізатору: оскільки ацетальдегід являється сильним відновником, у кислому середовищі відновлює Hg⁺² до Hg⁺, а потім до металеві ртуті. Відновлена металева ртуть і смольні речовини утворюють ртутний шлам, регенерація якого зв'язана з великими труднощами. Втрати ртуті зазвичай складають 0,1 кг на 1 т альдегіду.

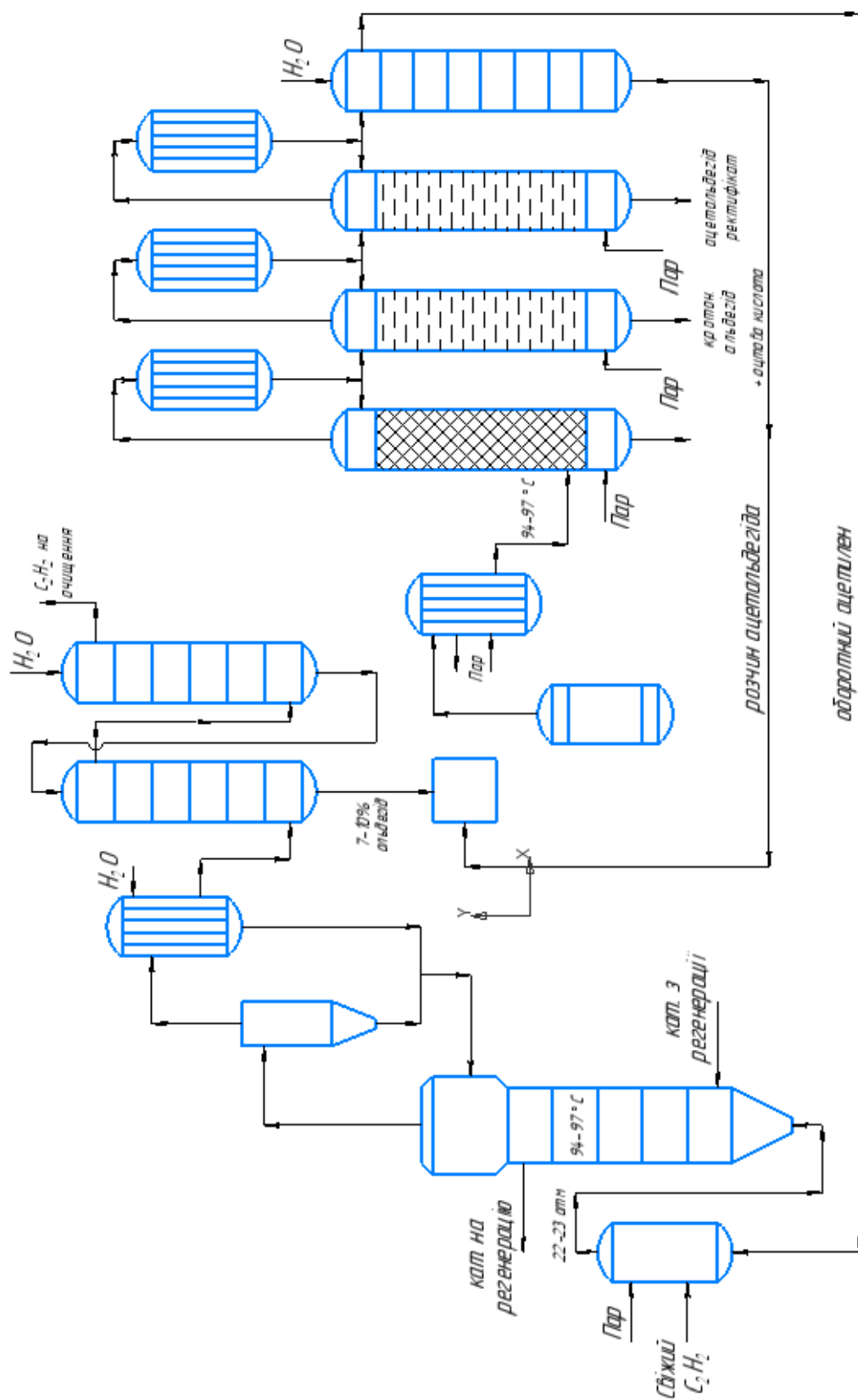
Удосконалення виробництва базується на введенні в каталізаторний розчин окисників, які запобігають чи сповільнюють відновлення окисної ртуті.

В якості окисника використовують оксиди феруму $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ при цьому ртуть залишається у вигляді Hg^{+2} .

Технологічна схема

Ацетилен, ретельно очищений від домішок (PH_3 , H_2S , AsH_3 , NH_3), змішується з оборотним ацетиленом і водяною парою в змішувачі 1 (рис.11.3). Суміш стискають компресором (на схемі не зображений) до $P=2,2-2,3$ атм і подають в нижню частину гідрататору 2. Водяну пару додають в газ для підтримки в гідрататорі температури $94-97^\circ\text{C}$. Вся циліндрична частина гідрататора заповнена каталізаторною рідиною. Ацетилен і водяна пара барботують через шар каталізаторної рідини, при цьому відбувається гідратація ацетилену. Продукти реакції, що містять пари ацетальдегіду, водяні пари і непрореагований ацетилен, відокремлюють від крапель каталізаторної рідини і металевої ртуті спочатку у верхній частині гідрататора, а потім в циклоні 3, після цього в холодильнику 4. Несконденсований газ надходить в скрубери 5 для вилучення альдегіду. Перший по ходу газу скрубер зрошується слабким розчином ацетальдегіду, другий скрубер - водою. Вихідні з скрубєрів гази містять близько 85% ацетилену і 15% інертних домішок (N_2 , CO_2).

Каталізаторну рідину безперервно подають у гідрататор, відпрацьовану каталізаторну рідину теж безперервно направляють на регенерацію. Із скрубєру 5 розчин, що містить 7-10% ацетальдегіду і незначну кількість оцтової кислоти і кротонового альдегіду, через змішувач 6 і механічний фільтр 7 подається в теплообмінник 8, розчин підігрівається до $60-65^\circ\text{C}$ в теплообміннику і подається на ректифікацію, спочатку у відгонну колону 9.



1 – змішувач; 2 – гідратація; 3 – циклон; 4 – холодильник; 5,12 – скрубери; 6 – збірник; 7 – фільтр;
8 – теплообмінник; 9 – колона для відгону; 10 – дефлегматор; 11 – ректифікаційна колона.

Рисунок 11.3 – Технологічна схема одержання ацетальдегіду з ацетилену.

Тут з водного розчину гострою парою відганяються майже всі органічні сполуки. Далі через дефлегматор 10 суміш надходить у ректифікаційну колону 11 (1), де відбувається відділення ацетальдегіду (дистилят) від оцтової кислоти і кротонового альдегіду (кубова рідина). Ацетальдегід далі звільняється від розчиненого в ньому ацетилену в колоні 11 (2). Кубова рідина цієї колони представляє собою чистий ацетальдегід. З верхньої частини колони 11 (2) виходять пари ацетальдегіду і ацетилену. Частина парів ацетальдегіду конденсується в дефлегматорі і повертається в колону 11 (2). Із несконденсованої паро-газової суміші в скрубєрі 12, зрошуваному водою, виділяють ацетальдегід, розчин якого направляють в збірник 6. Відмитий від ацетальдегіду ацетилен виводиться з верхньої частини скрубєра 12 і повертається в змішувач 1.

Отриманий ацетальдегід містить 99,4-99,8% альдегіду.

Основним реакційним апаратом є гідрататор, що представляє собою порожню вертикальну колону висотою близько 15 м. Верхня частина колони, яка слугує бризковловлювачем, розширена. Нижня частина – конічна. Апарат виготовляють з хромонікелевої або хромонікелемолібденової сталі, або зі звичайної вуглецевої сталі, що гумована шаром товщиною 4-6 мм.

За один прохід (цикл) через каталізаторну рідина гідратується 45-50% ацетилену; вихід ацетальдегіду становить 90-95%.

Каталізаторна рідина містить близько $200 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,5-0,6 \text{ г/дм}^3 \text{ HgO}$, близько $40 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Витратні коефіцієнти на 1 т ацетальдегіду:

$$\beta_{\text{C}_2\text{H}_2} \cong 680 \text{ кг/1т};$$

$$\beta_{\text{HgMe}} \cong 1,45 \text{ кг/1т};$$

$$\beta_{\text{пар}} = 3 \text{ т/1т}.$$

Крім цього, каталізаторною рідиною слугує 25-30%-ва нітратна кислота, яка окиснює FeSO_4 до $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Великим недоліком процесу синтезу ацетальдегіду за Кучеревим являється необхідність використання дорогої та досить токсичної металевої ртуті.

При заміні ртутного каталізатору на нертутні використовують оксиди металів: Zn, Mg, Ni, Fe, Co, Cr, Cu, Al та ін.

В наш час знайдений кадмій-кальцій-фосфатний каталізатор.

Процес проводять при температурі 610÷620К. Цикл контактування триває 70-100 год. Загальна тривалість служби каталізатору складає приблизно 2500 годин.

Гідрататор – нерухомий реактор з нерухомим шаром каталізатору.

В останній час поширюється виробництво ацетальдегіду із етилену - заводи у Японії та США.

11.3 Схема каталітичного крекінгу нафти

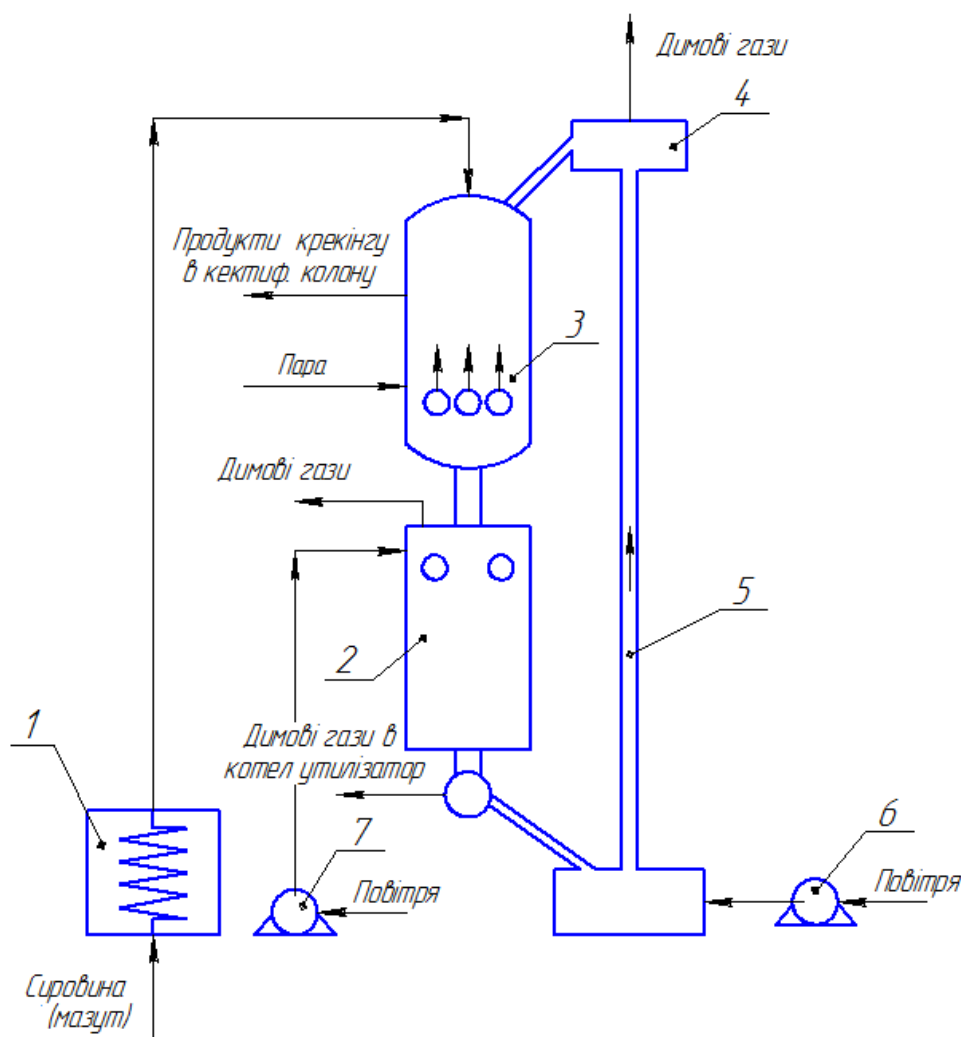
Серед хімічних методів виділяють термічні процеси (перетворення вуглеводнів відбуваються під дією високих температур) та терموкаталітичні процеси (перетворення при високих температурах та при наявності каталізатора).

Термічні процеси в залежності від вихідної сировини і глибини розкладання вуглеводнів проводять при 450-720° і тиску до 7 МПа. До них відноситься термічний крекінг, риформінг, піроліз і коксування. Крекінг та риформінг відрізняються температурами. При риформінгу отримують бензин підвищеної якості. Піроліз – паро-фазний крекінг при температурі 670-720°С. Коксування – процес термічного розкладу нафтових залишків (мазуту, бітуму, гідрону, крекінг-залишку) без доступу повітря при 450-500°С.

Каталітичні процеси відбуваються при наявності спеціальних речовин, які називаються каталізаторами. Це дозволяє збільшити швидкість переробки, зменшити температуру та тиск в порівнянні з термічними методами. Отже, ці методи зменшують енергозатрати, збільшують продуктивність апаратури, якість і кількість продуктів.

При каталітичних процесах відбувається йонний розклад вуглеводнів на відміну від термічних процесів, де розщеплення вуглеводнів протікає за радикальним механізмом.

Розрізняють каталітичний крекінг (каталізатор – синтетичні алюмосилікати) та каталітичний риформінг (каталізатори – платина, оксиди хрому, молібдену).



1 – трубчата піч; 2 – регенератор; 3 – контактний апарат; 4 – бункер; 5 – пневмопідіймач; 6,7 – повітрянагнітач

Рисунок 11.1 – Схема каталітичного крекінгу з рухомими каталізаторами.

Каталітичний крекінг проводять в паровій фазі при 450-500°C та 0,2 МПа. При даних умовах із важкої нафтової сировини отримують бензин з підвищеним октановим числом (77-78). Перевагою каталітичного крекінгу

являється можливість переробки сірковмісних рідких продуктів, в результаті яких отримують бензин з низьким вмістом сірки, а сірковмісні сполуки переходять в газову фазу.

В якості каталізаторів використовують алюмосилікати. Вуглеводні на поверхні каталізаторів адсорбуються, тут також протікають реакції розщеплення та реакції ароматизації. При каталітичному крекінгу вихід бензинів складає близько 70%, газів – 12-15% та коксу 4-6%.

12 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називають речовини з молекулярними масами від сотень до десятків мільйонів вуглецевих одиниць. До складу макромолекул ВМС входять з'єднані між собою у певній послідовності однакові атоми або групи атомів, унаслідок чого їх ще називають полімерами. До головних полімерів належать пластичні маси, каучуки та еластomers, целюлоза, хімічні волокна, лаки, плівки та інші ВМС. На їх основі створюють нові матеріали, в яких поєднуються специфічні хімічні та фізико-механічні властивості цих сполук, а вони, в свою чергу, забезпечують високі експлуатаційні показники виробів.

Найпоширенішою групою ВМС є пластмаси, які характеризуються високою механічною міцністю, низькою густиною, стійкістю в агресивних середовищах, еластичністю та пружністю, антифрикційними, електроізоляційними та багатьма іншими цінними властивостями. Розвиток сучасної техніки й багатьох галузей народного господарства (машино-, авіа- та ракетобудування, радіоелектроніка, будівельна і хімічна промисловості) не можливий без широкого застосування традиційних і нових видів пластичних мас. Важко також уявити наш побут без виробів з пластмас.

12.1 Класифікація ВМС

ВМС класифікують за походженням, хімічним складом основного ланцюга, структурою макромолекули, методом одержання, реакцією на дію високих температур.

За походженням розрізняють природні, штучні та синтетичні полімери.

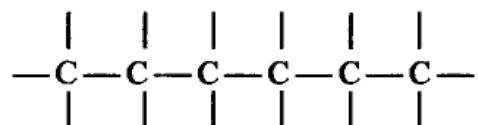
Природні полімери утворюються внаслідок перебігу біохімічних процесів у клітинах живих організмів. До таких ВМС належать целюлоза, крохмаль, білки та амінокислоти, ферменти. Деякі з видів біохімічного синтезу реалізовано в промисловості, зокрема, одержують певні види білків, ферментів.

Штучні полімери одержують із природних матеріалів виділенням, очищенням і переробленням природних полімерів. До таких полімерів належать натуральний каучук, вовна, лігнін, целюлоза.

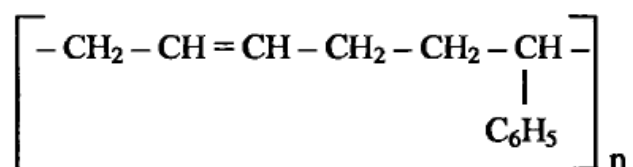
Синтетичні полімери виробляють із низькомолекулярних сполук, які містять ненасичені зв'язки, рухомі функціональні групи, напружені цикли. Такі сполуки здатні взаємодіяти між собою з утворенням лінійних ланцюгів різної довжини або блоки з різною розгалуженістю та ступенем зшивання в тривимірні макромолекули. Добре відомі всім такі полімерні матеріали, як поліетилен, полістирол, каучук, капрон та багато-багато інших, належать до полімерів, синтезованих із низькомолекулярних (мономерних) речовин.

За хімічним складом головного ланцюга полімери класифікують на карболанцюгові, гетероланцюгові та елементоорганічні.

У карболанцюгових полімерах головний ланцюг складається лише з атомів карбону

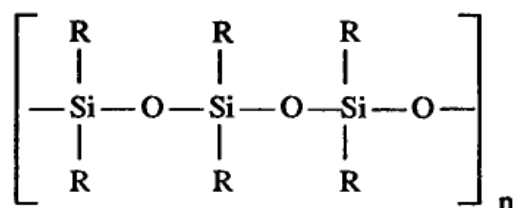


Розгалуження від головного ланцюга містять різні атоми або групи атомів: водень, галогени, гідроксильні або алкільні групи. До типових карболанцюгових полімерів належать поліетилен, політетрафторетилен (фторопласт), полістирол, полібутадієнстирольний каучук



Головний ланцюг гетероланцюгових полімерів складається з атомів вуглецю, які чергуються з атомами кисню, азоту, сірки тощо. Прикладами гетероланцюгових полімерів є капрон $(\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-)_n$ і лавсан $(-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Елементоорганічні сполуки в головному ланцюзі атомів вуглецю не містять, але вуглецеві групи розміщені як бокові розгалуження. Наприклад, до такого типу полімерів належать кремніеорганічні полімери



За будовою макромолекул розрізняють лінійні, розгалужені та тривимірні полімери.

Лінійні полімери мають нерозгалужений ланцюг, який схожий на нитку. Кожна елементарна ланка в такій макромолекулі зв'язана з лише двома іншими елементарними ланками. Ланцюг такої макромолекули має такий вигляд:



Разом з тим, такі макромолекули в просторі не є витягнуті в одну лінію, а займають певний об'єм внаслідок вигинання, скручування в спіралі тощо. Лінійність будови макромолекул визначає фізико-хімічні властивості полімерів: вони доволі еластичні, розчиняються в органічних розчинниках, характеризуються порівняно невисокими температурами плавлення. Прикладом полімеру з лінійною будовою макромолекули є поліетилен.

Розгалужені полімери відзначаються тим, що до головного ланцюга приєднуються коротші ланцюги (гілки), кожна з яких може мати свої ще коротші ланцюжки (гілочки). Така макромолекула схожа на дерево: стовбур з системою гілок (рис. 12.1).

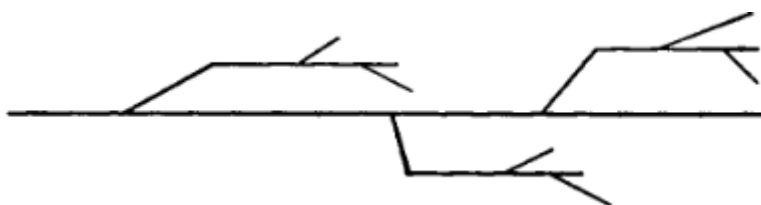


Рисунок 12.1 – Структура розгалуженого полімеру.

Елементарна ланка в розгалужених полімерах може бути зв'язана з двома або більше сусідніми ланками, які належать як головному, так і бічним ланцюгам. Унаслідок розгалуженої будови в таких макромолекулах існують жорсткіші зв'язки між атомами та елементарними групами, тому розгалужені полімери характеризуються меншою еластичністю та вищою температурою плавлення порівняно з лінійними, в органічних розчинниках вони не тільки не розчиняються, але й зазвичай не набухають. До таких полімерів належить, наприклад, крохмаль.

Тривимірні макромолекули (рис. 12.2) формуються внаслідок зшивання лінійних і розгалужених ланцюгів поперечними хімічними зв'язками – виникає об'ємна просторова структура.

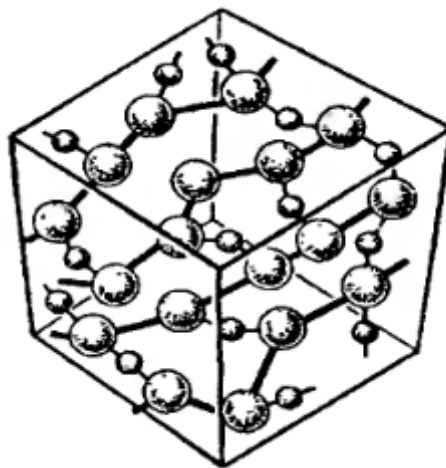


Рисунок 12.2 – Зв'язки між мономерами в молекулі тривимірного полімеру.

Ступінь зшивання та розгалуженості визначає фізичні властивості полімерів. За твердістю вони можуть змінюватись від еластичного каучукоподібного до твердого стану. Тривимірні полімери зазвичай не плавляться, з підвищенням температури руйнуються, в розчинниках вони можуть лише обмежено набухати. Ці полімери переважно утворюються внаслідок реакцій поліконденсації. Як приклади таких полімерів можна назвати фенолформальдегідні новолачні та резольні ВМС.

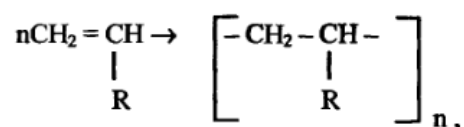
За методом одержання полімери поділяють залежно від того, за яким типом реакцій відбувається їх утворення: полімеризації чи поліконденсації. Відповідно до цього полімери поділяють на полімеризаційні та поліконденсаційні. До типових полімеризаційних полімерів належать поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліетилентерифталат, фторопласт, поліпропілен та багато інших. Поліконденсаційними полімерами є фенолформальдегідні, які ще називають смолами, а також поліуретани, поліамід, полісилоксани тощо.

За дією нагрівання полімери поділяють на термопластичні та терморезистивні (реактопласти). Термопластичні полімери з підвищенням температури переходять з твердого у в'язкоплинний стан, тобто плавляться, а внаслідок охолодження знову тверднуть. Такі фазові перетворення можуть відбуватись протягом багатьох циклів нагрівання-охолодження. У терморезистивних полімерах за підвищених температур відбувається поперечне зшивання макромолекул, унаслідок чого вони тверднуть, втрачають здатність до плавлення і стають нерозчинними.

12.2 Фізико-хімічні основи одержання ВМС

Полімеризацією називається реакція між мономерами, які мають подвійні зв'язки, з утворенням макромолекул. Вона відбувається внаслідок розривання цих зв'язків (реакція 12.1) або розкриття циклу (реакція 12.2) без виділення жодних низькомолекулярних речовин, а утворена високомолекулярна сполука має такий самий елементний склад, як і вихідний мономер.

(12.1)



де R—: —CH₃, —Cl, —OH, —CN тощо.

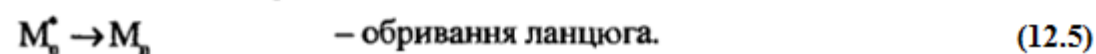
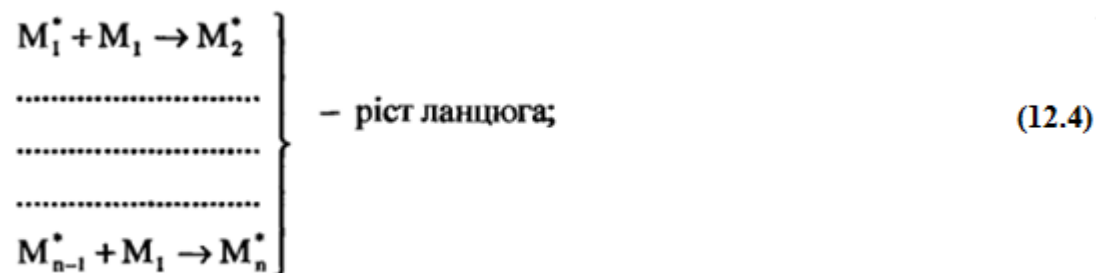
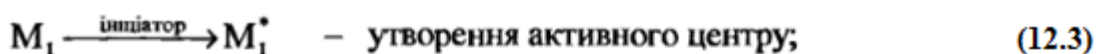
Загальна схема полімеризації описується рівнянням



де $[-A-]$ – елементарна ланка, n – ступінь полімеризації.

Залежно від механізму процесу полімеризацію поділяють на *ланцюгову* та *ступеневу*.

Ланцюгова полімеризація складається з трьох елементарних стадій: ініціювання (збудження процесу), росту ланцюга, обривання ланцюга



Активними центрами ланцюгової полімеризації є радикали – електронейтральні частинки з неспареними електронами або йони. Утворення радикалів відбувається внаслідок дії фізичних чинників (теплоти – термічна полімеризація, квантів світла – фотохімічна, γ -випромінювання – радіаційна) або хімічних речовин – ініціаторів (пероксиди, гідропероксиди тощо), які є нестійкими і легко розкладаються, генеруючи при цьому радикали.

Йонна полімеризація відбувається за присутності в реакційному середовищі каталітично активних сполук (кислот, галогенідів металів, металоорганічних сполук), які з мономером утворюють активований комплекс, що надалі дисоціює на йони – власне вони й спричиняють ріст ланцюга.

Ступенева полімеризація відбувається послідовним приєднанням молекул мономера одна до одної внаслідок перегрупування, зумовленого міграцією атома водню або інших груп атомів між молекулами.

Різновидом реакції полімеризації є кополімеризація – сумісна полімеризація двох або більше мономерів з утворенням кополімеру. Його

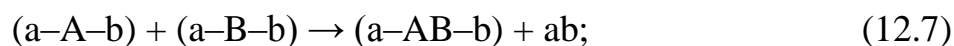
макромолекула складається з різних елементарних ланок, які відповідають вихідним мономерам, наприклад, А і В



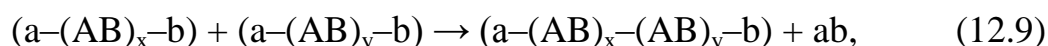
Поліконденсацією називають реакцію взаємодії ди- або поліфункціональних молекул, що супроводжуються відщепленням низькомолекулярних продуктів (води, аміаку, спирту, водню хлориду тощо).

Розрізняють декілька видів поліконденсації: лінійна, розгалужена або тривимірна, гомо- і гетерополіконденсація.

Лінійна поліконденсація відбувається лише за участю дифункціональних молекул, що призводить до утворення лінійних макромолекул

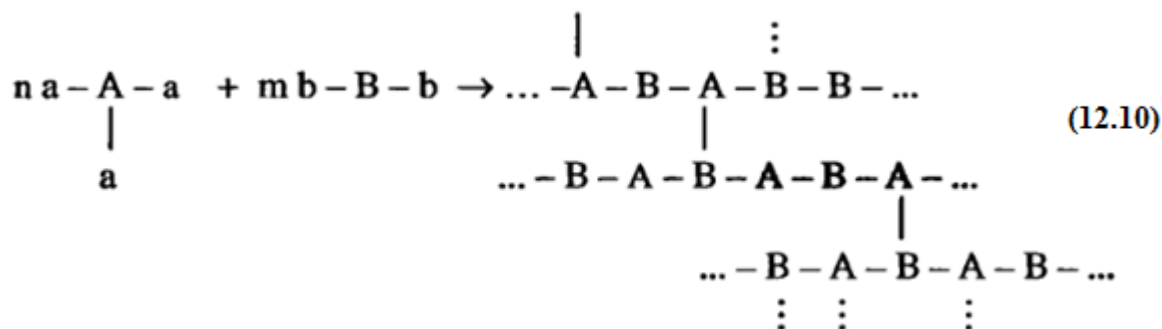


.....

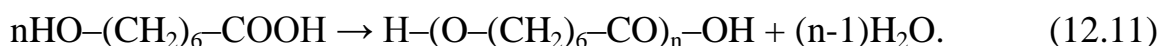


де а, b – атоми або групи атомів, які відщеплюються внаслідок поліконденсації.

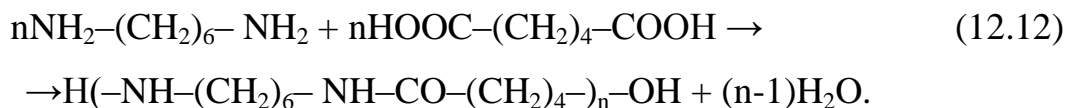
Розгалужена або тривимірна поліконденсація відбувається тоді, коли в реакції беруть участь мономери з трьома або більшою кількістю функціональних груп, внаслідок чого утворюються сітчасті полімери:



Поліконденсація, яка відбувається за участю лише одного типу, називається гомополіконденсацією:



Якщо ж утворення полімеру відбувається за участю різних мономерів, причому функціональні групи одних мономерів взаємодіють тільки з функціональними групами інших, то таку реакцію називають гетерополіконденсацією:



12.3 Головні методи одержання ВМС

У промисловості полімеризацію та поліконденсацію здійснюють різноманітними методами.

Полімеризація відбувається переважно у масі, розчині, емульсії або суспензії.

Полімеризація в масі є найпростішою серед інших методів полімеризації. Вона полягає в тому, що в реактор подають газоподібний або рідкий мономер, в який попередньо додають ініціатор або каталізатор, а потім нагрівають до необхідної температури. Унаслідок перебігу полімеризаційних процесів утворюється суцільна маса полімеру у вигляді пластини, стрижня, циліндра тощо. Головним недоліком цього методу є складність регулювання температурного режиму в масі з високою в'язкістю, що призводить до утворення неоднорідного продукту. Цей недолік здебільшого можна усунути реалізацією полімеризації в масі як безперервного процесу в реакторах з перемішувальними пристроями.

Полімеризацію в розчині здійснюють в інертному розчиннику. Залежно від того, що розчиняється у розчиннику: чи тільки мономер, чи і мономер, і полімер, одержують різні продукти. У першому випадку полімер випадає в осад і його виділяють фільтрацією. У другому – утворюється лак як готовий продукт. Саме тому цей метод полімеризації переважно застосовують для виробництва синтетичних лаків і клеїв.

Різновидом полімеризації в розчині є гетерогенна полімеризація, яка відбувається в розчині полімеру під дією диспергованих або гранульованих

твердих каталізаторів. Утворений полімер знаходиться або в розчині, або осаджується на поверхні частинок каталізатора. Цей метод, як і попередній, дає змогу забезпечити оптимальний тепловий режим полімеризації, але його недоліком є необхідність очищення полімеру від залишків каталізатора.

Оскільки найдешевшим і найпоширенішим рідкофазним середовищем є вода, яка також відіграє роль розчинника деяких компонентів полімеризаційної системи, то дуже широке застосування у промисловості одержала полімеризація в емульсії та суспензії.

Полімеризацією в емульсії здійснюють диспергуванням мономера у воді за присутності диспергуючих агентів – емульгаторів (наприклад, мил), а для ініціювання процесу зазвичай застосовують водорозчинні ініціатори окисно-відновного типу. Полімеризація переважно відбувається на поверхні мономер-полімерних частинок унаслідок дії адсорбційних шарів емульгатора. Емульсійна полімеризація дає змогу здійснювати полімеризацію з високою швидкістю, за низьких температур й одержувати продукт із значною молекулярною масою.

Суспензійну полімеризацію також здійснюють, диспергуючи мономер у водному середовищі, в якому розчинений ініціатор, але дисперсність крапельок коливається від 1 мкм до 1 мм. Полімеризацію в кожній окремій краплі можна розглядати як полімеризацію в масі. Цей вид полімеризації дає змогу одержувати продукт у вигляді дисперсних частинок з вузьким діапазоном молекулярних мас.

Існують також твердофазовий і газофазовий види полімеризації, але в промисловості вони практично не застосовуються.

Поліконденсацію здійснюють у розплаві, розчині, на межі розділу фаз, у твердому стані.

Поліконденсація в розплаві є гомогенним процесом, який здійснюють без застосування розчинника за температури 200÷400 °С. Для запобігання окиснення мономерів або термодеструкції утвореного полімеру процес спочатку здійснюють у потоці інертного газу, а потім під вакуумом,

створення якого необхідне для вилучення побічних продуктів. Цим способом одержують полімери лінійної структури: поліаміди, поліефіри, полііміди.

Перевагами поліконденсації в розплаві є значний вихід полімеру високої чистоти, простота технологічного обладнання, можливість формування волокон і плівок зразу ж після утворення розплаву. До недоліків цього процесу належать: необхідність використання тільки термостійких мономерів, значна тривалість процесу, застосування високих температур.

Поліконденсація в розчині полягає у здійсненні рідкофазового гомогенного процесу, в якому мономері перебувають в розчиненому стані. Цей метод дає змогу одержувати полімери у порівняно м'яких умовах, що особливо важливо, якщо мономері мають високі температури плавлення і за температур полімеризації вони та утворений продукт можуть руйнуватись. У разі здійснення процесу в розчині забезпечується швидке і рівномірне змішування реагентів та інтенсивний теплообмін. У цьому способі часто розчинник підбирають так, щоб він виконував функції каталізатора. Однак швидкість поліконденсації в розчині є нижчою, ніж у розплаві, зростає імовірність утворення циклічних побічних продуктів, а також ускладнюється відділення низькомолекулярних фракцій від продукту.

Міжфазна поліконденсація відбувається на межі розподілу двох фаз: або двох рідин, які не змішуються, або рідкої та газової.

У першому випадку вихідні реагенти розчиняють окремо в розчинниках, які між собою не змішуються. Наприклад, для синтезу поліамідів або поліефірів як одну з рідин використовують воду (у ній, наприклад, розчиняються діамін, біфенол), а іншу – бензол (у ньому розчиняються хлорангідриди). Унаслідок змішування двох розчинів на межі розділу фаз миттєво утворюється полімер. Цей метод доцільно застосовувати, якщо вихідні мономері мають дуже високу реакційну здатність, або якщо вони характеризуються низькою термічною стійкістю, а тому інші способи поліконденсації застосовувати практично неможливо. Однак зазначений метод синтезу полімерів потребує використання великих

об'ємів рідин-розчинників, які після закінчення процесу необхідно регенерувати.

Поліконденсація на межі розділу рідини і газу здійснюється барботажем газоподібного реагенту через розчин мономера. Наприклад, для одержання поліамідів через водний розчин діаміну пропускають вуглецю (II) оксид, який знаходиться у потоці газу-носія (азоту, повітря, водяної пари тощо). Інтенсивне спінювання розчину сприяє збільшенню часу контакту фаз і ступеня перетворення реагентів. Так, газоподібний реагент за час контакту перетворюється повністю. Цей спосіб поліконденсації належить до безперервних процесів, забезпечує їх високу продуктивність, легко керується, дає змогу одержувати кополімери.

Твердофазова поліконденсація відбувається за участю мономерів, які перебувають у твердому або склоподібному стані. Зазвичай таку поліконденсацію здійснюють безпосередньо у спеціальній формі, внаслідок чого одразу одержують готовий виріб. Цей процес відбувається за підвищених температури і тиску.

12.4 Полімеризаційні пластмаси

До пластичних мас, одержаних методом полімеризації, належать поліетилен, полістирол, полівінілхлорид, поліметилметакрилат, фторопласти та багато інших.

12.5 Виробництво поліетилену

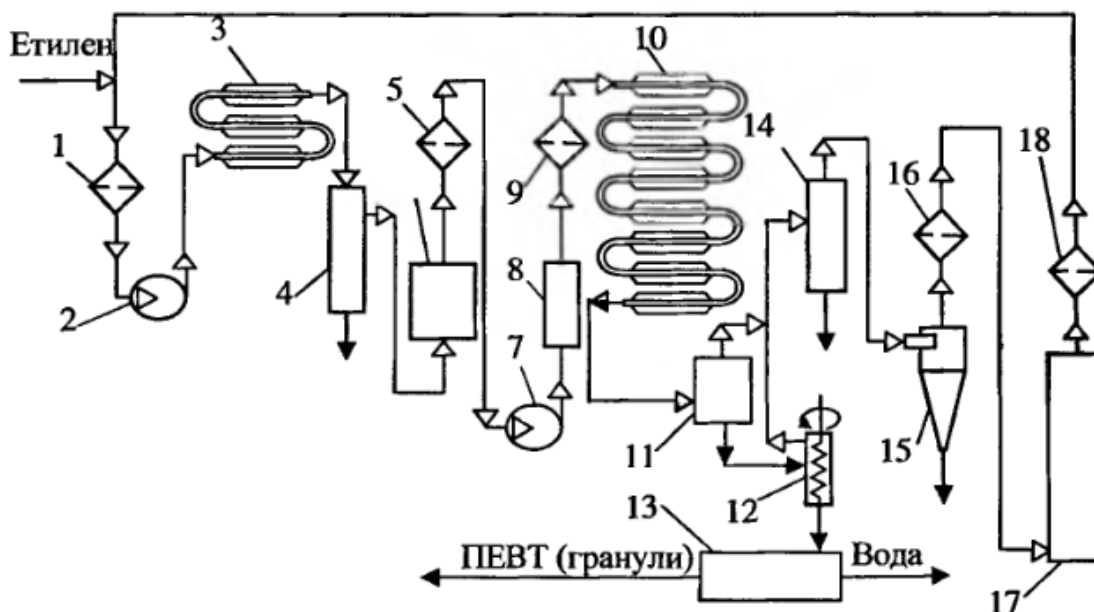
Поліетилен – це термопластичний полімер з густиною $910 \div 970 \text{ кг/м}^3$ і температурою розм'якшення $110 \div 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Поліетилен отримують радикальною полімеризацією за температури $200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$ і високого тиску ($P = 150 \div 350 \text{ МПа}$) та іонною полімеризацією за температури $150 \text{ }^\circ\text{C}$ і середнього тиску ($P = 3 \div 4 \text{ МПа}$) або температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$ і низького тиску ($P = 0,2 \div 0,5$). Відповідно одержують поліетилен

високого тиску (ПЕВТ), поліетилен середнього тиску (ПЕСТ) і поліетилен низького тиску (ПЕНТ). Поліетилен, одержані за цими способами, відрізняються за властивостями (табл. 12.1) та способами перероблення у виробі. Це пояснюється особливостями будови полімерного ланцюга: ступенем розгалуженості та довжиною макромолекул полімеру.

Таблиця 12.1 – Фізико-механічні властивості поліетиленів

Властивості поліетилену	ПЕВТ	ПЕСТ	ПЕНТ
Молекулярна маса, $M \cdot 10^{-4}$	1,9÷4,8	4÷7	7÷35
Розгалуженість (кількість груп $-CH_3$ на 1000 атомів С)	20÷30	1,5÷2,5	3÷7
Густина, $кг/м^3$	910÷935	960÷970	945÷955
Ступінь кристалічності, %	55÷65	85÷95	75÷85
Температура плавлення, $^{\circ}C$	105÷110	130÷135	125÷130



1, 6, 9, 16, 18 – фільтри; 2 – компресор; 3 – водяний холодильник;
 4, 8 – сепаратори масел; 5 – буферна ємність; 7 – компресор; 10 – реактор;
 11 – газовий сепаратор; 12 – шнековий приймач; 13 – ванна для поліетилену;
 14 – фільтр-пастка; 15 – циклон; 17 – скруббер

Рисунок 12.3 – Технологічна схема одержання ПЕВТ безперервним методом.

Поліетилен використовують для виготовлення конструкційних виробів, труб, ємностей, пакувальних, антикорозійних та електроізоляційних матеріалів, предметів домашнього вжитку, дитячих іграшок тощо.

Розглянемо виробництво поліетилену високого тиску. Його одержують полімеризацією етилену в масі за присутності радикальних ініціаторів (кисню, пероксидів). Необхідною умовою промислового виробництва поліетилену є високий ступінь чистоти мономерного етилену (не менше 99,9%), оскільки домішки призводять до зниження швидкості полімеризації та погіршення якості продукту.

Технологічну схему одержання поліетилену високого тиску безперервним методом показано на рис. 12.3.

Потік етилену (суміш свіжого та зворотного) очищується від механічних домішок у тканинному фільтрі 1 і надходить у чотириступеневий компресор 2, де стискується до 35 МПа. Потім стиснений етилен охолоджується у водяному холодильнику 3 і далі проходить через систему очищувачів – сепаратор 4, буферну ємність 5 і фільтр 6. Подальше стиснення етилену (до 150÷170 МПа) відбувається в одноступеневому компресорі 7, після якого газ знову очищується від масел у сепараторі 8 і фільтрі 9. Очищений стиснений етилен надходить у багатосекційний трубчастий реактор 10, кожна секція якого оснащена охолоджувальною (водяною) оболонкою.

Така конструкція реактора дає змогу підтримувати оптимальний температурний режим здійснення процесу. У газовому сепараторі 11 відбувається розділення полімеру та непрореагованого етилену. Далі полімер надходить у шнековий приймач 12, де тиск зменшують до 0,5 МПа, і втискується через калібрувальні отвори у вигляді прутків, які охолоджуються і гранулюються у ванні 13. Після сушіння гранули поліетилену пакуються у герметичну тару. Непрореагований етилен очищають в апаратах 14÷18 і повертають у процес.

Список літературних джерел

1. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Загальна хімічна технологія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 540 с.
2. Основы химической технологии / Под. ред. И.И. Мухленова. – М.: Высш. школа, 1991. – 463 с.
3. Гончаров А.І., Серета І.П. Хімічна технологія, ч.1 – К.: Вища школа, 1979. – 288 с.
4. Гончаров А.І., Серета І.П. Хімічна технологія, ч.2–К.: Вища школа, 1980. – 280 с.
5. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.
6. Теоретичні основи технології неорганічних виробництв /О.Я. Лобойко, Г.І. Гринья, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, та ін. – Харків: Підручник НТУУ «ХП», 2017.– 152 с.
7. Общая технология силикатов / Под общ. ред. Пащенко А.А. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 408 с.
8. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль; перевод с англ. Под редакц. и с дополн. чл. корр. АН СССР М.Г. Слинько. - М.: Химия, 1969. - 621 с.
9. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов. Пер. с англ. под ред. Н.С. Гуфрейна. – Л.: Химия, 1976. – 256 с.
10. Общие основы химической технологии: Разраб. и проектирование технол. процессов / С. Бретшнайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко, Р. Марцинковский; Пер. с польского. под ред. чл.-кор. АН СССР П.Г. Романкова и канд. техн. наук М.И. Курочкиной. – Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1977. - 503 с.
11. Химия и технология процессов / А. Згуро, Л. Григорьева, С. Чекрыжов, И. Бородина.– Таллин: Ёыхви, 2012.– 376с.