МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

С. В. Нестеренко

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

Нестеренко С. В. Технологія виробництва хімічних речовин і матеріалів : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / С. В. Нестеренко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 101 с.

Автор С. В. Нестеренко

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016.

© С. В. Нестеренко, 2020
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП ……..... 5

ТЕМА 1 ВСТУП ДО КУРСУ «ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ» ……. 6

1.1 Визначення технології як науки ……..... 6

1.2 Розвиток хімічної технології……. 7

1.3 Класифікація хімічних виробництв ……. 8

1.4 Основні галузі хімічної промисловості України ……... 11

1.5 Основні поняття і визначення хімічного виробництва. Ієрархічна будова хімічного виробництва ……..... 11

1.6 Окремі процеси та апарати …….. 13

Контрольні питання …….. 14

ТЕМА 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА…… 15

2.1 Компоненти хімічного виробництва ……... 15

2.2 Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники 16

2.3 Матеріальний баланс …… 19

Контрольні питання …….. 21

3 ГОМОГЕННІ ТА ГЕТЕРОГЕННІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ …….. 22

3.1 Гомогенні хіміко-технологічні процеси ……. 22

3.2 Гетерогенні хіміко-технологічні процеси ……..…… 23

Контрольні питання …….. 25

4 КАТАЛІТИЧНІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ …… 26

4.1 Суть та види каталізу …… 26

4.2 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах ……. 27

Контрольні питання …… 30

5 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ …… 31

5.1 Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС …… 31

5.2 Структурні елементи хімічного реактора ……... 32

5.3 Класифікація хімічних реакторів ……..... 33

Контрольні питання …….. 33

6 ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГОМОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ …….. 34

Контрольні питання …….. 38

7 ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ …….. 39

7.1 Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі газ – рідина …… 39

7.2 Промислові реактори для системи газ – тверда речовина ……. 43

Контрольні питання …… 48
ТЕМА 8 СИРОВИННА БАЗА ВИРОБНИЦТВА ……..... 49
8.1 Класифікація і характеристики сировини …… 49
8.2 Принципи збагачення та розділення сировини …….. 51
8.3 Збагачення та розділення твердофазної сировини ……. 54
8.4 Методи збагачення рідкофазової сировини та розділення рідни ……. 56
8.5 Розділення газо фазових сумішей …… 58
Контрольні питання …….. 61
ТЕМА 9 ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ ……... 62
9.1 Види і характеристика природних вод …… 62
9.2 Основні метода очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води…… 64
Контрольні питання …… 68
ТЕМА 10 ПОВІТРЯ В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ …… 69
10.1 Повітря у хімічній промисловості …… 70
10.2 Очищення повітря, чисті приміщення ……. 71
10.3 Промислові гази, забруднення повітря ……... 72
Контрольні питання …… 73
ТЕМА 11 ВИКОРИСТАННЯ ЕНЕРГІЇ В ХІМІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ …….. 74
Контрольні питання …… 76
ТЕМА 12 ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ …… 77
12.1 Основи технології синтезу нітратної кислоти із аміаку …… 77
12.2 Виробництва концентрованої азотної кислоти прямим синтезом з оксидів азоту …… 83
12.3 Концентрування нітратної кислоти за допомогою водовіднімаючих .. 84
Контрольні питання …… 85
ТЕМА 13 ВИРОБНИЦТВО …….. 86
Контрольні питання …… 92
ТЕМА 14 ОСНОВНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА …… 93
14.1 Електроліз водних розчинів хлористого натрію …… 94
14.2 Виробництво фосфор …… 98
14.3 Виробництво карбіду кальцію …….. 98
Контрольні питання …… 99
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ……. 100

ВСТУП

Конспект базується на лекційному курсі технології виробництва речовин і матеріалів. Ця дисципліна – одна з найважливіших природознавчих наук, теоретичні дослідження і практичні результати якої проникли абсолютно в усі сфери людської діяльності. Немає галузі народного господарства, не пов'язаної так або інакше з виробництвом речовин і матеріалів. Тому досягнення свідомого опанування теоретичних основ виробництва речовин і матеріалів та формування діалектичного погляду на її вивчення і зв'язок з іншими предметами є метою курсу виробництва речовин і матеріалів.

Конспект лекцій з дисципліни «Виробництва речовин і матеріалів» (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія складений на основі програми курсу.

ТЕМА 1 ВСТУП ДО КУРСУ «ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ»

Визначення технології як науки. Механічна і хімічна технологія. Розвиток хімічної технології. Класифікація хімічних виробництв. Основні технологічні поняття та визначення. Ієрархічна будова хімічного виробництва.

1.1 Визначення технології як науки

Наука, яка вивчає способи і процеси переробки сировини в предмети споживання і засоби виробництва, називається технологією.

Під поняттям «способи і процеси переробки» розуміють низку послідовних операцій, які виконують з сировиною в різноманітних машинах і апаратах з метою одержання з неї необхідного продукту; що безпосередньо використовується людиною або служить сировиною для одержання інших продуктів чи засобів виробництва.

Слово технологія походить від грецького technos – мистецтво, ремесло і logos – вчення, наука.

Технологія поділяється на механічну і хімічну.

Механічна технологія вивчає процеси, в яких змінюється форма. зовнішній вигляд або фізичні властивості матеріалів, тоді як хімічна технологія розглядає процеси зміни *їх* хімічного складу і властивостей. До механічної технології належить, наприклад, виготовлення меблів з деревини. Виробництва кислот, солей, лугів, добрив, промислових газів, барвників, пластичних мас,. штучних і синтетичних волокон, каучуку тощо належать до хімічної технології. Проте такий поділ є значною мірою умовним, оскільки хімічна технологія широко використовує такі механічні процеси, як дроблення, розсівання. транспортування твердих матеріалів, гранулювання тощо. У свою чергу в механічній технології застосовуються матеріали (фарби, лаки, змазки тощо) і методи (розчинення, кристалізації сушіння тощо) хімічної технології.

Ґрунтуючись на цьому, можна сформулювати таке визначення: *хімічка технологія* – це наука про економічно, екологічна та соціальна обґрунтовані способи і процеси переробки сировини із зміною її складу та властивостей на підставі здійснення хімічних і фізико-хімічних перетворень з одержанням продуктів споживання н засобів виробництва.

Хімічна технологія, як наука має:

1. Предмет вивчення – хімічне виробництво (способи та процеси переробки вихідних речовин в корисні продукти).
2. Мета вивчення – створення доцільних способів виробництва продуктів, необхідних людині.
3. Методи дослідження – експериментальний, моделювання та системний аналіз.

Як природнича наука хімічна технологія вивчає матеріальні явища та об’єкти.

Як прикладна наука хімічна технологія вивчає виробництво, тобто те. що створено людиною.

Об’єктом вивчення та результатом дослідження в хімічній технології є хімічне виробництво.

Хімічна технологія інтегрує в собі знання про хімічні перетворення. фізико-хімічні властивості та явища, фізичні явища переносу, знання з математики, механіки, економіки, тощо, та виробляє знання про взаємодію окремих явищ.

1.2 Розвиток хімічної технології

Засади практичної хімії були відомі людству задовго до нашої ери. З глибокої давнини людина використовувала засоби хімічної технології для переробки природної сировини у продукти і предмети споживання. Ще в стародавньому Єгипті були розвинені такі галузі, як виробництво скла, фарбування, обробка коштовних металів, одержання соди, оцтової кислоти.

Протягом багатьох століть хімічні виробництва були відокремленими ручними ремеслами, технологічні особливості яких базувалися переважно на дослідних і випадкових даних. У Київській Русі, як і в інших державах Європи, на тон час існували різноманітні промисли: виплавляння кольорових та благородних металів, заліза, вичинювання шкіряних виробів, виробництво пороху, лікарських речовин, скла, кераміки.

Хімічна промисловість в сучасному її стані бере початок від розробки в 1789 році французькім хіміком Лебланом методу отримання синтетичної соди:

$$Na_2S0_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2C0_3 + 2CO, + CaS$$

Це потребувало активного розвитку виробництва сульфатної кислоти:

$$2NaCl + H_2S0_4 = Na_2S0_4 + 2HC1$$

Хімічна технологія продовжила активно формуватися в XIX ст., коли бурхливе зростання промисловості викликав великий попит на хімічну продукцію. Цьому сприяло відкриття видатними вченими важливих законів фізики і хімії. У початковий період формування хімічної технології великий внесок в її розвиток зробили російські вчені М. В. Ломоносов, Л. М. Бутлеров, Д. І. Менделєєв та ін. В Україні початки формування хімічної технології припадають на 30-і роки ХГХ ст., коли розпочинається розвиток фабрично-заводського виробництва. На заводах у цей час широко запроваджується машинне обладнання. Чільне місце в переробній промисловості зайняла цукрова галузь у 1848 р. – 192 заводи в Україні У 1914 році в Російській Імперії нараховувано 241 заводів, у тому числі в Україні – 203.

Розвивається військова, металургійна, машинобудівна, вугільна галузі промисловості. У 1789 р. був збудований ливарний завод у Херсоні, який відливав гармати та ядра для морського флоту. У Миколаєві та Херсоні були споруджені суднобудівні заводи, що випускали військові та торговельні кораблі.

Усі ці підприємства гостро потребували застосування нових продуктів і методів хімічної технології.

Подальший розвиток хімічної технології характеризується глибшим використанням законів фізики, хімії математики та інших точних наук для вдосконалення хіміко-технологічних процесів.

У середині XX сторіччя були зроблені перші реальні кроки до того, щоб точними математичними методами описати перебіг окремих стадій хімічного процесу.

Глибоке проникнення математики в хімічну технологію особливо інтенсивно відбувалося наприкінці XX сторіччя і триває сьогодні, чому сприяє бурхливий розвиток вичислю вальної техніки, кібернетики, комп'ютеризації. Унаслідок цього хімічна технологія стає точною наукою, саме це є її характерною особливістю нині.

Альфред Нобель

Найвідомішим досягненням А. Нобеля був винахід динаміту, запатентованого 1867 року. Саме виробництво цієї вибухівки стало основою швидкого збагачення підприємця.

Володів понад 90 фабрик в 20 країнах світу, був власником 355 патентів.

27 вересня 1895 р. підписав заповіт, згідно з яким усе своє майно розміром близько 31,5 млн шведських крон призначив на фінансування міжнародної премії. Згідно з його волею, щорічний прибуток від спадщини має ділитися на 5 рівних частин між особами, які попереднього року найбільше прислужилися людству в галузях фізики, хімії, фізіології або медицини, літератури і особливі досягнення перед людством у справу миру (Нобелівська премія).

1.3 Класифікація хімічних виробництв

По галузям хімічну технологію історично розділяють на дві групи:

Неорганічна хімічна технологія:

1. Основний неорганічний синтез (виробництво кислот, лугів, солей та мінеральних продуктів).
2. Тонкий неорганічний синтез (виробництво реактивів, рідких елементів, неорганічних препаратів, матеріалів електроніки, тощо).
3. Ядерно-хімічна технологія – виробництво продуктів та матеріалів ядерно-хімічного комплексу.
4. Металургія – виробництво чорних та кольорових металів.
5. Технологія силікатів – виробництво скла, кераміки, цементу

Органічна хімічна технологія:

1. Переробка нафти та газу (первинне розділення, очистка та збагачення).
2. Нафтохімічний синтез (виробництво органічних продуктів та напівпродуктів із продуктів первинної переробки нафти, газу, оксиду карбону та водню).

3. Основний органічний синтез (виробництво органічних продуктів із вуглеводнів).

4. Біотехнологія (амінокислоти, ферменти, дріжджі, тощо).

5. Тонкий органічний синтез (органічні препарати, реактиви, лікарські засоби, тощо).

6. Високомолекулярна технологія (отримання високомолекулярних сполук).

7. Технологія переробки рослинної та тваринної сировини.

Хімічна промисловість є однією з основних галузей народного господарства. Асортимент продукції, що виробляється хімічною промисловістю. надзвичайно широкий і різноманітний: вона випускає близько 50 тис. найменувань хімічних товарів, найважливішими з яких є добрива, отрутохімікати, кислоти і луги, лаки і фарби, цемент, скло, керамічні вироби, синтетичні волокна, пластичні маси, синтетичний каучук та інші продукт Величезне значення для народного господарства має хімічна переробка нафти, природного газу вугілля, деревини і а інших видів вуглецевої сировини. Швидке зростання виробництва хімічної промисловості та її проникнення в усі сфери народного господарства відіграли важливу роль у вирішенні найважливіших соціально-економічних завдань: інтенсифікації сільськогосподарського виробництва, прискоренні науково-технічного прогресу важкої промисловості, розвитку індустріальних методів будівництва, розширенні сировинної бази легкої промисловості і виробництва товарів народного споживання.

Застосування мінеральних добрив є найефективнішим засобом інтенсифікації сільськогосподарського виробництва Беручи до уваги те, що можливості збільшення посівних площ майже вичерпані, а населення світу безперервно зростає, можна зробити висновок, що для забезпечення людей їжею необхідним є значне підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Відомо, що внесення в ґрунт 1 т поживних речовин (К. Р2О5, $К_20$) у вигляді мінеральних добрив (азотних, фосфорних і калійних) забезпечує приріст урожаю (в тонах) відповідно: для цукрового буряка – 120... 140, 50...55 і 40...50; для картоплі – 100...150, 40...S0 і 40...60; для пшениці – 12... 15, 7...8 і 3 – 4 тощо. Тому, незважаючи на те що останніми роками з низки причин виробництво і внесення мінеральних добрив в Україні скоротилося, альтернативи їх застосуванню немає, тому надалі промисловість мінеральних добрив буде посилено розвиватися.

Одна з проблем в сучасній хімічній технології – значне зростання цін на сировину та енергоресурси. Тому дуже важливе завдання – побудова енергоефективних підприємств, реконструкція вже існуючих з метою скорочення видатків.

Значну роль у підвищенні продуктивності сільського господарства відіграють хімічні засоби захисту рослин (отрутохімікати, гербіциди. дефоліанти тощо), попит на які зараз задовольняється далеко не повністю. Тому розвитку цього напрямку теж повинна приділятися належна увага.

У тваринництві широко застосовуються різноманітні хімічні харчові додатки (харчові фосфати, карбамід, солі кальцію тощо), які забезпечують

високий приріст продуктивності цієї галузі сільськогосподарського виробництва. Крім того, сільське господарство гостро потребує вітамінів, синтетичних амінокислот, консервантів для кормів. Потрібні у великих обсягах і сучасні полімерні матеріали – для тари, виготовлення парникових плівок тощо.

Отже, інтенсивне сільськогосподарське виробництво неможливе без широкого застосування хімічної продукції, тобто високий рівень його розвитку неможливий без відповідного стану хімічної промисловості.

Електротехніка, електроніка. авіаційна і космічна техніка,. автомобілебудування гостро потребують нових матеріалів з особливими, часто екзотичними властивостями. Без таких матеріалів подальший прогрес у цих галузях неможливий. У електротехніці, наприклад, нині існує проблема зростання потужності електричних двигунів без збільшення їх габаритів. Це завдання неможливо вирішити без особливо надійних ізоляційних матеріалів. плівок і лаків з високими діелектричними характеристиками.

Сучасна електроніка по суті породила в хімічній промисловості нову підгалузь – виробництво особливо чистих речовин і реактивів із вмістом домішок на молекулярному рівні. Одночасно з явилася необхідність створити широку гамму монокристалів, плівкових резисторів та іншої продукції спеціальних керамічних і полімерних матеріалів.

Авіабудування і космічна техніка потребують спеціальних композиційних матеріалів на базі синтетичних смол, вуглецевих, скляних і синтетичних волокон, у яких відношення міцності до густини у декілька разів більше ніж у сталі, і традиційних для авіабудування алюмінієвих сплавів.

На відміну від багатьох інших галузей народного господарства, будівництво широко використовує полімерні матеріали, деревоволокнисті плити, пінопласти, вироби з мінеральної вати. Розширяється застосування полімерних труб і сантехнічних виробів, синтетичних килимових матеріалів. плитки, лаків і фарб. Ці матеріали якнайкраще відповідають вимогам сучасної будівельної техніки: вони стійкі в агресивних середовищах, мають добрі гідроізоляційні і теплозахисні властивості. Тому хімізація будівництва – справа абсолютно необхідна та економічно вигідна.

Не можна не згадати і про впровадження хімічних методів у деревообробну промисловість, оскільки хімізація цієї галузі дає змогу економити деревину завдяки комплексній хімічній і хіміко-механічній її переробці і тим самим зберігати ліс.

Кожен знає як глибоко хімізований зараз наш побут, домашнє господарство. Синтетичні мийні засоби, відбілювачі, препарати для чищення, полірування та догляду за предметами домашнього побуту значно полегшують домашню працю, звільняють час для відпочинку, навчання тощо.

Ще важливіша соціальна роль нових високоефективних препаратів і полімерних матеріалів у фармацевтичній промисловості, у виробництві медичних інструментів та обладнання, засобів протезування. У цьому сенсі можемо говорити про хімізацію охорони здоров’я, очевидним наслідком якої є пряме покращання медичного обслуговування.

Отже, передові галузі промисловості – машинобудівні, електротехнічні. електронні, а також сільське господарство, будівництво, легка, деревообробна. фармацевтична та інші галузі, побут – не можуть існувати без продуктів хімічної промисловості. А хімічна промисловість, у свою чергу, одержує від цих галузей потужні стимули для свого розвитку і прогресу. тому є підстави стверджувати, що хімічна технологія має міжгалузевий характер.

1.4 Основні галузі хімічної промисловості України

Гірнича хімія – займається видобутком природної хімічної сировини: калійні солі (Калуш, Стебник), кухонні солі (Слов'янськ, Артемівськ, Солотвине, Сиваш), сірка (Яворів. Новий Розділ), фосфорити (Середнє Придністров'я), озокерит (Борислав). Тому можна виділити три райони гірничої хімії: Донбас, Прикарпаття. При Сивашшя.

Основна хімія – виробляє кислоти, мінеральні добрива, соду та інше:

– калійні добрива – виробництво тяжіє до сировини – видобутку калійних добрив (Калуш, Стебник):

– азотні – виробництво тяжіє до коксохімічних і металургійних підприємств, газопроводів. Центри: Сєвєродонецьк, Горлівка, Дніпродзержинськ, Черкаси, Рівне: фосфатні – виробництво тяжіє до споживача. Центри: Вінниця. Суми, Одеса; сода – виробництво тяжіє до сировини (до кухонної солі) (Донбас, Крим): сірчана кислота – сировиною є сірка Прикарпаття та сірчисті гази металургійних підприємств. Центри: Суми, Вінниця, Сєвєродонецьк, Одеса, Горлівка.

Хімія органічного синтезу – розвивається на основі переробки нафти, газу, вугілля. Орієнтується на сировину, електроенергію, воду: пластмаси (Донецьк, Запоріжжя, Сєвєродонецьк, Луцьк), хімічні волокна (Київ, Черкаси, Чернігів), лаки і фарби (Київ, Львів, Одеса, Харків, Чернівці, Дніпропетровськ). Фармацевтична (ліки) і мікробіологічна (вітаміни, добавки) промисловість орієнтуються на споживача, розміщена у таких містах: Київ, Харків, Горлівка, Одеса, Львів, Хімволокно виробляють у Києві, Сєвєродонецьк, Черкасах, Житомирі. Виробництво кіно фотоплівки зосереджено у Шостці.

1.5 Основні поняття і визначення хімічного виробництва. Ієрархічна будова хімічного виробництва

Хімічне виробництво – це сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для перероблення сировини в продукти споживання і засоби виробництва. Це – складний комплекс, в якому оптимальні параметри роботи окремих апаратів переважно суттєво відрізняються. Так. наприклад, виробництво сульфатної кислоти складається з трьох основних стадій, які характеризуються різними температурними та гідродинамічними режимами: 1) випалювання сірковмісної сировини у печах яке здійснюється за температури 973... 1273 К; 2) окислення сірки (TV) оксиду до сірки (VI) оксиду за температури 713...873 К в контактних апаратах: 3) абсорбція сірки (VI) оксиду

концентрованою сульфатною кислотою (при цьому відбувається взаємодія SO_3 з водою) за температури 323 К в насадкових колонах. У цьому випадку ми розглядаємо доволі складну хіміко-технологічну систему: Більшість сучасних хімічних підприємств – це складні хіміко-технологічні системи, що складаються з великої кількості апаратів і потоків між ними. Отже, хіміко-технологічна система є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, в яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції підготовка сировини до хімічних перетворень, хімічне перетворення, виділення і очищення кінцевих продуктів. Сучасне хімічне виробництво це сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом.

Хіміко-технологічний процес є сукупністю фізичних, хімічних та фізико-хімічних операцій, що виконуються з метою перетворення с провини у цільові продукти.

Першою стадією в хімічному виробництві є підготовка сировини до здійснення хімічних перетворень. Переважно. це фізичні процеси: подрібнення, розмелювання, розчинення, нагрівання, концентрування. збагачення, очищення від домішок тощо. Завдання першої стадії полягає в тому, щоб надати сировині таких властивостей, які дали б змогу здійснити хімічне перетворення з найбільшою ефективністю і забезпечити якомога повніше її перетворення у бажаний продукт з найменшими витратами.

Після підготовлення сировини здійснюється друга стадія – хімічне перетворення. Вона є головною у будь-якому хімічному виробництві, бо саме на цій стадії цінний компонент сировини перетворюється у цільовий продукт. Унаслідок хімічного перетворення утворюється суміш, хімічний склад якої відрізняється від складу початкової сировини. Наявність стадії хімічного перетворення є ознакою того, що виробництво належить до хімічних.

Третя стадія – виділення цільового продукту та очищення його від домішок. Необхідність цієї операції зв'язана з тим. що під час хімічного перетворення одночасно із цільовим може утворюватися побічний продукт (Б), а перетворення сировини зазвичай є неповним, унаслідок чого утворений продукт є забрудненим. Це вимагає додаткового його очищення. Тому непрореаговану вихідну речовину необхідно повернути в технологічний процес на першу або другу стадію хімічного виробництва.

Усі три вищезазначені стадії є, головними складовими частинами кожного хімічного виробництва Вони забезпечують виконання основного завдання хімічного виробництва – одержання продукту заданої якості *у* необхідній кількості і утворюють *головну підсистему* ХТС. Але виробництво не може функціонувати без забезпечення його енергією, воно також використовує; значні обсяги води як теплоносія, розчинника, реагенту. Крім того, розвиток промисловості висунув нові вимоги до всіх виробництв – метою їх функціонування є не тільки одержання продукту; але і дотримання таких технологічних принципів, як комплексне використання сировини, раціональне використання паливно-енергетичних ресурсів, захист довкілля від шкідливих промислових викидів і стоків. Отже, в структурі кожного хімічного виробництва

необхідно передбачити комплекс, призначений для утилізації відходів та очищення викидів. Тому структура сучасного хімічного виробництва охоплює, окрім трьох стадій, зазначених вище, ще й допоміжні підсистеми: енергетичну, водопідготовки і водоочищення, утилізації відходів і очищення викидів, а також управління.

Енергетична підсистема призначена для забезпечення всіх технологічних процесів та операцій необхідною енергією, переважно у вигляді електричної і теплової Для цього на підприємстві споруджують теплоелектроцентралі, теплоелектростанції котельні, бойлерні. а також трансформаторні підстанції для перетворення високої напруги (десятки і сотні кВ), яка надходить зовнішньою енергосистемою, до споживчих: 220 та 380 В.

Підсистема водопідготовки і водоочищення призначена для очищення вод. які забираються із природних водойм, від різних домішок відповідно до того, в якому конкретному технологічному процесі вони використовуються а також кондиціювання води, якщо вона використовується у замкненому технологічному циклі. Крім того, у цій підсистемі здійснюють очищення стічних вод. які утворились у різних технологічних процесах, перед їх скиданням у природні водойми.

Підсистема очищення викидів та утилізації відходів є обов'язковою у структурі сучасного виробництва. Дуже часто вона виглядає як окреме виробництво, де із відходів або під час очищення викидів одержують додатковий продукт. Наприклад, із шлаків, які утворюються після спалювання твердого палива (вугілля), виготовляють будівельні матеріали, а під час очищення відхідних промислових газів від сірки оксидів можна одержати продукційну сульфатну кислоту.

Підсистема управління призначена для керування окремими підсистемами та узгодження їхньої роботи. Функції підсистеми полягають у забезпеченні оптимальних режимів роботи в межах підсистем і оперативному втручанні в перебіг технологічних процесів у разі збоїв у роботі обладнання чи виникненні аварійних ситуацій.

1.6 Окремі процеси та апарати

Механічні та гідромеханічні процеси – переміщення матеріалів, зміна їх форм та розмірів (без зміни хімічного та фазового складу).

Теплообмінні процеси – нагрівання, охолодження, зміна фазового стану (хімічний склад не міняється).

Масообміні процеси – розчинення, кристалізація, сушіння, дистиляція. ректифікація, абсорбція, екстракція, десорбція, тощо (перенесення речовини всередині фази або між фазами). Зміна хімічного складу не проходить.

Хімічні процеси – процеси, які викликають змиту хімічного складу речовини в хімічному реакторі.

Енергетичні процеси – взаємне перетворення різних видів енергії (механічної електричної, теплової в турбінах, реакторах, моторах).

Інформаційно-керуючі процеси – відповідають за отримання та передачу інформації про стан потоків та речовин.

Контрольні питання

1. Визначте, що таке хімічна технологія і що є об’єктом вивчення хімічної технології.
2. В чому різниця між хімічною технологією і механічною?
3. Що собою являє хіміко-технологічний процес?
4. Коли почала формуватись хімічна технологія як наука і хто із відомих вчених приймав активну участь у її розвитку.
5. Як по галузям поділяють хімічну технологію?
6. Що собою являє ХТС?
7. Опишіть структуру ХТС.
8. Що собою являє головна підсистема ХТС?
9. Назвіть основні галузі хімічного виробництва в Україні.

ТЕМА 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Компоненти хімічного виробництва. Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники. Матеріалами баланс.

2.1 Компоненти хімічного виробництва

У системі апаратів хімічного виробництва переробляються потоки речовини та енергії, які називають компонентами хімічного виробництва До них належать: сировина, реагенти, допоміжні матеріали, енергія, вода, продукти, напівпродукти, відколи, обладнання.

Сировина – це вихідні (початкові) речовини переважно природного походження, що переробляються у цільові продукти.

Реагенти – це хімічні речовини високої чистоти (кислоти, луги, солі, оксиди тощо), які необхідні для хімічного перероблення сировини.

Матеріали – це речовини або вироби. які використовуються для перероблення сировини у цільовий продукт, але у нього не переходять. До матеріалів належать каталізатори, розчинники, фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо.

Енергія служить для здійснення різноманітних процесів хімічного виробництва. Можливе використання потоків енергії хімічних виробництв у вигляді вторинних енергетичних ресурсів.

Вода в хімічних виробництвах служить не тільки холодоагентом або теплоносієм, але й одним із видів сировина Враховуючи значні обсяги споживання води у промислових процесах, її варто виділити як окремий компонент виробництва.

У хімічному виробництві розрізняють цільові, додаткові (супутні), побічні продукти та напівпродукти.

Цільовий продукт – це речовина або виріб, який мас певні споживчі властивості і його одержання с головною метою конкретного виробництва

Додатковий (супутній) *продукт* утворюється одночасно із цільовим продуктом і не впливає на його вихід. Наприклад, під час електролізу розплаву магнію хлориду цільовим продуктом є металічний магній, а додатковим (супутнім) – хлор.

Побічний продукт також утворюється одночасно із цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтез-газу (CO + 2HJ його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів – метану і формальдегіду.

Напівпродукт – це продукт однієї із стадій багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт. тобто використовуються як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є 50 і 80 з: сірки (IV) оксид є продуктом окиснення сірки і він надалі перетворюється у

сірки (VI) оксид, останній, у свою чергу внаслідок взаємодії з водою утворює цільовий продукт – сульфатну кислоту.

Відходи – речовини і матеріали, які утворюються у виробництві і не використовуються за місцем утворення.

Обладнання призначається для здійснення всіх технологічних операцій із підготовки сировини до хімічного перероблення. самого хімічного перероблення і виділення та очищення цільового продукту Обладнання поділяють на головне та допоміжне. У головному обладнанні здійснюють ті хімічні процеси, в яких утворюється цільовий продукт, тому їх називають реакторами. Допоміжне обладнання призначається для забезпечення функціонування головного обладнання в оптимальному технологічному режимі, а також транспортування матеріальних та енергетичних потоків До нього, наприклад, належать теплообмінники, млини, фільтри, абсорбери, адсорбери, розчинювачі, сепаратори, компресори, насоси, транспортери тощо.

Перемінні компоненти – постійно використовуються або утворюються у виробництві (сировина, допоміжні матеріали, продукти та напівпродукти, відходи виробництва, енергія).

Постійні компоненти – закладаються у виробництво (обладнання. конструкції) або приймають участь у ньому на весь або майже весь час його існування. (Апаратура, засоби контролю та управління, будівельні конструкції, обслуговуючий персонал).

2.2 Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники

До головних показників хіміко-технологічного процесу належать ступінь перетворення (X_A) вихід продукту (X_R). селективність (S) і швидкість реакції (U_A).

Ступінь перетворення (X_A) – це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг/кмоль тощо), що вступив у реакцію, до ного початкової кількості (маси) (G_{Ao}).

$$X_A=(G_{Ao}-G_A)/G_{Ao}, \quad (2.1)$$

де G – кількість (маса) реагенту, який у хімічну реакцію не вступив.

Для оборотних реакцій використовують такий показник, як рівноважний ступінь перетворення (X_A^*), який дорівнює відношенню кількості (маси) реагенту, що перетворився до досягнення стану рівноваги, до початкової кількості цього реагенту:

$$X_A^*=(G_{Ao}-G_A^*)/G_{Ao}, \quad (2.2)$$

де G – маса реагенту, який не прореагував, в стані рівноваги.

Вихід продукту. Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник

ефективності процесу – вихід продукту, який характеризує досконаліть виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт. Розрізняють три види виходу продукту: повний, рівноважний і вихід від рівноважного.

Повний вихід продукту (X_R) – це відношення кількості (маси) реально отриманого продукту (G_R) до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси) ($X_{R,max}$) Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакції.

$$X_R = G_R / G_{R,max} \quad (2.3)$$

Рівноважний вихід продукту (X_R*) – відношення маси продукту; який утворився на момент досягнення стану рівноваги (G_R*), до максимально можливої (теоретичної) маси продукту($G_{R,\ max}$).

$$X_R^* = GR^* / G_{R,max}. \quad (2.4)$$

Вихід від рівноважного (X_R^m) – відношення маси продукту, що реально утворився (G_R) до маси продукту (G_R*) який може утворитись на момент досягнення стану рівноваги:

$$X_R^m = G_R/G_R^* \quad (2.5)$$

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи більше реагентів. то можна визначати вихід продукту за кожним із реагентів. У цьому випадку вихід продукту за конкретним реагентом визначається відношенням маси практично отриманого продукту до його теоретично можливої маси, яку можна одержати із цього реагенту.

Для електрохімічних виробництв чи процесів застосовують такий різновид зазначеного вище показника, як вихід за струмом (ВС): де відношення маси практично отриманого продукту (G_R) до теоретично можливої масн (G_{Rteor}),

$$ВС = G_R / G_{R,meop} \quad (2.6)$$

Теоретично можливу масу (G_{Rteor}) розраховують за законом Фарадея:

$$G_R = E \cdot I \cdot \tau / F, \quad (2.7)$$

де Е – еквівалентна маса речовини. I – сила струму, τ – час електролізу F – стала Фарадея.

Число Фарадея або стала Фарадея – *фізична,* сталий заряд моля електронів. В ходить у співвідношення, що визначає масу речовини, що виділяється на електроді при електролізі.

Позначається літерою F. Число Фарадея є добутком двох інших фізичних сталих – числа Авогадро N_A і заряду електрона є.

Числове значення сталої дорівнює:

F = 96 485.3399(24) Кл моль (Кулонів на моль)

Взаємозв'язок між показниками ХТП (хіміко-технологічного процесу) Розглянемо найпростішу реакцію: aA→rR Ступінь перетворення вихідної речовини:

$$X_A = \frac{G_A}{G_A} \tag{2.8}$$

Вихід продукту:

$$X_R = \frac{G_A}{G_{R,max}} \tag{2.9}$$

Значення G_R та $G_{R,max}$ розраховуємо за стехіометричним рівнянням:

$$G_{R,max} = \frac{G_{Ao} r M_R}{a M_A} \tag{2.10}$$

$$G_{R,max} = \frac{G_A r M_R}{a M_A} \tag{2.11}$$

Оскільки $G_A = G_{Ao} X_A$

$$G_R = \frac{G_{Ao} X_A r M_R}{a M_A} \tag{2.12}$$

$$G_{R,max} = \frac{\frac{G_{Ao} r M_R}{a M_A}}{\frac{G_A r M_R}{a M_A}} = \frac{G_{Ao} r M_R}{a M_A} \cdot \frac{a M_A}{G_{Ao} r M_R} \tag{2.13}$$

Тобто $X_R = X_A$

Отже, для найпростішої реакції aA→rR ступінь перетворення вихідної речовини відповідає виходу продукту.

Селективність – це відношення маси цільового продукту до загальної маси продуктів, отриманих в даному процесі, або до маси перетвореної сировини за час. Селективність характеризує переважання одного з напрямків процесу, якщо перетворення сировини приводить до утворення декількох продуктів.

Вихід продукту ступінь перетворення сировини та селективність характеризують глибину протікання хіміко-технологічного процесу; його повноту та направленість в сторону утворення цільового продукту.

Продуктивність – Продуктивністю називають кількість цільового продукту або переробленої для його отримання сировини в одиницю часу. Продуктивність може бути віднесена до окремого апарату, технологічної лінії. цеху, підприємству в цілому Максимально можлива продуктивність в умовах даного виробництва називається потужністю. Продуктивність та потужність виражаються в кг/год, т/год, т/рік і так далі в залежності від виробництва.

Інтенсивність. Інтенсивністю апарата називають його продуктивність, віднесену до одиниці величини, яка характеризує розміри робочої частини апарату – наприклад, реакційного об'єму, або площі перетину. Інтенсивність – це критерій ефективності роботи апарату, яка дозволяє порівнювати апарати різної потужності. Одиниці – в кг/м^3 і кг/м^2.

Якість продукції. Якістю продукції називають сукупність технічних, експлуатаційних, економічних та інших властивостей, які обумовлюють її придатність для виробничих потреб у відповідності з її призначенням.

Витратні коефіцієнти. Витратними коефіцієнтами називають кількість сировини або енергії кожного виду, які витрачаються на виробництво одиниці маси або об'єму готової продукції Одиниці вимірювання – по енергії кВт год/т, кВт год/м^3. по сировині кг/кг, т/кг, т/т и так далі.

Собівартість продукції – сумарні затрати на отримання одиниці продукцію Собівартість складається з витрат на сировину, енергію, допоміжні матеріали, капітальні витрати, які розподіляються рівномірно на термін експлуатації обладнання, витрати на заробітну плату. Собівартість має грошовий вираз.

Продуктивність праці – кількість продукції, яка виробляється в одиницю часу в перерахунку на одного працівника. Характеризує ефективність виробництва відносно затрат праці.

Експлуатаційні показники – визначають вплив відхилень від регламентованих умов і станів, які виникають при роботі виробництва, на показники процесу, можливість керувати ним.

Надійність – характеризується середнім часом безаварійної роботи або кількістю аварійних зупинок обладнання або виробництва в цілому за певний проміжок часу.

Безпечність функціонування – ймовірність порушень, які приводять до нанесення шкоди або збитків обслуговуючому персоналу, обладнанню. навколишньому середовищу, населенню.

Керованість та урегульованість – характеризують можливість підтримки процесу на належному рівні.

Соціальні показники – нешкідливість обслуговування. ступінь автоматизації та механізації екологічна безпека.

Розрахувати витратний коефіцієнт технічного ацетальдегіду, який містить 98 % ацетальдегіду. для отримання 1т оцтової кислоти, якщо вихід кислоти по альдегіду складає 89,3%.

Рішення

$CHXHO + 0{,}5O_2 = CH3COOH$

$M\ (CH_3CHO) = 44$

$M\ (CH3COOH) = 60$

$K = (44_{\text{м (онзсоон)}} \times l_{\text{v онзено}} \times 1G_{\text{онзсоон}})/(^{1}{}_{\text{v онзсоон}} \times 60_{\text{м (онзсоон)}} \times 0{,}893 \times 0{,}98) = 0{,}838$

Перш ніж приступити до конструювання будь якого апарату, необхідно провести детальний техноекономічний розрахунок всього процесу виробництва або тієї його частини, яка безпосередньо зв'язана з апаратом, який конструюють.

2.3 Матеріальний баланс

В основу любого техноекономічного процесу покладено два закони: 1) закон збереження маси речовини і 2) закон збереження енергії. На першому з цих законів базується будь-який матеріальний розрахунок.

Закон збереження маси речовини полягає в тому, що у будь якій замкнутій системі маса речовин залишається постійною, незалежно від того, які зміни перетерплюють речовини в цій системі (у замкненій системі сумарна маса всіх речовин зберігається, незважаючи на будь-які внутрішні процеси).

Стосовно до розрахунку матеріального балансу будь-якого процесу виробництва цей закон приймає наступне просте формулювання: маса вихідних продуктів процесу повинна дорівнювати масі його кінцевих: продуктів. Отже, коли проводиться матеріальний розрахунок процесу. необхідно враховувати масу кожного компонента, що надходить в даний апарат (прихід) і масу кожного компонента, що виходить з апарату (витрата). Сума приходу компонентів повинна дорівнювати сумі витрат, незалежно від складу продукту на вході та виході, тобто незалежно від того, яким змінам вони піддалися в даному апарату.

$$\Sigma G \text{ вихідні} = \Sigma G \text{ кінцеві} \qquad (2.14)$$

де ΣG вихідні – сума ваг (мас) вихідних продуктів процесу; ΣG кінцеві – сума ваг (мас) кінцевих продуктів процесу в тих же одиницях виміру.

Таким чином, якщо в якій-небудь апарат або технологічний вузол надходить G_A кг продукту А, G_B кг продукту В і т.д., а в результаті переробки їх виходить G_C кг продукту С $G_Д$ кг продукту Д і т. д., а також якщо в кінцевих продуктах залишається частина початкових продуктів А (G_A’ кг), В (G_B’ кг) і т. д., то при цьому повинно зберегтися рівність:

$$G_A + G_B + \ldots = G_A' + G_B' + G_C + G_д + \ldots + \Delta G, \qquad (2.15)$$

де ΔG – виробничі втрати продукту.

Визначення маси вхідних компонентів і отриманих продуктів проводиться окремо для твердої, рідкої і газоподібних фаз згідно рівняння:

$$Gr + Gm + Gт. = Gr' - Gж' + Gт' \qquad (2.16)$$

Теоретичний матеріальний баланс розраховується на основі стехіометричного рівняння реакції та молекулярної маси компонентів. Практичний матеріальний баланс враховує склад вихідної сировини і готової продукції, надлишок одного з компонентів сировини, ступінь перетворення, втрати сировини і готового продукту і т. п.

З даних матеріального балансу можна знайти витрату сировини і допоміжних матеріалів на задану потужність апарату, цеху, собівартість продукту, виходи продукту, об’єм реакційної зони, число реакторів, виробничі втрати.

На основі матеріального балансу складають тепловий баланс, який дозволяє визначити потребу в паливі, величину’ теплообмінних поверхонь, витрату теплоти або хладоагентів. Результати цих підрахунків зазвичай зводять в таблицю матеріального балансу.

Таблиця 2.1 – Таблиця матеріального балансу

Прихід		Витрати	
Стаття	Кількість, кг	Стаття	Кількість.
приходу		витрат	кг
Продукт А	GA	Продукт А	GA
Продукт В	GB	(залишок)	
		Продукт В (залишок)	GB
		Продукт С	GC
		Продукт Д	Gд
		Виробничі втрати	ΔG
Разом	G	Разом	G

Розрахунки виконують зазвичай в одиницях маси (кг, т), можна розрахунок вести в молях Тільки для газових реакцій, що йдуть без зміни об'єму, в деяких випадках можливе обмежитися складання балансу в м . Матеріальний баланс складається (в залежності від умов та завдання) на одиницю (1 кг; 1 кмоль і т. п.) або на 100 одиниць (100 кг) або на 1000 одиниць(1000 кг) маси основної сировини або продукту. Дуже часто баланс складається на масовий потік в одиницю часу (кг / сек), а інколи на потік, який надходить в апарат в цілому.

Матеріальний баланс має велике практичне значення, так як він відображає ступінь досконалості технологічного процесу. Чим він повніше складений, тим. отже, детальніше вивчена технологія: чим менше в балансі різного роду втрат, тим правильніше здійснюється процес виробництва. Навпаки, чим більше в балансі матеріальних втрат, тим менше освоєна технологія і тим більше в ній різного роду неполадок.

Матеріальний баланс лежить в основі регламенту виробництва, дає можливість оцінити правильність організації технологічного процесу, порівняти ефективність його проведення на різних виробництвах, що випускають однойменну продукцію.

Контрольні питання

1. Перерахуйте компоненти хімічного виробництва.
2. Які показники хімічного виробництва відносять до технологічних показників?
3. Які показники хімічного виробництва відносять до економічних показників?
4. Які показники хімічного виробництва відносять до експлуатаційних показників?
5. Які показники хімічного виробництва відносять до соціальних показників?
6. Що таке ступінь перетворення?
7. Що таке вихід продукту?
8. На чому ґрунтується побудова матеріального балансу?
9. Яка структура таблиці матеріального балансу?
10. Яке значення матеріального балансу для технологічного процесу?

3 ГОМОГЕННІ ТА ГЕТЕРОГЕННІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

3.1 Гомогенні хіміко-технологічні процеси

Гомогенними називаються процеси, що відбуваються в однорідному середовищі – рідині або газоподібній суміші, в якій поверхня розділу між окремими її частинами або компонентами відсутня. Гомогенні процеси в промисловості зустрічаються доволі рідко. Справді гомогенну систему отримати важко. Будь-яка речовина містить сліди різних домішок, що знаходяться в іншій фазі. Так, навіть в 1 мл дистильованої води міститься від 20 000 до 30 000 частинок пилу.

У гомогенних процесах реакції відбуваються в об'ємі, як правило, значно швидше ніж у гетерогенних. Здійснення і керування технологічними гомогенними процесами є значно простішим і легшим, тому багато промислових гетерогенних процесів намагаються перевести в гомогенні.

У промисловості для реалізації гомогенних хіміко-технологічних процесів досить часто здійснюють операції, що передують хімічній взаємодії, а саме: поглинання газів рідинами або конденсацію парів, розчинення або плавлення твердих металів. В обидвох випадках одержують рідкофазові системи. Внаслідок випарювання рідин або виділення з них у газову фазу корисних компонентів одержують гомогенні газофазові системи. Прикладом процесу, що реалізується як рідкофазовий, може бути одержання етанолу: під час процесу сульфатнокислої гідратації етилену спочатку сульфатна кислота абсорбує етилен, а вже потім гомогенно в рідкій фазі утворюється етилен-сульфатна кислота, яка надалі піддається гідролізу з виділенням цільового продукту-етанолу.

$CH_2=CH_2+H_2SO4 \rightarrow C_2H_5OSO_2OH$, $C_2H_5OSO_2OH+HOH \rightarrow C_2H_5OH+ H_2SO_4$.

Гомогенні процеси в газовій фазі широко використовують у технології неорганічних та органічних речовин, наприклад, у виробництві сульфатної, нітратної і хлоридної кислот, хлорування та нітрування органічних сполук тощо. Для реалізації гомогенного газо фазового процесу в технології органічних речовин сконденсовану органічну сполуку спочатку випаровують, а потім у газовій фазі здійснюють її взаємодію з певним реагентом: хлором, сірки (IУ) оксидом, киснем (повітрям), азоту оксидами тощо.

Гомогенні рідкофазові процеси в промисловості використовують значно частіше. До гомогенних рідкофазових процесів належать реакції нейтралізації і обмінного розкладу в технології мінеральних солей, а в технології органічних речовин – одержання простих і складних ефірів, полімеризація в розчинах і розтопах, лужне топлення бензосульфокислот у виробництві фенолу, окремі стадії сульфатнокислотної гідратації етилену у виробництві етилового спирту та інші.

У гомогенному середовищі (газо- та рідкофазовому) багато процесів відбувається за ланцюговим механізмом: окислення, полімеризація, піроліз вуглеводнів, синтез хлороводню тощо.

3.2 Гетерогенні хіміко-технологічні процеси

Гетерогенні ХТП відбуваються на поверхні розділу двох або декількох фаз, у системах *газ-рідина* (Г-Р), *газ-тверде тіло* (Г-Т), *рідина-тверде тіло* (Р-Т), *рідина-рідина* (Р-Р, якщо ці рідини не змішуються), *тверде тіло* (Т-Т), *газ-рідина-тверде тіло* (Г-Р-Т) тощо. Порівняно із гомогенними, гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладняються перенесенням речовини в об'ємі фаз та через поверхню їх розділу. Саме ця остання ознака є загальною для усіх гетерогенних процесів : хімічній взаємодії обов'язково передує перенесення реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розділу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншої фази.

Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану та фізичних параметрів фаз, які беруть участь у гетерогенному ХТП. Чим менша густина та в'язкість фази, тим інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде «рухливішою». З двох чи декількох фаз найрухливішою буде та, густина і в'язкість якої будуть найменшими. У таких системах, як *Г-Р*, *Г-Т*, рухливішою фазою буде, очевидно, газова; у системі *Р-Т* – рідина, *Р-Р* – рідина з меншою в'язкістю і, відповідно, меншим поверхневим натягом. У системах *Т-Т* реакції відбуваються лише на поверхні контакту, дифузійні процеси за участю реагентів практично відсутні, а тому «рухливіша» фаза у цьому випадку відсутня. Взаємодію у системі *Т-Т* вирізняють з поміж гетерогенних процесів і розглядають як окремий специфічний випадок – топохімічний процес.

Компоненти брехливішої фази дифундують в об'єм іншої, отже, така фаза «передає» реагент іншій, тому її називають передавальною. Така фаза, в об'єм якої переходить реагент з передавальної фази, називається приймальною. Прийнять вважати, що передавальна фаза є «зовнішньою», а приймальна – «внутрішньою» сферою у гетерогенній системі.

Загалом гетерогенний некаталітичний процес, у якому відбувається реакція, наприклад, $A_г + B_т \rightarrow R_т + S_г$, де ($A_г$ – газоподібний компонент передавальної фази, $B_т$ – твердофазовий компонент приймальної фази) охоплює такі послідовні стадії (8.1):

1) дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу фаз;

2) дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;

3) хімічна взаємодія між реагентом з передавальної фази та реагентом приймальної фази;

4) дифузія продукту реакції в об'ємі приймальної фази до поверхні розділу фаз;

5) дифузія продукту реакції в об'ємі передавальної фази.

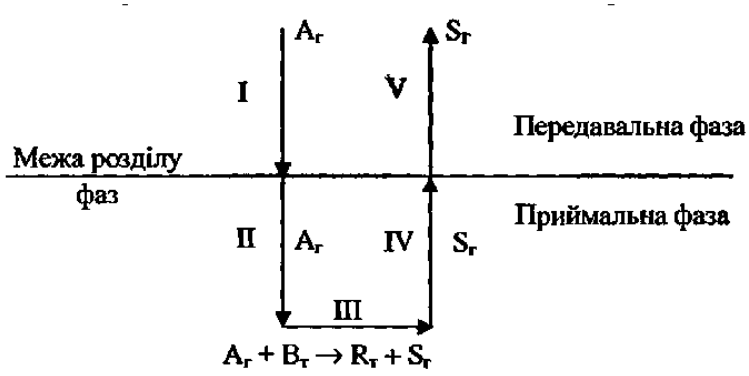


Рисунок 3.1 – Схема гетерогенного процесу

Наведену схему гетерогенного ХТП називають повною, бо вона охоплює всі основні стадії процесу. Такою повною схемою описується, наприклад, горіння вугілля, яке складається з органічної (вуглець) та негорючої мінеральної частини, у середовищі повітря. Кисень дифундує до поверхні частинки вугілля, адсорбується її поверхнею, дифундує в об'єм частинки порами та тріщинками до зустрічі з хімічно активним вуглецем, унаслідок чого відбувається хімічна реакція

$$O_2 + C \rightarrow CO_2$$

За реакцією утворюється газоподібний продукт – вуглецю (IV) оксид, який унаслідок різниці парціальних тисків усередині твердої частинки та над нею у газовій фазі, дифундує через шар мінеральної негорючої частини назовні, а потім – в об'єм повітря.

Але далеко не всі гетерогенні процеси є повними, тобто охоплюють усі п'ять зазначених вище стадій. Розглянемо деякі приклади таких неповних гетерогенних ХТП.

Якщо внаслідок хімічної взаємодії утвориться речовина, що за фазовим (агрегатним) станом належить до приймальної фази або розчиняється у ній, то гетерогенний процес може складатись із меншої кількості стадій: чотирьох або, навіть, трьох. Наприклад, у системі *Г-Р* утворюється продукт, розчинний у рідині; він дифундує в рідкому середовищі, але перехід його у газову фазу не відбувається. Зокрема, при поглинанні з повітря сірководню водним розчином натрію гідроксиду відбувається реакція

$$H_2S_{(г)} + NaOH_{(р)} = NaHS_{(р)} + H_2O_{(р)}$$

Натрію гідрогенсульфід, що утворився, дуже добре розчинний у воді, тому він дифундує лише в розчині, але у повітрі – ні. Отже, такий процес є чотири стадійним.

Якщо ж у системі *Г-Т* або *Р-Т* утворюється твердий продукт, який в об'ємі твердої речовини, очевидно, не дифундує, то гетерогенний процес складається лише із трьох перших стадій. Такий випадок ілюструється таким хіміко – технологічним процесом:

$$SO_2(г) + CaO(г) = CaSO_3(т)$$

Трапляються також випадки, коли практично відсутня перша стадія гетерогенного процесу. Це відбувається, якщо передавальна фаза є моно компонентною і складається лише з реагуючої речовини, а продукт реакції залишається у приймальній фазі. Прикладом такого процесу є стадія карбонізації амонізованого розсолу у виробництві кальцинованої соди:

$$CO_2(г) + NH_4OH(р) = NaHCO_3(т) + NH_4Cl(р)$$

Контрольні питання

1. В чому відмінність гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
2. Стадії гетерогенного процесу.
3. Наведіть приклади гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.

4 КАТАЛІТИЧНІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

4.1 Суть та види каталізу

До 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 активізації. 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 зворотний 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, риформінги, 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 райдуги, а за міцністю не поступаються металам.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічний), 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 (мікро гетерогенні).

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 (мікро гетерогенний)*** 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 забезпечу 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.*** Таке явище називають ***негативним*** каталізом.

4.2 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах

Гетерогенний каталіз застосовується в промисловості значно ширше ніж гомогенний. Більшість гетерогенних каталітичних реакцій – це реакції між газоподібними реагентами за участь 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 у 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 активність 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 (ізоляторами), 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 утворюється негативно заряджені іони кисню

$$0{,}5\ O2 + e^- \rightarrow O^-$$

При цьому кисень виконує роль приймальника (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 $CO \rightarrow CO^+ + e.^-$ Між адсорбованими на поверхні каталізатора різнойменно зарядженими іонами кисню та CO^+ починається хімічна взаємодія і утворюється вуглецю (IV) оксид $CO^+ + O \rightarrow CO_2$

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* H_2O (рис. 4.1).

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

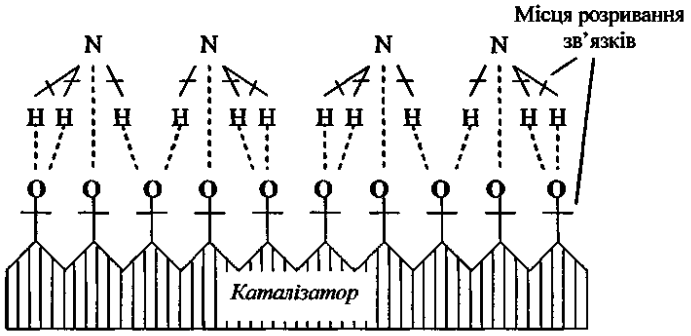


Рисунок 4.1 – Умовна схема окиснення аміаку на поверхні платинового каталізатора
(суцільними лініями позначені хімічні зв'язки в молекулах реагентів і адсорбційні зв'язки. Пунктирними утворені зв'язки внаслідок каталізу)

Процес каталізу газоподібних реагентів на твердих каталізаторах складається з таких елементарних стадій:

1) дифузія реагуючих речовин з газової фази до поверхні каталізатора;

2) дифузія реагентів у пористих зернах каталізатора;

3) активована адсорбція реагентів на активних центрах каталізатора з утворенням проміжних поверхневих сполук – активних комплексів: «реагенти – каталізатор»;

4) перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів «продукти реакції – каталізатор» та десорбція продуктів реакції з активних центрів;

5) дифузія продуктів у порах зерен каталізатора;

6) дифузія продуктів з поверхні каталізатора в об'єм газового потоку. Загальна швидкість гетерогенного каталітичного процесу залежить від швидкостей окремих його стадій і лімітується найповільнішою з них. Іноді найповільнішою виявляється одна з хімічних взаємодій, а іноді – дифузійні процеси. Третя і четверта стадії мають хімічний характер і прискорюються насамперед підвищенням температури. Якщо найповільнішими стадіями, що лімітують загальну швидкість процесу, є перша та остання, то процес відбувається у зовнішньо дифузійній області і найефективнішим засобом його прискорення служить перемішування реагуючих фаз.

Процес відбувається в області внутрішньої дифузії, коли найповільнішими стадіями є друга та п'ята. Найефективнішими засобами інтенсифікації процесу в

цьому випадку є зменшення розміру зерен і збільшення діаметра пор каталізатора.

Контрольні питання

1. Каталіз, його види.
2. Які каталізатори, що застосовуються в хімічній технології?

5 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ

5.1 Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС

Одним з основних елементів будь-якої ХТС є хімічний реактор. *Хімічним реактором* (надалі ХР) називається апарат, в якому відбуваються хімічні реакції, що супроводжуються явищами масо- і теплообміну. Типовими є ХР з різними пристроями для перемішування реагентів, промислові печі, контактні апарати тощо. Усі апарати, розташовані до ХР, призначені для підготовлення сировини до її хімічної переробки, всі ті, що знаходяться після нього, необхідні для розділення утворених продуктів. Від правильності вибору залежить ефективність усього технологічного процесу.

До ХР висуваються такі вимоги:

1. Максимальна продуктивність та інтенсивність роботи.

Продуктивність розраховується як відношення маси (кількості) переробленої сировини або виробленого продукту *G*за одиницю часу τ

$$П = \frac{G}{\tau} \tag{5.1}$$

а інтенсивність І – це продуктивність, віднесена до одиниці об'єму *V* або площі поперечного перерізу реактора *S*

$$І = \frac{G}{\tau V}; \tag{5.2}$$

$$І = \frac{G}{\tau S} \tag{5.3}$$

Отже, збільшення продуктивності й інтенсивності роботи реактора насамперед можна досягти, зменшивши час перебування реакційної суміші в реакторі, тобто збільшивши швидкість хімічної реакції, що і є одним з найважливіших завдань будь-якої технології.

2. Високий вихід продукту, максимальний ступінь перетворення сировини і найбільша селективність процесу.

Ця вимога забезпечується підбором оптимальних параметрів технологічного режиму: температури, тиску, концентрації початкових реагентів та продукції реакції, співвідношення між реагентами. Найбільша Селективність для каталітичних процесів досягається вибором високоактивного каталізатора селективної дії.

3. Мінімальні енергетичні витрати на перемішування і переміщення матеріалів через реактор, а також раціональне використання теплоти екзотермічних реакцій і теплоти, яка підводиться в реактор ззовні для нагрівання реагентів до оптимальних температур.

Витрату енергії на перемішування реакційних мас можна знизити, зменшивши кількість обертів мішалки або швидкості потоків реагентів, але при цьому падає швидкість тих хімічних реакцій, які відбуваються в дифузійній області, отже, в цьому випадку зменшуються інтенсивність роботи реактора і ступінь перетворення реагентів. Зниження енергетичних витрат на транспортування газів і рідин через реактор залежить від зменшення гідравлічного опору реактора, тобто насамперед спрощення його конструкції.

Для найкращого використання теплоти реактор оснащують теплообмінними елементами, але це ускладнює його конструкцію.

4. Легка керованість, усталеність параметрів і безпечність роботи.

Ця вимога забезпечується простотою конструкції реактора і малими коливаннями параметрів технологічного режиму, що, в свою чергу, залежить від досконалості вибраної технології. Виконання цієї вимоги створює передумови для повної автоматизації роботи реактора.

5. Низька вартість виготовлення і ремонту реактора.

Це досягається простотою конструкції і застосуванням дешевих конструкційних матеріалів: чорних металів, кераміки, пластмас тощо. Потрібно зауважити, що всі ці вимоги до ХР взаємозв'язані і значною мірою суперечливі. Зазвичай не вдається реалізувати процес у реакторі так, щоб задовольнити одночасно всі висунуті до нього вимоги через їх суперечність. У кожному конкретному випадку доводиться порівнювати умови підтримання оптимальних значень основних параметрів процесу: тривалості реакції, температури, тиску, ступеня перемішування реакційної маси тощо з виконанням окремих вимог до ХР, щоб забезпечити найбільш економічно вигідний процес.

5.2 Структурні елементи хімічного реактора

Будь-який ХР складається з таких структурних елементів: реакційного об'єму, в якому власне і відбуваються хімічні реакції; пристроїв для введення і виведення матеріальних та енергетичних потоків; пристроїв для змішування і розподілу реагентів та перемішування реакційної маси; теплообмінні елементи для відведення теплоти екзотермічних реакцій і підведення теплоти для здійснення ендотермічних реакцій. На рисунку 5.1 показано найважливіші структурні елементи типового ХР на прикладі простого і досить розповсюдженого в хімічній промисловості реактора з механічною мішалкою і теплообмінною оболонкою.

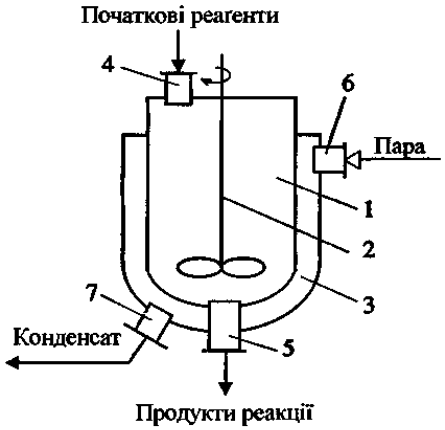


Рисунок 5.1 – Структурні елементи реактора: 1 – реакційний об'єм; 2 – пристрій для перемішування-механічна пропелерна мішалка; 4,6 – пристрої для введення потоків (5 – штуцер для виведення продуктів реакції; 7 – штуцер для виведення конденсату водяної пари)

5.3 Класифікація хімічних реакторів

Хімічні реактори класифікують на підставі таких основних ознак:

1) за схемою руху потоків через реактор – реактори з прямотечійним, протитечійним і перехресним рухом;

2) за структурою перемішування потоків у реакційній зоні – реактори повного (ідеального) змішування і реактори ідеального витіснення;

3) за тепловим режимом – реактори адіабатичні, ізотермічні і полі термічні;

4) за характером перебігу процесу в часі – реактори періодичної, напівперіодичної і безперервної дії;

5) за усталеністю параметрів роботи реактора в часі або в кожній точці його об’єму – реактори стаціонарні (з усталеним режимом) і нестаціонарні (з неусталеним режимом).

Контрольні питання

1. Вимоги до хімічного реактору.
2. Структурні елементи реактора.
3. Класифікація хімічних реакторів.

6 ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГОМОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Реактори для гомогенних процесів переважно належать до типової хімічної апаратури, що серійно випускається на машинобудівних підприємствах. Легкість перемішування компонентів гомогенних систем спрощує конструкцію реакторів для здійснення цих процесів.

Усі промислові апарати за характером роботи не відповідають повністю ні реакторам ідеального витіснення, ні реакторам ідеального (повного) змішування. Рушійна сила процесу в реальних реакторах є меншою, ніж у модельних реакторах ідеального витіснення, а перемішування в них необхідне для змішування реагентів та усунення місцевого перегрівання реакційної суміші. Конструкції реакторів залежать від характеру середовища (газ, рідина), параметрів здійснення процесу і властивостей сполук, що беруть участь в реакціях.

Для газофазових гомогенних процесів переважно використовують камерні і трубчасті реактори. Змішування газів здійснюють у порівняно простих пристроях: соплах, ежекторах, відцентрових лабіринтних і каскадних змішувачах, змішувачах з відбійними перегородками тощо.

Камерні реактори – це циліндричні порожнисті апарати, всередині футеровані термостійкою або кисло стійкою керамікою (рис. 6.1, а). Змішувальні пристрої та пальники у цих реакторах виготовляють із легованих сталей або спеціальних металів (наприклад, для змішування водню та хлору в синтезі HCl ежектор виготовляється з танталу). Для інтенсифікації процесів і вирівнювання температурного поля в реакторі часто використовують перегородки, кільцеву насадку, тенденційне подавання газової суміші тощо. Так, для ефективного спалювання сірки її спочатку випаровують, пари сірки змішують з повітрям, реакцію здійснюють в об’ємі (рис. 6.1, б) з перегородками, які необхідні для подовження шляху реагентів, тобто для збільшення часу перебування реагентів в апарату. Для хлорування метану (рис. 6.2) використовують реактор, верхня частина якого заповнена насадкою з фарфорових кілець, що забезпечує рівномірний перебіг реакції. Усе ширше використовують тенденційне подавання суміші газів у порожнисті колонні апарати. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти для спалювання рідкої сірки використовують більш інтенсивні циклонні печі, реакційний простір яких розділений однією або двома перегородками.

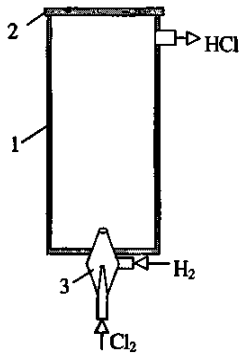


Рисунок 6.1, а – Схема реактора з ежекторними змішуваннями реагентів: 1-футерований корпус; 2 – кришка реактора; 3 – ежектор

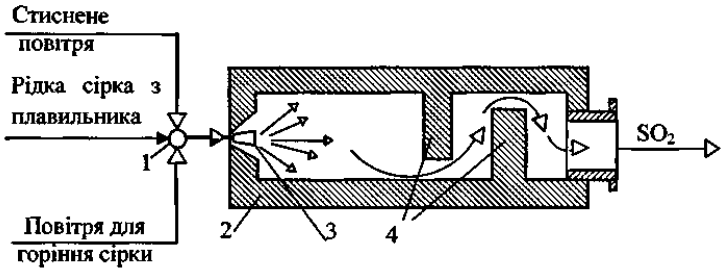


Рисунок 6.1, б – Схема камерної печі з перегородками:
1 – змішувач; 2 – корпус; 3 – форсунка; 4 – перегородки

За гідродинамічним режимом камерні порожнисті реактори (рис. 6.3), реактори з перегородками та з насадкою наближаються до реакторів ідеального витіснення (РІВ), за тепловим режимом – це поліметричні реактори, за рухом потоків – прямотечій ні. Циклонні камерні реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – ізотермічні, за рухом потоків – прямотечій ні.

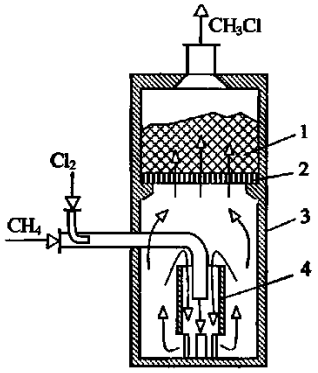


Рисунок 6.2 – Схема реактора для хлорування метану:
1 – насадка; 2 – колишникові грати; 3 – корпус;
4 – пристрій для циркуляції газу

Трубчасті реактори за конструкційними особливостями поділяють на два типи: «кожух трубний теплообмінник» і «труба в трубі».

У трубчастому реакторі типу «кожух трубний теплообмінник» (рис. 6.4) газо фазові реагенти подаються трубним, а теплоносій – між трубним простором.

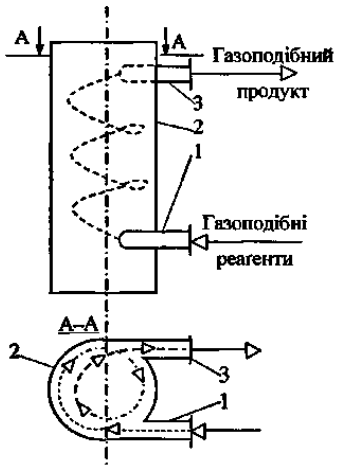


Рисунок 6.3 – Колонний порожнистий реактор з тангенціальним введенням реагентів:
1 – штуцер для подавання реагентів; 2 – корпус;
3 – штуцер для виведення продуктів

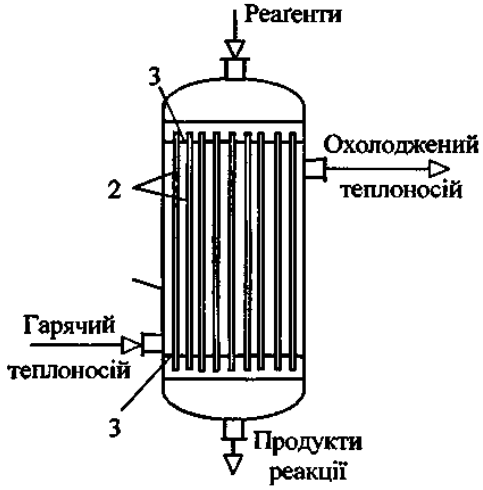


Рисунок 6.4 – Трубчастий реактор типу «кожух трубний теплообмінник»:
1 – корпус; 2 – труби; 3 – трубні грати

Реактори типу «труба в трубі» (рис. 6.5) зазвичай використовують для реакцій, що відбуваються з великим тепловим ефектом. Кількість труб, розміщених послідовно і з'єднаних колінами, може сягати 15 і більше – разом вони утворюють секцію.

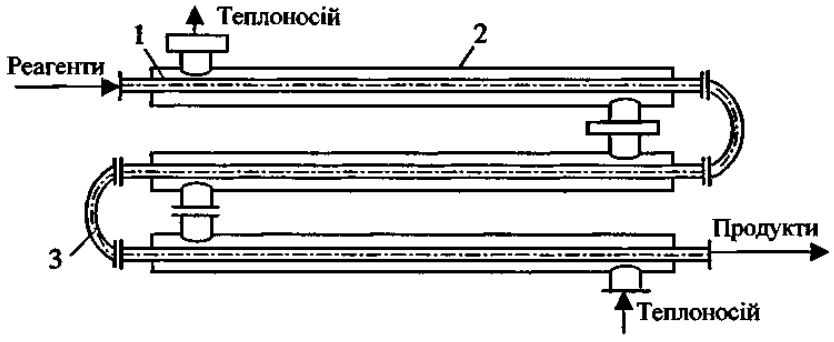


Рисунок 6.5 – Схема реактора типу «труба в трубі»:
1 – внутрішня реакційна труба; 2 – зовнішня труба-оболонка

У реакторах великої потужності встановлюють десятки секцій, які об’єднують колекторами.

Трубчасті реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – переважно полі термічні, за рухом потоків – зазвичай прямотечій ні.

Для рідко фазових гомогенних процесів використовують реактори з перемішу вальними пристроями, камерні, трубчасті, багатосекційні реактори, автоклави (апарати, що працюють під тиском).

Більшість реакторів із перемішувальними пристроями – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками (рис. 6.6) чи пневматично або за допомогою струменево-ежекторного пристрою.

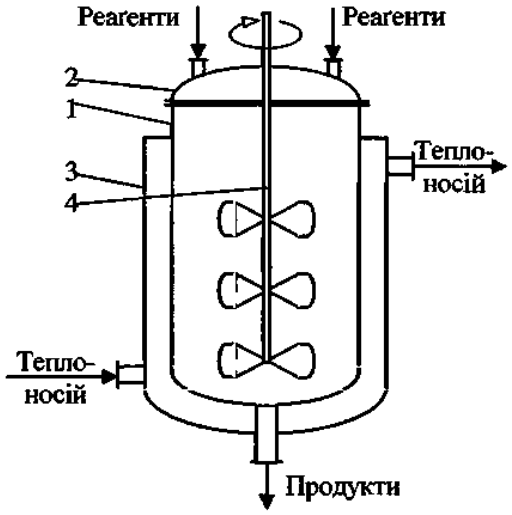


Рисунок 6.6 – Схема реактора перемішування:
1 – корпус; 2 – кришка; 3 – теплообмінна оболонка; 4 – мішалка

Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від його густини і в’язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше застосовують мішалки шнекового типу.

У реакторах з пневматичним перемішуванням воно здійснюється внаслідок барботування через шар рідини повітря або іншого газу (рис. 6.7), що подається через перфорований барботер.

Струменево-ежекторне перемішування здійснюється так: у внутрішню трубку ежектора меншого діаметра (дифузор) подають суміш реагентів, яка, виходячи з нього, створює потужний циркулюючий струмінь (рис. 6.8). Інтенсифікція процесу в цьому випадку досягається як внаслідок інтенсивного перемішування реагентів, так і їх циркуляції в реакційному об’ємі.

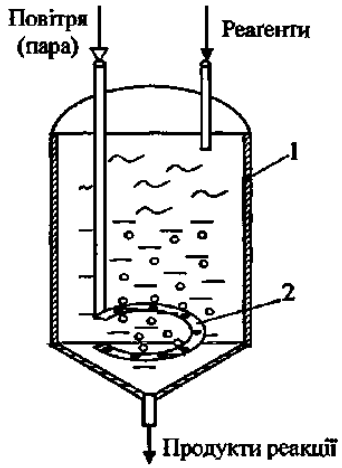


Рисунок 6.7 – Схема реактора з пневматичним перемішуванням:
1 – корпус; 2 – перфорований барботер

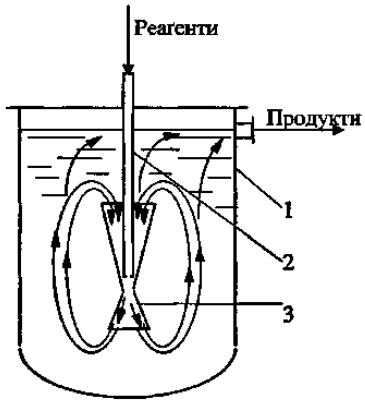


Рисунок 6.8 – Схема реактора із струмунево-ежекторним перемішуванням:
1 – корпус; 2 – центральна труба для введення реагентів; 3 – ежектор

Контрольні питання

1. Камерні і трубчасті реактори, їх особливості.
2. Реактори типу «труба в трубі».
3. Реактори з пневматичним перемішуванням.
4. Яким чином можна здійснити перемішування реагентів у хімічних реакторах.

7 ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

7.1 Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі газ – рідина

Для здійснення гетерогенних процесів у системі *Г-Р* використовують типове обладнання, в якому відбуваються не тільки хімічні, але й фізичні масообмінні (абсорбція й десорбція, випаровування, дистиляція та ректифікація, промивання газів тощо) та теплообмінні процеси.

Залежно від конструкції, режиму руху та методів організації контакту газової та рідкої фаз, тобто способів збільшення площі поверхні рідкої фази, розрізняють ***колонні, пінні та трубчасті*** реактори.

Колонні реактори поділяються на *плівкові* (насадкові, трубчасті та пластинчаті), *барботажні* (з ситоподібними або ковпачковими тарілками), *з розпилюванням рідини* (порожниста колона, циклонний скрубер, реактор з розпиленням рідини типу «труба Вентурі» тощо). За режимом руху фаз ці реактори можуть бути прямотечійними, протитечійними та із перехресним рухом фаз.

У колонних плівкових реакторах контакт фаз відбувається на поверхні насадки (рис. 7.1,а), якою рідина стікає тонкою плівкою. *Плівковий реактор* – це циліндрична колона, в нижній частині якої розміщена опорна тарілка (колосник). На ній насипом (навалом) або впорядкованими рядами вкладають насадку, що зрошується рідиною, яка подається зверху через спеціальні зрошувальні пристрої. За гідродинамічним режимом ці реактори наближаються до РІВ, працюють переважно у протитечійному режимі, за тепловим режимом роботи – адіабатичні.

Насадки повинні відповідати таким вимогам: мала насипна маса, велика питома площа поверхні, великий вільний об’єм, низький гідравлічний опір, добре змочування та рівномірність розподілу рідини, висока механічна міцність і корозійна стійкість у різних хімічних середовищах. Універсальних насадок, які відповідали б усім зазначеним вимогам, не існує, тому при їх виборі керуються конкретними умовами роботи реактора. У промисловості переважно використовують насадки різної форми, а саме: кільцеву (переважно кільця Рашига), сідла, хордову тощо.

Насадкові колони дуже широко використовують для абсорбційно-десорбційних процесів, зокрема у виробництві сульфатної, нітратної кислот, переробленні коксового газу, в процесах органічного синтезу тощо.

До плівкових колонних реакторів належать також *реактори з листовою насадкою і трубками* (рис. 7.1, б).

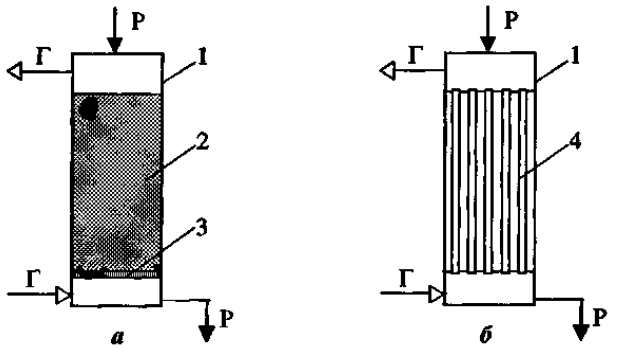


Рисунок 7.1 – Плівкові колонні реактори:
а – з насадкою; б – з трубами; 1 – корпус; 2 – насадка; 3 – грати; 4 – трубки

У цих реакторах розвиток поверхні контакту газової та рідкої фаз здійснюється розподілом рідини поверхнею пластин або труб (внутрішньою), яка тонкою плівкою стікає донизу протитечійно (рідше – прямотечійно) до руху газу. За гідродинамічним режимом ці апарати наближуються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні або (рідше) ізотермічні.

Колонні плівкові листові та трубчасті реактори в промисловості використовуються значно рідше ніж насадкові.

Переваги колонних плівкових реакторів конструктивно прості, надійні в роботі, легко керовані, мають стійкі режими роботи, невеликі енерговитрати за газом.

Недоліки колонних плівкових реакторів: порівняно невисока інтенсивність роботи, значні витрати енергії за рідиною, велика витрата металу на їх виготовлення, громіздкість, труднощі з відведенням теплоти.

Принцип роботи *барботажних*реакторів полягає в барботажі газу через шар рідини та диспергуванні бульбашок у цьому шарі. Поверхня масообміну в барботажних апаратах, де рідина є однорідним середовищем, а газ – дисперсною фазою, еквівалентна сумарній поверхні бульбашок газу. Залежно від способу створення міжфазної поверхні (поверхні масообміну) барботажні реактори поділяються на *апарати із суцільним барботажним шаром, тарілчастого типу, з плаваючою рухомою насадкою та з механічним перемішуванням рідини.*

Реактори із суцільним барботажним шаром (рис. 7.2, а) – це порожнисті циліндричні апарати, у нижній частині яких знаходиться перфорована тарілка (грати), що служить для розподілу потоку газу на окремі струмені чи бульбашки. На тарілці знаходиться шар рідини, через який барботує газ – при цьому утворюється суцільний барботажний шар.

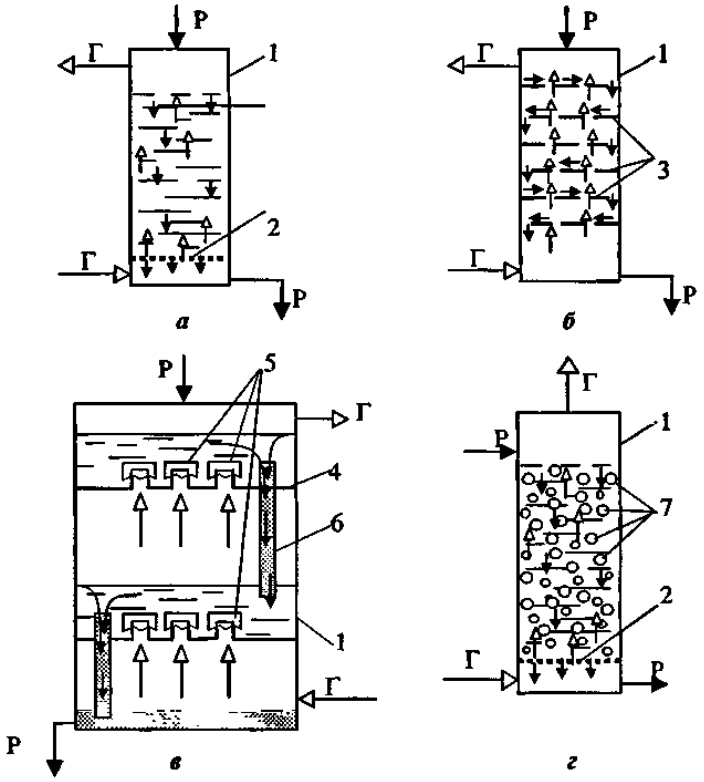


Рисунок 7.2 – Барботажні реактори:
а – із суцільним барботажним шаром; б – тарілковий із ситоподібними тарілками; в – тарілковий із ковпачковими тарілками; г – із плаваючою насадкою; 1 – корпус; 2 – грати (перфорована тарілка); 3 – ситоподібні тарілки; 4 – тарілка; 5 – ковпачки; 6 – переливний пристрій; 7 – плаваюча насадка

Недоліком таких реакторів є порівняно невисока швидкість руху газу (0,3…0,4 м/с) і наявність поздовжнього перемішування рідини, що зменшує інтенсивність масопередачі.

Значно вищі інтенсивність роботи та селективність процесу мають *тарілчасті апарати* (рис.7.2, б, в). За допомогою тарілок досягається збільшення площі контакту газової та рідкої фаз. Залежно від конструкції тарілок і швидкості проходження газу через шар рідини розрізняють три гідродинамічні режими роботи барботажних апаратів: бульбашковий, пінний і струменевий (цівковий). Кожен із цих режимів відрізняється структурою барботажного шару, від якої залежить поверхня масопередачі, гідравлічний опір шару та масообмінні характеристики апарата.

За способом організації відносного руху газу і рідини розрізняють тарілки з перехресним (ковпачкові, ситоподібні, клапанні, з S – подібними елементами і ковпачково-ситоподібні тарілки), прямотечійним (тарілки струминні, лускуваті, пластинчаті та з відбійними елементами) і протитечійним (провальні тарілки) рухом фаз.

У нижній частині *реактора з плаваючою (рухомою) насадкою* (рис. 7.2, г) встановлено перфоровану тарілку з розміщеною на ній насадкою, яка внаслідок

висхідного руху потоку розчину набуває плавучості. Як насадку використовують порожнисті або суцільні кулі, а також укорочені кільця Рашіга, напівкільця, ребристу насадку, кубики, піраміди, диски, воланчики, напівсфери тощо. Насадку виготовляють із полімерних матеріалів, гуми, легких металів і сплавів. Найефективнішою є кульова насадка з полімерних матеріалів, що легко переходить у завислий стан. Зазвичай у таких апаратах над шаром насадки встановлюють грати для запобігання винесення насадки.

Перевагою апаратів цього типу є висока інтенсивність за помірного гідравлічного опору.

Барботажні реактори з механічним перемішуванням рідини конструктивно є аналогічними до реакторів для здійснення гомогенних рідкофазових процесів.

Серед недоліків цих реакторів слід зазначити підвищене бризковинесення і стирання насадки.

Принцип роботи ***реакторів з розпилюванням рідкої фази*** полягає у диспергуванні рідини в потоці газу. У цьому випадку суцільною фазою є газовий потік, а дисперсною – рідина. Поверхня масообміну дорівнює сумарній поверхні крапель, що утворюються внаслідок розбрискування рідини.

За способом створення міжфазної поверхні реактори з розпиленням поділяють на форсункові, швидкісні прямотечійні та механічні.

У реакторах з форсунковими розпилювачами міжфазна поверхня формується внаслідок розпилення рідини в реакційному об'ємі форсунками (рис. 7.3).

Установлення форсунок у реакторі і напрям факелу розпилювання може бути найрізноманітнішим: рух фаз може бути перехресним, прямо – або протитечійним з радіальним, тангенціальним або осьовим введенням газу в апарат. Гідродинамічний режим роботи таких апаратів наближається до РІВ за газом і РІЗ за рідиною, тепловий режим – переважно адіабатичний.

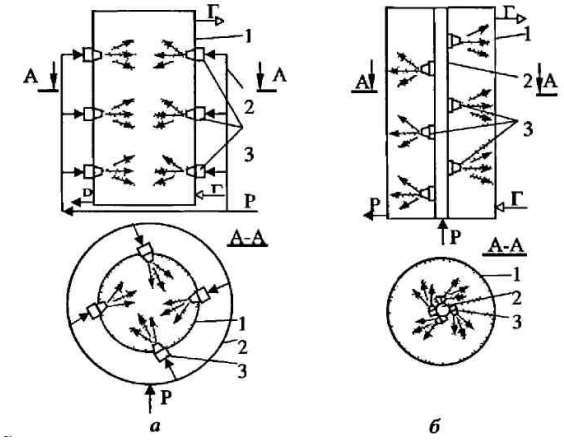


Рисунок 7.3 – Реактори з розпиленням рідини із різним розташуванням форсунок:
а – на внутрішній поверхні корпусу; в – на центральному колекторі;
1 – корпус; 2 – колектор; 3 – форсунки

7.2 Промислові реактори для системи газ – тверда речовина

Типовими технологічними процесами за участю газоподібних і твердих реагентів (система Г-Т) є адсорбція газів твердими сорбентами і десорбція, сублімація і конденсація парів твердих речовин, піроліз твердого палива, різні види випалювання твердих матеріалів тощо. Найхарактернішими для системи Г-Т є різні види процесів твердих матеріалів.

Під час випалювання твердих матеріалів можуть відбуватись найрізноманітніші процеси, наприклад, сублімація, піроліз, окиснення, відновлення, термічна дисоціація, кальцинація тощо. Процеси можуть відбуватись у твердій фазі, на поверхні розділу твердої і газової фаз або, навіть, у газовій фазі. Під час випалювання деколи відбувається плавлення (топлення) твердого матеріалу, внаслідок чого з'являється рідка фаза, яка також може взаємодіяти з іншими компонентами гетерогенної системи.

Газова фаза, що утворюється в процесах піролізу і випалювання твердих матеріалів, служить не тільки реагентом, але теплоносієм (під час півкоксування, кальцинації тощо) або, навпаки, охолоджувальним агентом – для охолодження продуктів випалювання (випалювання сульфідів металів у виробництві сульфатної кислоти, кольоровій металургії, у разі газифікації палива, у виробництві у виробництві матеріалів тощо).

Переважна більшість некаталітичних процесів у системі Г-Т відбувається за високих температур, тому відповідні хімічні реактори мають загальну назву – печі.

Теплота в печі підводиться внаслідок: 1) згорання палива; 2) перебігу екзотермічних реакцій; 3) перетворення електричної енергії в теплову. Особливістю промислових печей є суміщення в одному агрегаті і хімічного реактора (здійснення основного виробничого процесу), і енергетичного пристрою (виділення і використання теплоти). Тому до сучасних промислових печей висуваються такі вимого: 1) висока продуктивність; 2) забезпечення якомога інтенсивнішої теплопередачі від джерела енергії до матеріалу, виробу, або реакційної суміші; 3) якомога вищий коефіцієнт використання теплоти; 4) максимальний вихід продукту з високою якістю; 5) простота, механічна міцність і термічна стійкість конструкції; 6) стабільність технологічного режиму; 7) механізація та автоматизація роботи печі.

Промислові печі класифікують за такими ознаками: *джерелом теплової енергії; способом нагрівання; технологічним призначенням; способом завантаження* тощо.

За джерелом теплової енергії розрізняють: 1) паливні печі, в яких теплота виділяється внаслідок згорання палива; 2) електричні печі, в яких електрична

енергія перетворюється в теплову; 3) печі, в яких необхідна температура досягається внаслідок теплоти екзотермічної реакції, що відбувається в апараті.

За способом нагрівання розрізняють: 1) печі прямого нагрівання; 2) печі непрямого нагрівання, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається через стінку (наприклад, печі півкоксування і коксування із зовнішнім обігрівом, реторні, тигельні, муфельні та трубчасті печі).

Печі прямого нагрівання, у свою чергу, поділяють на: а) печі, в яких джерело теплової енергії безпосередньо контактує з матеріалом (цементні печі, печі кальцинації у виробництві глинозему, електродугові печі); б) печі, в яких теплова енергія виділяється безпосередньо в матеріалі, що нагрівається (наприклад, шахтні печі, в яких випалюється шихта з паливом, при випалюванні колчедану, термоокиснювальному піролізі метану); в) печі, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, гарячим повітрям або топковими газами; г) печі, в яких основна частина теплової енергії надходить внаслідок випромінювання розжареними твердими тілам (тунельні печі, печі відбиття).

За технологічним призначенням розрізняють печі для виділення вологи з твердих матеріалів, які називають сушарками; печі нагрівання – апарати для нагрівання матеріалу без зміни їх агрегатного стану (термічне оброблення металів, відпалювання скла); плавильні печі для розтоплення матеріалу (електропечі, вагранки); випалювальні печі для випалювання мінеральної сировини і виробів із неї (випалювання колчедану, вапняку, кераміки); печі піролізу для термічного перероблення палива без доступу повітря тощо.

Печі, призначені для здійснення хіміко-технологічних процесів, класифікують за конструктивними особливостями і перемішування реагентів на: ***шахтні, поличкові, з розпиленням твердого матеріалу, печі киплячого шару.***

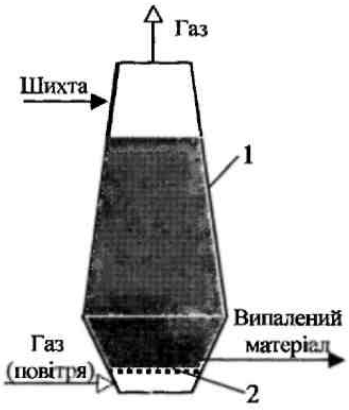


Рисунок 7.4 – Шахна піч: 1 – корпус; 2 – колосник

Шахтні печі – це паливні печі прямого нагрівання. Виділення теплоти відбувається в самому матеріалі, що нагрівається, внаслідок окиснення твердого палива (коксу), яке входить до складу шихти – суміші твердої сировини та палива. Робочий простір шахтних печей витягнутий вздовж вертикальної осі і утворює реакційний об'єм круглого або прямокутного перерізу (рис. 7.4).

Шахта заповнена шихтою, яка утворює високий фільтрувальний шар. Твердий матеріал повільно рухається вниз протитечією до газів, що реагують з твердим матеріалом на поверхні і в його порах. Обидві фази рухаються в режимі, до ідеального витіснення. Шахтні печі дуже розповсюджені в промисловості і використовуються для виплавлення чавуну, випалювання вапняку і сульфідних руд, газифікації твердого палива, півкоксування вугілля та торфу тощо. Працюють шахтні печі в політермічному режимі. Вони мають великі розміри і велику продуктивність, порівняно прості конструктивно і легкі в обслуговуванні. Працюють безперервно, повністю механізовані і значною мірою автоматизовані. Інтенсифікація тепло – і масообміну в шахтних печах досягають використанням протитечії реагентів (матеріалу, що обпалюють, і газів), високою швидкістю дуття (подачі газового потоку), збагаченням дуття киснем. Для інтенсифікації процесу твердо фазову сировину попередньо збагачують або використовують пористий твердий матеріал.

Механічні поличкові печі належать до печей прямого нагрівання, теплота виділяється внаслідок екзотермічних реакцій або підводиться з гарячим повітрям чи топковими газами. У цих печах перемішування реагентів, розвиток і оновлення реакційної поверхні подрібненого твердого матеріалу здійснюється механічними мішалками, які переміщують і перекидають твердий матеріал на полицях печі (рис. 7.5).

Тверда подрібнена сировина через пристрій для завантаження подається на верхню полицю. Внаслідок обертання механічної мішалки, яка складається із вала (3), до якого прикріплено скребки (4) із зубцями (5), твердий матеріал переміщається полицею. Зубці орієнтовано так, що на верхній (першій) і всіх непарних за рахунком полицях сировина переміщується від периферії до центра, де розміщені пересипні отвори. Через них сировина пересипається на полиці, розташовані нижче – парні за рахунком. На цих полицях сировина переміщується, навпаки, від центра до периферії, де також облаштовано пересипні отвори. На кожній із полиць сировина переміщується за траєкторією, яка відповідає плоскій спіралі. Отже, час перебування сировини та площа поверхні контакту фаз, навіть на одній полиці, є значним, що загалом забезпечує високий ступінь випалювання (перетворення) твердофазового матеріалу.

Механічні поличкові печі працюють за принципом протитечії, за газовою фазою вони наближаються до РІВ, за тепловим режимом – полі термічні.

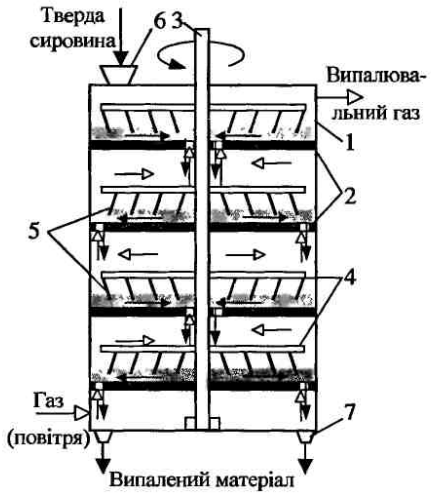


Рисунок 7.5 – Механічна поличкова піч:
1 – корпус; 2 – полиця; 3 – вал; 4 – скребки; 5 – зубці;
6 – пристрій для завантаження сировини; 7 – пристрій для вивантаження прожаренного матеріалу

Механічні поличкові печі використовують для випалювання колчедану та інших сульфідних руд у кольоровій металургії, одержання магнію оксиду із магнію гідроксиду і карбонату, прожарювання фосфатів з одержанням натрію триполіфосфату тощо. Ці печі є складними за конструкцією порівняно з іншими печами і мають низьку інтенсивність, хоча вони характеризуються усталеністю технологічного режиму і надійністю в роботі.

Печі пилеподібного випалювання (ППВ) (рис. 7.6) належать до печей прямого нагрівання, в яких використовується теплота екзотермічних реакцій.

У цих печах тонкоподрібнений матеріал, що випалюється, розпилюється форсунками в реакційному об’ємі. Площа поверхні взаємодіє твердого матеріалу з газом набагато більша, ніж у печах інших типів. ППВ – це стальний циліндричний апарат, футерований шамотною (вогнетривкою) цеглою з форсунками (соплом) для розпилення матеріалу, штуцерами для введення і виведення газу (повітря) і твердого залишку. Сухий подрібнений матеріал з первинним повітрям вдувається через форсунку всередину розжареної печі. Під напором струменя повітря пилеподібний матеріал підіймається у верхню частину печі, попередньо змішуючись із вторинним повітрям, яке вдувається в піч для повнішого випалювання твердофазової сировини. Процес триває всього декілька секунд. Внаслідок значної екзотермічності процесів, що відбуваються у зоні випалювання, частинки твердого матеріалу сплавляються. Для того, щоб уникнути налипання розплавленого матеріалу на кришці печі розташовано екранні охолоджувальна труби, через які протікає вода. Випалений матеріал падає донизу і виводиться з печі через нижній штуцер.

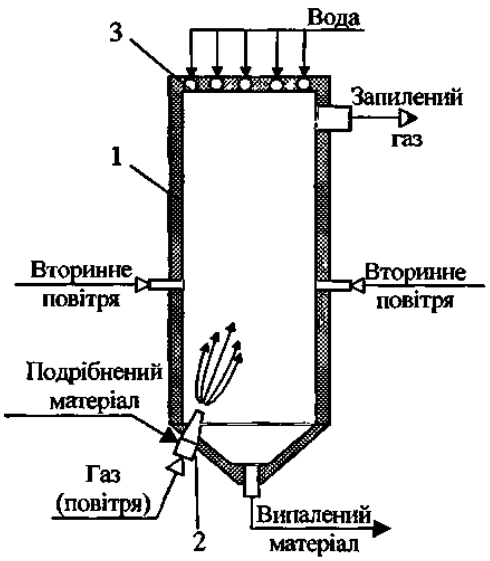


Рисунок 7.6 – Піч пиле подібного випалювання:
1 – корпус; 2 – форсунки; 3 – екрануючі охолоджувальні труби

За характером перемішування ППВ наближується до РІЗ за обидвома фазами, перемішування реагентів здійснюється прямотечійно, температурний режим – ізотермічний. Такі печі використовують, наприклад, для випалювання сульфідів металів.

Печі пилеподібного випалювання прості за конструкцією, але характеризуються високим пилевинесенням і нестійкою роботою, а твердий матеріал, який подається у піч, повинен бути сухим, тонкоподрібненим і монодисперсним.

У печах киплячого шару (КШ) (рис. 7.7) частинки подрібненого матеріалу безперервно подаються на колосник, під який вдувається повітря або топкові гази з швидкістю, яка дає змогу утворити псевдо зріджений шар.

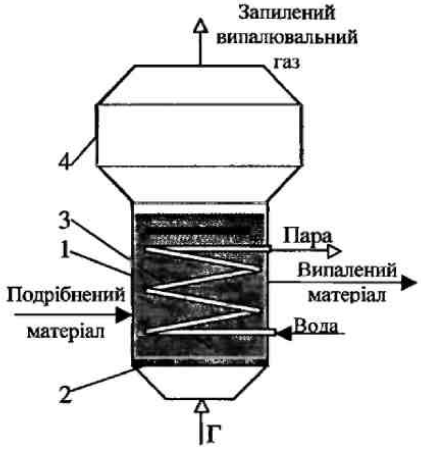


Рисунок 7.7 – Піч киплячого шару:
1 – корпус; 2 – колосник; 3 – теплообмінник; 4 – сепараційний простір

У печах КШ поверхня твердих частинок еквівалентна поверхні контакту фаз) повністю омивається газом, тобто максимально бере участь у процесі. Велика турбулентність двофазового середовища і мінімальний дифузійний опір підвищує коефіцієнти тепло – і масо передачі в реакційній системі. Завдяки перехресному рухові реагентів в таких печах забезпечується висока рушійна сила процесу, внаслідок чого швидкість перебігу процесу є максимальною. Час контактування в печах КШ дорівнює декілька секунд, тоді як у механічних печах він вимірюється годинами. Печі КШ інтенсивніші від механічних поличкових в 10 разів і в 1,5…2 рази – від ППВ.

Піч КШ працює у режимі РІЗ як ізотермічний реактор – для цього в зоні киплячого шару розміщують змійовики з охолоджувальною водою або парові труби котла – утилізатора. З метою інтенсифікації роботи розроблено конструкції печей, які комбінуються з циклонами. У таких печах швидкість газу вища від швидкості винесення частинок, але винесені частинки вловлюються в циклоні і повертаються в шар. Ці печі мають найвищу інтенсивність роботи.

Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного гару (до 200 г/м^3).

Печі КШ широко використовують у промисловості, зокрема, для випалювання колчедану, сульфід руд кольорових металів, вапняку, спалювання і газифікації твердого палива, розкладу мірабіліту Na_2SO_4*10 H_2O тощо.

Контрольні питання

1. Дайте характеристику реакторам для здійснення гетерогенних процесів у системі газ – рідина.
2. Особливості промислових реакторів для системи газ – тверда речовина.
3. Печі, їх види.

ТЕМА 8 СИРОВИННА БАЗА ВИРОБНИЦТВА

Класифікація і характеристики сировини. Принципи збагачення та розділення сировини. Збагачення та розділення твердофазної сировини. Методи розділення рідкофазової сировини та розділення рідин. Розділення газофазових сумішей.

8.1 Класифікація і характеристики сировини

Незважаючи на величезну різноманітність видів сировини. її можна розділити за певними ознаками: *находженням, запасами, хімічнім складам, агрегатним станам, генезисом.*

За походженням сировину поділяють на *мінеральну, рослинну* і *тваринну, повітря* та *воду.* Коротко охарактеризуємо кожен із видів сировини.

Мінеральна сировина – це корисні копалини, які видобувають із земних надр. У свою чергу мінеральна сировина поділяється на *рудну, нерудну, горючу.*

Рудна мінеральна сировина – це гірські породи, з яких економічно вигідно одержувати метали та деякі неметали у технічно чистому вигляді Металовмісна мінеральна сировина складається Ї природних мінералів (переважно це оксиди та сульфіди металів або самородні чисті та супутньої (пустої) породи. До складу деяких руд входять сполуки декількох металів. Такі руди називають поліметалічними, наприклад: мідно-нікелеві, свинцево-цинкові, свинцево-молібденові, вольфрам-молібденові тощо. До рудної мінеральної сировини належать також деякі такі її види, які як головний компонент містять неметал. Наприклад, сірчана руда, що складається з вільної сірки та пустої породи.

Нерудна мінеральна сировина – це гірські породи, які використовуються для виробництва хімічних будівельних та інших неметалевих матеріалів. Вона є дуже різноманітною за хімічним складом і може застосовуватись як у первісному вигляді (силікати (пісок, глини), азбест, слюда тощо), або зазнавати хімічних перетворень з одержанням відповідних продуктів (з фосфоритів) – одержують фосфатну кислоту, з алюмосилікатів – алюміній та карбонатів – вапно).

Мінеральна горюча сировина (викопна) – буре та кам'яне вугілля, сланці, нафта, природний газ, утворена переважно органічними речовинами й використовується як джерело енергії (як енергетичне або технологічне паливо) або сировина у хімічній промисловості (переважно в органічному синтезі та металургії).

Рослинна і тваринна сировина поділяється на харчову і технічну. До харчової належать продукти сільського господарства – пшениця, соняшник. картопля, цукровий буряк, масла, жири, молоко, з яких отримують маргарин, крохмаль, цукор тощо). З технічної сировини отримують продукти побутового та технічного призначення: з деревний – папір, целюлозу, спирти: бавовника – целюлозу вибухові речовини: рослинних олій та тваринних жирів – мила, лакофарбові матеріали, з кукурудзи, соняшникової, рисової та бавовникової лузки – кормовий білок, фурфурол, ксиліт, сорбенти; з крові – високоефективні сорбенти: з китового жиру (умбри) – парфюмерію.

Повітря та вода с найдешевшими. найпоширенішими та найпоширенішими видами сировини та реагентів. Повітря t потужним джерелом азоту. кисню. аргону. Практично без попередньої підготовки воно використовується у паливній енергетиці, у виробництві нітратної та сульфатної кислот. Вода як сировина та розчинник застосовується у виробництві мінеральних та органічних кислот, гідрометалургії та у багатьох інших технологічних процесах.

За запасами сировину поділяють на:

– *невідтворювану* (руди, мінерали, горючі копалини, утворення яких у природних умовах є дуже тривалим геохімічним процесом, причому швидкість їх утворення є на багато порядків меншою, ніж видобуток і використання);

– *відтворювану* (вода, повітря, рослинна і тваринна сировина).

За агрегатним станом сировину поділяють на:

– *тверду* (мінеральні руди, карбонати, вугілля, сланці);

– *рідку* (нафта, вода, розсоли);

– *газоподібну* (повітря, природний газ).

За хімічним складом сировину класифікують так:

– *неорганічне* (руди, мінерали, повітря, вода);

– *органічна* (нафта, вугілля, природний і технологічний гази).

Крім того, сировину можна класифікувати за генезисом (утворенням) на:

– *первинну* (природну), яка утворюється унаслідок природних процесів, у тому числі біохімічних (мінеральна, рослинна та тваринна, горючі копалини, вода, повітря);

– *штучну,* яку одержують обробленням первинної (природної) сировини. Наприклад, гас як сировина для синтезу вінілхлориду є продуктом перероблення нафти як первинної сировини;

– *вторинну,* вона утворюється як відходи в процесах перероблення первинної (природної) та штучної сировини у цільові продукти, або є у вигляді продуктів споживання та засобів виробництва, які втратили споживчу вартість чи функціональне призначення. До них належать відходи побутові (використані речі з полімерних матеріалів, макулатура) та промислові (металева стружка), а також технічно застарілі чи невідновлювані станки, прилади, транспортні засоби тощо.

Додаткові компоненти та домішки можуть бути інертними (нейтральними) або активними (реакційно здатними). Інертні домішки зменшують концентрацію цінного компонента, зменшують швидкість фізико-хімічних процесів, але в хімічних процесах участі не беруть, тобто побічні продукти у цьому випадку не утворюються. Наприклад, у повітрі, кисень якого служить реагентом для окиснення SO_2 до SOз у виробництві сульфатної кислоти, азот, аргон, вуглекислий газ с інертними компонентами, які на хімізм процесу не впливають.

Активні компоненти різко погіршують якість сировини та перебіг технологічного процесу її перероблення у продукт через те. що відбуваються побічні (небажані) реакції. Інколи вони навіть унеможливлюють використання сировини без и попереднього підготовлення або очищення: природний газ, який

містить сірководень, не можна використовувати як паливо в побуті, бо утворюється $S0_2$, що забруднює довкілля: сірковмісні сполуки як компоненти нафти призводять до інтенсивної корозії обладнання та отруєння каталізаторів у процесах її перероблення.

8.2 Принципи збагачення та розділення сировини

Розділення чи збагачення сировини здійснюють найрізноманітніші методи й процеси, які базуються на різних властивостях компонентів сировини Залежно від суті процесів, на яких ґрунтуються методи збагачення й розділення. їх можна поділити на чотири групи: *фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біохімічні,*

У методах *пертої групи* розділення відбувається лише внаслідок перебігу фізичних процесів під дією фізичних чинників, які не призводять до хімічних перетворень. Методи цієї групи базуються на різниш фізичних показників або властивостей (характеристиках) окремих компонентів сировини (густини. твердості, магнітної сприйнятливості електропровідності тощо).

Фізико-хімічні методи полягають у розділенні суміші на компоненти. внаслідок зміни її хімічного складу, яка відбувається під впливом фізичних факторів (температури, електромагнітних випромінювань тощо).

Хімічні методи базуються на зміні хімічного складу суміші внаслідок хімічних перетворень під дією спеціально введених у систему реагентів, їх поділяють на необоротні та оборотні.

Біохімічні методи ґрунтуються на застосуванні в технологіях збагачення мікроорганізмів, які використовують цінний компонент або, рідше, домішки як поживну речовину

До **фізичних** *методів збагачення та розділення твердих матеріалів належать такі:* **розсіювання, гравітаційний, електромагнітна сепарація., електростатична сепарація, флотація, безреагентне вилуговування.**

Розсіювання ґрунтується на різній міцності (твердості) компонентів сировини. Під час подрібнення менш міцні (крихкі) мінерали руйнуються до

У промисловості найпоширенішими с методи мокрого розділення.

Розрізняють декілька видів магнітного збагачення, серед яких найчастіше застосовують метод сепарації з потоку подрібненої сировини та сепарації кускових матеріалів.

Гравітаційний метод ґрунтується на різній швидкості осідання (падіння) твердих частинок залежно від їх розмірів та густини під дією сили земного тяжіння (гравітації). Якщо частники мають однаковий середній розмір, то швидше осідатимуть важчі - із більшою густиною, якщо різний розмір, то їх осідання відбуватиметься у міру зменшення маси.

Розрізняють сухе і мокре гравітаційне розділення. Вони відрізняються середовищем, у якому його здійснюють: сухе – у потоці газу (переважно, повітря), а мокре – у рідині (переважно у воді).

У промисловості найпоширенішими с методи мокрого розділення.

Електромагнітний (магнітний) метод базується на різній магнітній проникності матеріалів, тобто різній здатності компонентів сировини до

намагнічування. Застосовується цей метод для відділення магнітно-сприйнятливих частинок від немагнітних.

Суть процесу магнітної сепарації полягає у розділенні мінеральних частинок під дією магнітної сили, величина якої повинна переважати конкуруючі сили, наприклад, тяжіння, інерції.

Магнітне збагачення здійснюють у сепараторах характерною особливістю яких є наявність у робочій ІОНІ магнітного поля. Магнітне поле створюється електромагнами, значно рідше – постійними магнітами. Розділення сировини у полі дії електромагнітного поля здійснюється притягуванням мінеральних частинок з підвищеною магнітною сприйнятливістю (інколи навпаки – відштовхуванням магнітожорстких), тоді як на немагнітні частинки це поле не діє.

Розрізняють декілька видів магнітного збагачення, серед яких найчастіше застосовують метод сепарації з потоку подрібненої сировини та сепарації кускових матеріалів.

Магнітну сепарацію застосовують для збагачення магнетитових руд. магнетитових кварцитів, титано-магнетитових і титано-цирконієвих руд вольфрамових концентратів, станум-вольфрамових шламів. Методи цієї групи використовують також для збагачення сировини у виробництві оптичного скла вилученні феромагнітних частинок у цементній та азбестоцементній промисловості, під час перероблення вторинної полімерної сировини.

Електростатична сепарація ґрунтується на різній електропровідності L відповідно, магнітній сприйнятливості компонентів сировини. При переміщенні подрібненої сировини біля поляризованої поверхні різні компоненти електризуються по різному. Відповідно до цього траєкторії руху частинок біля площини поляризації є різними. Поляризація створюється прикладанням до поверхонь високовольтного електричного струму. Частинки з високою провідністю не електризуються і зберігають напрям руху. Унаслідок зазначених процесів відбувається роздоєння сировини на фракції.

Флотаційний метод збагачення (флотація від англ. flotation – плавання) ґрунтується на різній змочуваності компонентів твердофазової сировини рідинами – найчастіше водою.

Якщо частинка змочується рідиною, то крайовий кут змочування – гострий (0<90°). а вона називається гідрофільною; якщо ж не змочується, то кут є тупим (0>90°). частинка гідрофобна Сили поверхневого натягу рідини, у якій здійснюється флотація, намагаються вирівняти рівень рідини (бо Викривлення її поверхні зумовлює надлишок енергії у системі, що є термодинамічно не вигідним). Відтак гідрофільні частинки будуть виштовхуватись на поверхню рідини. а гідрофільні – затримуватись в об’ємі рідини, а надалі осідати.

Гідрофобні частинки мають погану адгезію до води, внаслідок чого мають змогу прилипати до бульбашок повітря . Утворений агломерат тверда частинка - бульбашка має значно меншу густину, ніж густина рідини, а тим паче твердої частинки, тому він буде швидко підійматись угору.

Саме ця обставина зумовила застосування у флотаційному збагаченні інтенсивного барботажу повітря через пульпу. Підіймаючись угору, бульбашки повітря прилипають до гідрофобних частинок Чим більша гідрофобність

частинок і, відповідно, крановий кут змочування, тим більшій периметр прилипання бульбашки повітря до частинки і тим більша ймовірність її спливання. Частинки, що спливли разом з бульбашками повітря, утворюють на поверхні рідини піну. Оскільки вона є збагаченою корисним компонентом, то її називають *флотоконцентратом,* який збирають і відводять для подальшого перероблення.

Ефективність флотації значно зростає, якщо у пульпу вводити спеціальні реагенти які, незважаючи на призначення мають спільну назву *флотореагенти,*

Так, для збільшення стійкості та стабільності піни у пульпу додають *речовини-піноутворювачі,* які знижують поверхневий натяг води і утворюють адсорбційні плівки на поверхні бульбашок. Збільшення гідрофільності твердих частинок досягається застосуванням *колекторів (збирачів)* – речовин, що селективно сорбуються на поверхні частинок, утворюючи гідрофобний шар (плівку). Тому такі частинки краще прилипають до бульбашок повітря й легше спливають.

Ефективність флотаційного збагачення зростає також, якщо не тільки додатково гідрофобізувати одні частинки, але й забезпечувати ще краще змочування інших – гідрофільних частинок. Для цього у пульпу вводять речовини, які називають *пригнічувачами* (депресорами).

Для збільшення ступеня вилучення цінного компонента із сировини часто застосовують такни технологічний захід , як повторну флотацію *(перефлотацію)* твердої фази, яка збирається на дні апарата – так званих хвостів флотації.

Оптимальні умови флотації створюються також регулюванням величини pH водної пульпи, у яку вводять *речовтш-регулятори* (вапно, кальцинована сода, сульфатна кислота).

Якщо під час розмелювання сировини утворюються надто дрібні частинки, то вони погано флотуються. Тому в таких випадках застосовують *коагулянти* і *флокулянти,* які призводять до збільшення розмірів частинок твердої фази.

Для ефективної флотації найважливішим процесом є насичення пульпи бульбашками повітря. Для цього застосовують такі методи: флотацію з виділенням повітря з розчину при створенні розрідження (здійснюють у вакуумних, напірних та аерліфтних установках: флотацію з механічним диспергуванням повітря (імпелерні. безнапірні та пневматичні установки), флотацію з диспергуванням повітря через пористі матеріали, елекрофлотацію.

Безреагентне вилуговування ґрунтується на різній фізичній розчинності компонентів твердофазової сировини у воді або органічних розчинниках. У цьому методі подрібнена сировина подається при перемішуванні у воду Спочатку розчиняється компонент з найбільшою розчинністю. Отриманий розчин, що містить лише один компонент вихідної сировини, відфільтровують й подають на подальше перероблення. Потім розчиняють наступний компонент, який має розчинність, меншу[7] від першого, але більшу, ніж решта компонентів сировини. Так послідовно розчиняють усі компоненти сировини. Безреагентне вилуговування застосовують для розділення суміші добре розчинних у воді речовин, наприклад, полімінеральних руд, або вилучення добре розчинної

речовини із важкорозчинної пустої породи (вилуговування сірки із руди нафтовими фракціями).

8.3 Збагачення та розділення твердофазної сировини

Хімічні методи. Ве агенти, які використовують у цій групі методів, можуть перебувати у різних агрегатних станах: твердому, рідкому; газоподібному. Відповідні технологічні процеси здійснюють за певних температур у дуже широкому діапазоні: від температури довкілля до 1 000 °С і більше.

Високотемпературне збагачення (розділення) із застосуванням твердих або газоподібних реагентів належить до пірометалургійних процесів Вони поділяються на *випалювання* і *плавлення. Випалювання* відбуваються за температур нижчих, а *плавлення* – вищих від температур плавлення цінних компонентів сировини. Ці процеси часто реалізують як суто хіміко-технологічні процеси.

Залежно від характеру хімічних реакцій, що відбуваються у пірометалургійних процесах, останні поділяють на окисні (відбувається окиснення металу як основного компонента сировини), відновні хлорувальні, сульфатувальні тощо. В окисних процесах окисником зазвичай є кисень. У відновних процесах застосовують вуглець (у вигляді коксу, вугілля), інколи - водень. Твердофазний відновник під час процесу частково окиснюється і відновником уже служить не тверда речовина, а газоподібний продукт його окиснення.

Наприклад, при виплавлені заліза вуглець окислюється до CO_2, а той надалі реагує з вуглецем з утворенням вуглецю (II) оксиду. Саме останній відіграє роль відновника під час відновлення заліза з його оксиду:

$$Fe_30_4 + 4CO = 3Fe + 4C0_2$$

Деякі метали виділяють із концентратів реакційним плавленням, яке полягає, у взаємодії, наприклад, оксидної та відновної форм одного металу. Наприклад, при горновому виплавлені свинцю із сульфідного концентрату спочатку через нього за температури 800 °С пропускають кисень, унаслідок чого PbS частково окислюється до PbO і $PbSO_4$, які взаємодіють з непрореагованим PbS:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2.$$
$$PbSO_4 + Pb = 2Pb + 2SO_2.$$

Утворений метал і пуста порода розшаровуються.

Збагачення, а точніше розділення, твердофазової сировини здійснюють також, застосовуючи водні розчини речовин різних класів, які здатні селективно реагувати лише із певним компонентом сировини з утворенням водорозчинних сполук. Такі процеси належать до гідрометалургійних. їх називають *вилуговуванням* (реагентним вилуговуванням). За походженням субстанцій, які використовуються для вилучення цінного компонента и сировини,

вилуговування поділяється на реаґентне і бактеріальне, а за умовами здійснення процесу на низькотемпературне, за підвищених температур (до температури кипіння рідини за атмосферного тиску), автоклав не (за підвищених температур і тисків).

Як реагенти-вилуговувачі застосовують переважно неорганічні сполуки: солі: наприклад, для вилучення золота и руд калію ціанід:

$$2Au_{(т)} + 4KCN + H_20 + O_2 = 2K[Au(CN)2](р) + 2KOH + H_2O_2$$

або для вилуговування вольфраму розчином кальцинованої соди:

$$CaW0_{4(\tau)} + Na_2CO_3 = Na_2WO_{4р)} + CaCO_3;$$

луги: наприклад, перероблення бокситових руд з одержанням глинозему ($A1_2\ O_3$) ґрунтується на розчиненні алюмінієвмісного компонента розчином їдкого натру за підвищених температур:

$$A1(OH)_{3\ \tau)} + NaOH = NaAl(OH)_{\ 4р)}:$$

кислоти; для вилугування заліза із залізних руд:

$$Fe_203_{(\tau)} + 3H_2S0_4 = Fe_2(S0_4)_{3(р)} + 3H_2O,$$

Ртуть: за її присутності відбувається так зване амальгамне вилуговуванню яке полягає у тому, що метал як компонент руди розчиняється у ртуті після її змішування із розмеленою сировиною з утворенням амальгам.

Бактеріальне вилуговування відбувається за двома різними механізмами. Перший полягає у прискоренні хімічних процесів перетворення цінного компонента сировини, наприклад, окиснення нерозчинних сульфідів металів до водорозчинних сульфатів:

$$2FeS_{2(\tau)} + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_{\ 4(р)} + 2H_2\ SO_4.$$

За другим механізмом бактерії використовують метал як поживну речовину накопичуючи їх у біомасі. На цьому механізмі базується, наприклад,. новин метод вилучення золота із руд.

Термічне збагачення ґрунтується на різниці температур фазових переходів (плавлення або сублімації) компонентів сировини. їх також можна віднести до хімічних методів, бо внаслідок зміни агрегатного стану змінюються структури та властивості речовини. Типовим прикладом розділення твердофазової сировини означеним методом є одержання сірки із сірчаної руди. У разі її нагрівання до температури 120... 125 °С сірка плавиться, а інші компоненти руди (вапняки, кальцити) залишаються у твердому стані й спливають на поверхню розплаву – відбувається розділення сировини на компоненти. Термічний метод застосовують і для виділення цинку із складної твердофазової суміші: за температури понад 900 °С він сублімується, а потім цинкову пару конденсують (процес вельцювання).

Фізико-хімічне збагачення: типовим прикладом є термічне збагачення вугілля за вмістом вуглецю та видалення домішок, зокрема, сполук азоту та сірки, яке відбувається у разі нагрівання кам’яного вугілля без доступу повітря.

8.4 Методи збагачення рідкофазової сировини та розділення рідни

До фізичних методів збагачення рідкої сировини або розділення рідин належать такі:

- термічний;
- термічно-вакуумний;
- кріогенний;
- адсорбційний;
- донасичення;
- мембранний.

Термічні методи базуються на різниці температур кипіння інградієнтів рідкофазової суміші. До цієї групи методів належить випаровування, дистиляція. ректифікація. Розділення рідин зазначеними методами супроводжується зміною агрегатного стану хоча б однієї речовини Якщо концентрують розчин нелетких або малолетких речовин видаленням леткого компонента під час його кипіння, то процес називають *випаровуванням.* Так концентрують водні розчини солей у разі їх перероблення у мінеральні добрива Якщо випаровують леткіший компонент з подальшою його конденсацією, то процес називається *дистиляцією* або *простою пере гонкою.* Оскільки випаровування здійснюється лише один раз, то у більшості випадків повного розділення суміші досягти майже не вдається Тому його зазвичай застосовують для попереднього (грубого) розділення сумішей.

Під час багаторазового почергового випаровування певної речовини й конденсації її пари можна виділити компоненти суміші у чистому вигляді - цей процес називають ректифікацією.

Просту перегонку й. особливо, ректифікацію дуже широко застосовують для перероблення нафти, в органічному синтезі, виробництві мономерів. напівпровідників.

Кріогенний метод (виморожування) ґрунтується на виморожуванні частини води з розчинів солей. Він полягає у тому, що за температури, нижчої від температури замерзання. вода утворює кристалики льоду а розчин солі при цьому концентрується.

Адсорбційний метод (фізична сорбція) ґрунтується на селективному поглинанні компонентів рідини високопористими твердими речовинами – сорбентами. Цей вид сорбції зумовлений силами міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса. Методом адсорбції, наприклад, очищують розчини неорганічних речовин від органічних сполук. Дуже широко адсорбційні методи використовують не тільки на стадії підготовлення сировини до хімічного перероблення, але й для виділення отриманого цільового продукту з реакційної суміші, його очищення від домішок. Застосовують ці методи також і для очищення стічних вод, рідких викидів. Наприклад, воду очищують від нафтопродуктів сорбцією активованим або деревним вугіллям. Використанням методу адсорбції вдалось значно зменшити забруднення річок Прип’ять та Дніпро радіонуклідами, які потрапили у довкілля під час катастрофи на

Чорнобильській атомній станції: було використано насипні фільтри із подрібненого природного алюмосилікату – цеоліту (клиноптилоліту), який поглинав із води радіоактивні ізотопи Цезію та Стронцію.

Метод мембранного розділення базується на різній проникності компонентів рідкофазової суміші через напівпроникні перегородки – мембрани. Найчастіше цей метод застосовують для концентрування розчинів солей. фруктових соків, знесолення води. Залежно від початкової концентрації солі і ступеня розділення, що його необхідно досягти, мембранні процеси поділяють на зворотний осмос, ультра-, нано- і мікрофільтрування, мембранну дистиляцію, діаліз.

Хімічні методи базуються на застосуванні реагентів. Основна вимога, яка висувається до реагентів, це утворення у разі взаємодії з небажаним компонентом сировини газо- або твердофазового продукту, що належить до гетерофази. Хімічні методи застосовуються як для розділення сумішей солей. так і для очищення рідин від шкідливих домішок. Ці методи поділяють на необоротні та оборотні. До необоротних належать методи, в яких один чи декілька компонентів, взаємодіючи із доданим реагентом, утворюють нерозчинний осад. Як реагенти в цих методах використовують луги, сульфіди. водень вуглецю (П) оксид, а також метали. Наприклад, селективне ступеневе розділення суміші, що складається із солей різних кольорових металів, можна здійснити поступовим регульованим підвищенням pH водного розчину. При цьому кожен метал у певних межах pH буде утворювати осад відповідного гідроксиду; який виділяють із системи фільтруванням або центрифугуванням.

Таким методом розділюють навіть близькі за хімічними властивостями метали, наприклад, лантаноїди, хоча межі pH утворення їх гідроксидів (від Лютецію до Лантану) змінюються лише від 6,3 до 7,9. Крім того, вибіркове виділення (осадження) металів з розчинів можна здійснювати газами – воднем. SO_2 CO, наприклад:

$$2Ag^+ + CO + H_2O = 2Ag + CO_2 + 2H^+$$

а також металами (процес називається контактним витісненням або цементацією):

$$2Ag^+ + Mg = 2Ag + Mg^+.$$

Застосування газофазових реагентів можна також проілюструвати процесом гідроочищення нафти від сірковмісних сполук За дії водню, підвищених температур та за присутності каталізаторів сірковмісні сполуки (меркаптани, сульфіди), що є природними компонентами нафти, різко погіршують її якість і можуть ускладнювати її подальше перероблення, перетворюються у сірководень:

$$RSH+H2= RH+H2S;$$
$$2RSH'+2H2= RH+R'H+2H2S$$

який виділяється в газову фазу.

До оборотних методів належать екстракція та йонний обмін.

Екстракція належить до оборотних хімічних процесів. Вона полягає у вибірковому вилученні одного або декількох компонентів з водної фази органічною і ґрунтується на рівноважному розподілі цих компонентів між рідкими фазами, що обмежено розчиняються одна в одній. Принцип методу полягає у тому що під час змішування двох рідин – водного розчину солі та органічної фази (екстагенту). цінний компонент – метал у вигляді недисоційованої солі або йона, переходить із водної фази в органічну за їх контакту внаслідок перебігу гетерогенного хімічного процесу. Сполука, до складу якої входить цінний компонент, є гідратованою, внаслідок чого вона доволі міцно утримується у водній фазі. її перехід в іншу – органічну фазу може відбутись лише за умови, якщо вона утворюватиме з органічною речовиною зв'язок не менш міцний, ніж з водою, тобто, якщо компенсуватиметься енергія гідратації.

Органічні речовини, що застосовуються як екстрагенти, поділяють на нейтральні та йонообмінні. Найтральні екстрагенти утворюють з компонентом (йоном металу), який вилучають, координаційні зв'язки донорно-акцепторного типу. Йонообмінні екстрагенти беруть участь в обміні йонами між фазами, унаслідок чого цінний компонент вилучається із водної в органічну[7] фазу Такі екстрагенти підрозділяють залежно від виду обмінних йонів на катіоно- та аніонообмінні. Перший підвид органічних речовин (кат іонообміни і) застосовують тоді коли метал (цінний компонент) у водному розчині знаходиться у вигляді простого катіона. Якщо метал входить до складу комплексного йона, то для його вилучення використовують екстрагент аніонообмінного типу. В обох випадках механізм екстракції полягає, в обміні йонами на межі розділу фаз.

Рафінат – це водна фаза, з якої вилучено основини компонент. Реекстракція полягає у вилученні цінного компонента в іншу водну фазу яка відрізняється від початкової. При цьому концентрація цінного компонента у реекстракті є значно вищою, ніж у початковому розчині.

Екстракцію застосовують для вилучення металу з бідних розчинів з відділенням його від супутніх елементів і отриманням концентрованого розчину; глибокого очищення сполук; розділення близьких за властивостями елементів. Зараз екстракцію застосовують для вилучення і очищення Урану. Індію. Талію, Германію. Телуру металів платинової групи, вилучення Міді і Вольфраму, розділення Кобальту і Нікелю, вилучення і розділення Танталу і Ніобію. Цирконію і Гафнію та у багатьох інших гідрометалургійних процесах.

Метод іонного обміну ґрунтується на зворотних хімічних гетерогенних процесах між розчиненим компонентом і речовиною, яка володіє іонообмінною активністю і полягає в обміні іонами. Аналогічні процеси дуже широко використовують у технологіях очищення води.

8.5 Розділення газо фазових сумішей

До фізичних методів розділення газофазовнх систем належать такі: абсорбційні (абсорбційно-десорбційні), адсорбційні (адсорбційно-десорбційні),

кріогенні, компресійні, кріогенно-компресійні, ректифікаційні, мембранні, терм дифузійні, газового центрифугування.

Абсорбційні методи ґрунтуються на різній розчинності компонентів газової суміші у певній рідині. Унаслідок цього відбувається вибіркове поглинання одного або декількох компонентів суміші без хімічної взаємодії між ними і рідиною. Вибір рідини-поглинача здійснюється на підставі аналізу властивостей кожного із компонентів суміші: абсорбент повинен бути спорідненим абсорбату – речовині, яка поглинається. Так, для поглинання полярних речовин підбирають рідину з високим дипольним моментом: наприклад, аміак добре фізично розчиняється у воді. Неполярні гази поглинаються схожими за властивостями рідинами, наприклад, газоподібні вуглеводні абсорбуються рідкими. Фізичні абсорбційні методи переважно застосовують для очищення газів від органічних речовин. Для вилучення неорганічних сполук ці методи використовуються доволі рідко, що зв'язано з високим парціальним тиском сорбованої речовини над поглиначем.

Адсорбційні методи, що застосовуються для роздоєння газових сумішей, базуються, аналогічно адсорбційним методам для розділення рідкофазової сировини, на вибірковому поглинанні одного чи декількох газофазових компонентів твердим сорбентом. Селективність поглинання переважно визначається співвідношенням розмірів пор сорбенту і молекул газів. Наприклад, активоване вугілля вибірково поглинає із суміші газів сірководень, цеоліти селективно адсорбують з повітря кисень, а інші компоненти - ні. Дуже широко застосовують метод адсорбції для сушіння газів.

Кріогенні методи базуються на різній температурі фазових перетворень (кипіння) компонентів газової суміші. За поступового зменшення температури спочатку скраплюється тон компонент, який характеризується вищою температурою фазового перетворення (мас вище значення критичної точки). Після сепарування конденсату подальшим зниженням температури ступенево розділяють інші складові суміші.

Компресійні методи ґрунтуються на різниці значень так званого критичного тиску компонентів газоподібної суміші, тобто значень тиску, за якого певна речовина скраплюється. Наприклад, критичні тиски для інертних газів дорівнюють (МПа): аргон – 4,81; гелій – 0,22; криптон – 5,43; неон – 2,72; ксенон – 5,76.

Практично повного розділення досягають методом *ректифікації.* Цей метод також базується на різних значеннях температур фазових перетворень - кипіння, (а інколи й критичних тисків) компонентів суміші. Але в цьому випадку вся газова суміш спочатку скраплюється, а утворену рідкофазову суміш ректифікують за поступового підвищення температури. Ректифікацією. наприклад, розділюють повітря на компоненти.

Методи *мембранного розділення,* як і при розділенні рідкофазових компонентів, є одним з найперспективніших і застосовуються дедалі ширше. Він базується на різній проникності компонентів газової суміші через напівпроникну перегородку – мембрану Для газових сумішей рушійною силою процесів є різниця парціальних тисків по обидва боки стінки мембрани. Ступінь розділення

компонентів суміші залежить від робочого тиску (тиску, який створюється перед поверхнею мембрани), початкового співвідношення компонентів, виду або природи матеріалу мембрани та її товщини, конструкції газо розділювального апарата. Проникну здатність кожного конкретного газу через мембрану характеризують швидкістю цього процесу. Наприклад, високою швидкістю проникнення характеризуються водень, водяна пара, гелій, сірководень, вуглецю (IV) оксид, кисень. Низькі швидкості проникнення притаманні аргону, вуглецю (П) оксиду, азоту, метану Саме завдяки значним відмінностям швидкостей проникнення різних газів мембранне розділення застосовують для очищення природного газу – метану, який належить до «повільних» від «швидких» компонентів – сірководню, вуглецю (TV) оксиду, гелію.

Метод *термодифузії* полягає в тому, що в гомогенній суміші, яка складається із компонентів з різними значеннями молекулярних мас, створюється градієнт температур, унаслідок чого виникає градієнт концентрацій. Термодифузійне роздоєння здійснюється в колонному апарату з двома температурними зонами – гарячою і холодною, а суміш подають у середню його частину Біля охолодженої стінки концентруються молекули з більшою молекулярною масою або більшого розміру Ступінь розділення, який згідно з теоретичними розрахунками повинен бути незначним, на практиці може набувати істотних значень. Це відбувається внаслідок протитечій ного руху нагрітого і холодного компонентів, який виникає через різницю в їх густині Терм дифузійний метод зазвичай застосовують для розділення ізотопів.

Метод *газового центрифугування* передбачає розділення компонентів суміші, які мають різні молекулярні маси, під дією відцентрових сил (тобто у цьому методі використано такий самий принцип дії, як і в циклонах).

Іонізаційний метод базується на різній енергії іонізації компонентів суміші. Під дією електромагнітного або іонізуючого випромінювання визначеної потужності відбувається іонізація певного виду молекул, які внаслідок цього набувають позитивного заряду.

Плазмохімічний метод: у потоці низькотемпературної нерівноважної високо- або надвисокочастотної плазми багатоатомні молекули з порівняно невеликими енергіями зв’язків дисоціюють, а одноатомні чи багатоатомні молекули із вищими енергіями зв’язків залишаються непроредагованими Продукти розкладу перших з цих молекул після охолодження газового потоку виділяють з нього фізичними методами, серед яких найпоширенішими є конденсація та мембранне розділення.

Хімічні методи ґрунтуються на різній хімічній активності компонентів газової суміші щодо введеного у систему додатка – реагенту. Один або декілька компонентів газової суміші, реагуючи із введеною речовиною, перетворюються у конденсовані продукти або хімічно зв’язуються в об’ємах інших фаз – рідкої або твердої Унаслідок виведення із суміші певних компонентів відбувається концентрування іншого газу або очищення його від шкідливих домішок.

Контрольні питання

1. Які є види сировини, що застосовується в хімічній технології?
2. Дайте характеристику кожному виду сировини, що застосовується в хімічній технології.
3. Які є принципи збагачення та розділення сировини?
4. Яким чином проходить збагачення та розділення твердофазної сировини?
5. Наведіть основні принципи розділення рідин?
6. За якими принципами розділяють газо фазові суміші?
7. Принцип дії флотаційного методу збагачення сировини.
8. В чому суть фізико-хімічних, хімічних і фізичних методів збагачення сировини?

ТЕМА 9 ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Види і характеристика природних вод. Основні методи очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води.

9.1 Види і характеристика природних вод

За походженням природні води діляться на *атмосферні, поверхневі* і *підземні.*

Серед усіх видів природних вод на Землі найбільше значення для промисловості, зокрема, нашої країни, мають поверхневі та підземні води. Атмосферні води використовуються значно рідше.

Поверхневі води – це води річкових, озерних і морських водойм. їх якісний та кількісний склади (розчинені солі, гази та органічні сполуки. дисперсні частинки тощо) дуже відрізняються. Річкові води характеризуються найбільшим вмістом розчинених газів, значними кількостями дисперсних частинок, порівняно малими концентраціями органічних речовин. Озерні води схожі на річкові за солевмістом, але дисперсних частинок у них зазвичай менше, а органічних сполук – більше. Найбільші концентрації розчинених речовин (за винятком газів) серед зазначених видів вод притаманні морським водам.

Підземні води – води артезіанських свердловин, колодязів, джерел, гейзерів. Ці води залежно від складу та структури гірських порід і ґрунтів, де розташований водоносний горизонт. можуть істотно відрізнятись за мінералогічним складом. Спільним для них є незначні концентрації органічних речовин.

Атмосферні води – води дощових і снігових опадів, вони відрізняються від усіх інших дуже низькими концентраціями мінеральних та органічних речовин і найбільшим (порівняно з іншими видами вод) вмістом розчинених газів.

Якість води визначається її *фізичними, хімічними та бактеріологічними показниками, зокрема, такими найважливішими, як* **прозорість. колір, запах, сухий залишок. загальний солевміст (мінералізація);, твердість, окиснюваність, активна реакція води (pH), вміст розчинених газів, солі-індекс, солі-титр** *тощо.*

Прозорість залежить від наявності у воді дисперсних завислих і колоїдних частинок, які можуть забруднювати продукт. поступово закупорювати трубопроводи. На цих частинках часто адсорбуються та розвиваються колонії мікроорганізмів, у тому числі патогенних (хвороботворних).

Колір води визначається присутніми у воді розчиненими органічними та мінеральними речовинами, які істотно погіршують якість води як реагенту чи розчинника і можуть негативно вплинути на якість отримуваного продукту.

Запах води може зумовлюватись органічними домішками антропогенного походження, а також виникати внаслідок природних біохімічних процесів (наприклад, гниття). Відчутний запах свідчить про наявність у воді доволі

значних кількостей органічних та біологічно активних сполук, бактерій. Така вода є непридатною для безпосереднього використання як реагенту чи розчинника у хімічних технологіях, передусім фармацевтичних. у комунальному господарстві.

Сухий залишок, який визначається як маса сухого осаду, що утворився після повного випаровування води, і характеризує вміст розчинених речовин.

За ступенем мінералізації природні води поділяють на прісні (до 1 г/л), солонуваті (1...3 г/л), засолені (3…10 г/л), солоні (10... 50 г/л), ропу (понад 50 г/л). Очевидно, що чим вищою с мінералізація, тим необхіднішим є очищення (знесолювання) води перед її використанням.

Твердість води характеризує загальний вміст (у мекв/л) розчинених солей Кальцію та Магнію. Розрізняють тимчасову (карбонатну), постійну (некарбонатну) і загальну твердість.

Тимчасова твердість зумовлена наявністю у воді гідрогенкарбонатів кальцію та магнію, які доволі легко усуваються із води кип'ятінням. При цьому утворюється щільний осад, який складається з $CaCO_3$, $MaCO_3*Mg(OH)_2$. Він осідаючи на нагрітих поверхнях, утворює накип на стінках реакторів. теплообмінників, унаслідок чого погіршується теплообмін, зменшується «живий» переріз трубопроводів, забруднюються продукти тощо.

Постійна твердість зумовлена хлоридами, сульфатами та іншими солями кальцію та магнію. Під час кип'ятіння вона не усувається, бо жодних хімічних перетворень з цими солями не відбувається. Отже, за наявності цих солей утворення осаду за підвищених температур не відбувається, але вони погіршують якість продукту, сприяють корозії обладнання.

Тимчасова й постійна твердості разом утворюють загальну твердість води. За цим показником води поділяють на дуже м які (до 1,5), м які (1.5...3), помірно тверді (3...6). тверді (6...9), дуже тверді (понад 9 мекв/л).

Окиснюваність води характеризує вміст у воді речовин, що можуть окиснюватись. Цей показник визначається як маса (у мг) окисника (калію перманганату або калію дихромату), витраченого на окиснення речовин-відновників. які знаходяться в 1л води. Окиснюваність є дуже важливим показником для характеристики вод. передусім стічних. Чим вище це значення. тим гірша якість стічної води, бо за скидання її у природні водойми це зумовлюватиме виникнення дефіциту розчиненого кисню.

Активна реакція води виражається величиною pH. Залежно від значення цього параметра, води поділяють на кислі (pH<4), слабкокислі (4<pH<6,5), нейтральні (6,5 < pH<7,5), слабколужні (7,5 < pH<11), лужні (pH>11).

Розчинені гази, зокрема, кисень і вуглекислий газ. незважаючи на їх порівняно невисокі концентрації у воді, можуть призводити до інтенсивної

корозії стальних та бетонних конструкцій, особливо за підвищених температур.

До бактеріологічних показників належить колі-індекс , який характеризує ступінь бактеріального забруднення води. За цим показником води поділяють на добрі (до 3), задовільні (3... 10), слабкозабруднені (100... 1 000), забруднені (1 000... 10 000), сильнозабруднені (понад 10 000).

9.2 Основні метода очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води

Загалом підготовлення води охоплює такі стадії: *освітлення, знезараження, демінералізацію, дегазацію, нейтралізацію.*

Відстоювання полягає в осадженні частинок під дією сил гравітації; зазвичай цим методом вилучають грубодисперсні зависи, тобто забезпечується лише грубе, попереднє освітлення води. Його здійснюють у відстійниках різної конструкції.

Фільтрування – розділення суспензій за допомогою пористих перегородок, які затримують тверду фазу і пропускають рідку; його здійснюють на фільтрах. Рушійною силою процесу є різниця тисків по обидва боки фільтра. яка забезпечує транспортування рідини через фільтрувальну перегородку.

У *відцентрових методах* тверді частинки сепаруються із потоку води під дією відцентрових сил (доцентрового прискорення). Ці сили виникають у закручених потоках рідини, внаслідок тангенціального її введення у циліндричний апарат (наприклад, гідроциклон), а також обертання циліндричних поверхонь. з якими контактує вода, як. наприклад, у центрифугах.

Безреагентна флотація здійснюється без застосування спеціальних додатків – флотореагентів.

Мікрофільтрування – це баромембранний процес, який застосовують для відокремлення з води завислих та колоїдних частинок розміром 0,1... 10 мкм. Рушійною силою процесу є різниця тисків з обох боків мембрани в межах 0,01...0,05 МПа.

До фізико-хімічних методів належить *електрохімічна флотація:* внаслідок електродних процесів у водному середовищі генеруються гази (на катоді водень, на аноді – кисень), які, підіймаючись у вигляді дуже маленьких бульбашок через шар води, флотують тверді частинки.

Очищення води від колоїдів. Води, що містять колоїдно-дисперсні системи (розміри частинок знаходяться в межах від 10^{-9} до 10^{-4} м). очищують фізичними, хімічними та фізико-хімічними методами. Фізичні методи охоплюють *мікрофільтрування, центрифугування* та *електрофільтрування.*

Два перші за змістом є аналогічними до описаних вище (фільтрування та відцентрові методи). Електрофільтування здійснюють в електричному полі. При цьому фільтр або мембрана, які виготовлені із йонообмінного матеріалу, а також колоїдні частинки поляризуються. Унаслідок такої поляризації частинки рухаються до протилежно зарядженої поверхні (фільтра чи мембрани), де й розряджаються, агломеруючись при цьому в агрегати.

До хімічних методів належить коагуляція та її різновид – флокуляція. Суть методу полягає у зниженні стійкості дисперсних систем унаслідок агрегатування колоїдних частинок під дією коагуляторів (коагулянтів та флокулянтів) з подальшим відокремленням агрегатів відстоюванням. фільтруванням тощо.

Як коагулянти застосовують гідролітично активні солі алюмінію, заліза тощо. Під час гідролізу утворюються йон-коагулянти із зарядом, протилежним до заряду колоїдної частинки. Вони адсорбуються на поверхні останньої. При

цьому компенсується заряд частинки і стискаються сольватні (гідратні) оболонки довкола колоїдних частинок, унаслідок чого останні агрегатуються і можуть осідати (седиментувати).

Якщо у воді знаходяться тонкодисперсні завислі частинки, які зазвичай мають дуже слабкі заряди, то для їх вилучення застосовують флокулянти - такі розчинні у воді високомолекулярні сполуки, як карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), поліакриламід (ПАА), поліоксиетилен (ПОЕ), крохмаль тощо. Ці речовини утворюють мостики між окремими частинками дисперсної фази, вони ніби склеюють їх. Флокуляція відбувається, як правило, дуже швидко, а витрата флокулянків є незначною.

Електрокоагуляція як фізико-хімічний метод вилучення колоїдів полягає в анодному розчиненні металів (алюмінію, заліза) у водному середовищі під дією постійного електричного струму з подальшим утворенням гідроксидів» які відіграють роль коагулянтів.

9.2.1 Знезараження води

Знезараження води здійснюють для знешкодження мікроорганізмів, які можуть призводити до захворювання людей якщо вода використовується для комунальних потреб, або різко погіршувати якість продукції у фармакологічній, харчовій та інших галузях промисловості. Деякі види бактерій, наприклад, водневі, метаноутворюючі та нітрифікуючі, а також залізо- і сіркобактерії зумовлюють біокорозію металів.

Для знезараження води найчастіше застосовують хімічні методу які передбачають додавання до води хлору, гіпохлоритів, хлору (IV) оксиду, озону та інших сильних окисників. Фізико-хімічні методи знезараження на сьогоднішній день використовуються рідко.

Типовим процесом хімічного знезараження води є її хлорування, тобто насичення газоподібним хлором. Хлор діє на ферменти мікробної клітини. внаслідок чого вона гине. Окрім того, при взаємодії хлору з водою утворюється гіпохлоритна кислота HOCI

$CI_2 + H_2O$ = HOCI + HC1, яка є нестійкою і легко руйнується з утворенням атомарного кисню

HOC1 = O + HC1. Він має сильно виражені окисні властивості, а тому має бактерицидну дію.

9.2.2 Знесолювання (де мінералізація) води

Знесолювання полягає, у вилученні з води розчинених речовин перш за все, неорганічних солей. Знесолювання може бути повним, якщо вилучаються всі розчинені солі, або частковим: із води виводяться лише деякі розчинені сполуки чи іони. До часткового знесолювання належить, наприклад, зм’якшення води, яке застосовується також для вилучення із вод, передусім, стічних іонів важких металів та інших токсичних домішок.

Фізичні методи знесолення діляться на кріогенні та мембранні

Кріогенні методи здійснюються виморожуванням і кристалізацією газогідратів. Виморожування ґрунтується на різній температурі замерзання водних розчинів і води як розчинника. За температури, нижчої від температури замерзання, вода утворює кристалики льоду. Під час росту кристалика інородні речовини виштовхуються до межі розділу фаз рідина-кристал. Внаслідок цього утворені кристали практично позбавлені домішок. Між кристалами льоду залишається рідина – водний розчин солі (розсіл), температура замерзання якого є, як відомо, нижчою. Густина розсолу переважає густину льоду, внаслідок чого ці фази розшаровуються. Після видалення і промивання лід розтоплюють. отримуючи чисту знесолену воду.

Мембранні методи знесолення води за сутністю процесів є аналогічними до мембранного розділення рідкофазової сировини – вони ґрунтуються на різній проникності розчинених речовин через напівпроникну мембрану. На перший погляд ці методи є простими, але насправді вони відбуваються за доволі складними механізмами внаслідок дії різних за природою рушійних сил (різниць парціальних тисків, концентрацій, хімічної спорідненості тощо).

Найважливішими мембранними процесами, що застосовуються для повного або часткового знесолення, є зворотний осмос, ультра-, нано- та мікрофільтрування, діаліз, первапорація, мембранна дистиляція.

Зворотний осмос – це процес фільтрування розчинів під тиском крізь мембрани, які повністю пропускають молекули води і повністю або частково затримують молекули чи іони розчинених речовин. Якщо до розчину, що знаходиться з одного боку мембрани, прикласти тиск, який перевищує осмотичний тиск розчину певної концентрації, то розчинник буде переноситись у напрямку, протилежному, як у явищі осмосу – відбувається зворотний осмос (гіперфільтрація). Очевидно, що рушійною силою такого процесу є різниця тисків по обидва боки мембрани.

Ультрафільтрування – це процес баромембранного вилучення, а також концентрування і фракціонування розчинів високомолекулярних сполук. Він відбувається під дією різниці тисків з обох боків мембрану що становить 0.05...0,5 МПа. Ультрафільтрування. на відміну від зворотного осмосу, застосовують для вилучення сполук, молекулярна маса яких є набагато більшою від молекулярної маси води. Схожим на попередиш є метод нанофільтрування, але він відбувається за робочих тисків 1...2 МПа і призначений для очищення води від речовин з великими молекулярними масами (до 300...500).

Рушійною силою діалізу є градієнт концентрацій з обох боків мембран. Процес відбувається з використанням непористих (дифузійних) мембран і застосовується для вилучення речовин з порівняно високою молекулярною масою.

Первапорація – це мембранний процес, рушійною силою якого є різниця парціальних тисків пари або градієнт концентрацій розчиненої речовини по обидва боки мембрани, які створюються внаслідок різниці температур або тисків. Застосовується цей метод переважно для очищення води від летких органічних речовин.

До фізико-хімічних методів знесолення належить електродіаліз, який полягає у перенесенні іонів електроліту через селективні іонообмінні мембрани під дією електричного постійного струму.

Зм'якшення води. Зм'якшення води здійснюють фізико-хімічними та хімічними методами.

Фізико-хімічний (термічний) метод зм'якшення води застосовують для усунення тимчасової твердості. Він полягає в осадженні нерозчинних середніх і основних солей за дії підвищених температур (кип'ятіння):

Хімічні методи зм'якшення поділяють на необоротні (реагентні) та оборотні (іонообмінні).

Реаґентні методи полягають в осадженні малорозчинних сполук Кальцію та Магнію при додаванні до води специфічних реагентів. Залежно від того, які саме речовини застосовують, реагентні способи поділяють на вапняний содовий, фосфатний, натронний.

Вапняний метод полягає в додаванні до води гашеного вапна, унаслідок чого усуваються тимчасова твердість, постійна магнієва твердість та іони Заліза, а також зв'язується СО.

Содовий метод ґрунтується на обробленні води кальцинованою содою, внаслідок чого усувається як тимчасова, так і постійна твердість.

Фосфатний метод застосовують для повнішого усунення катіонів Кальцію та Магнію внаслідок значно меншої розчинності відповідних фосфатів порівняно із карбонатами.

Натронний спосіб передбачає осадження нерозчинних гідроксидів Кальцію та Магнію внаслідок оброблення води розчином їдкого натру. Однак через значну вартість реагенту цей спосіб застосовують рідко.

Іонообмінний метод очищення води застосовують для знесолення та очистки води від іонів металів та інших домішок. Сутність іонного обміну полягає в здатності іонообмінних матеріалів забирати з розчинів електроліту іони в обмін на еквівалентну кількість іонів іоніту.

Очищення води здійснюють іонітами – синтетичними іонообмінними смолами, виготовленими у вигляді гранул розміром 0,2 ... 2 мм. Іоніти виготовляють з нерозчинних у воді полімерних речовин, що мають на своїй поверхні рухливий іон (катіон або аніон), який за певних умов вступає в реакцію обміну з іонами того ж знаку, що містяться у воді. Розрізняють сильно і слабокислотні катіон іти (в Н + - або Na - - формі) і сильно-1 слабоосновнимі аніоніти (в ОН-або сольовий формі), а також іоніти змішаної дії. Основоположним чинником кінетики процесу с швидкість іонообміну між іонами води і омитою частинкою смоли. На зовнішній поверхні омитою частинки утворюється нерухома водяна плівка, товщина якої залежить від швидкості потоку води, що очищається і розмірів зерна смоли. Іон, який прагне потрапити всередину частинки смоли, в функціональну групу, повинен дифундувати з води через плівку, пройти через граничну поверхню частинки і всередині смоли в розчині набухання спрямуватися до асоціації з функціональною групою. Дифузія іонів через плівку є найважливішим етапом процесу.

Іонообмінні смоли мають можливість регенерації. Після виснаження робочої обмінної ємності іоніту він втрачає здатність обмінюватися іонами і його необхідно регенерувати. Регенерація проводиться насиченими розчинами. вибір яких залежить від типу іонообмінної смоли. Процеси відновлення, як правило, протікають в автоматичному режимі. На регенерацію зазвичай витрачають близько *2* годин, з них на розпушування -10 -15 хв на фільтрування регенеруючого розчину -25 -40 хв. на відмивання -30 -60 хв. Іонообмінну очистку реалізують послідовним фільтруванням води через катіоніти і аніоніти.

Контрольні питання

1. На які види за походженням поділяється вода та наведіть короткі характеристики?
2. Якими показниками визначається якість води?
3. Як якість води може вплинути на ХТП?
4. Які стадії охоплює промислова підготовка води?
5. Що таке твердість води?
6. Як очищають воду на стадіях підготовки то ХТП?
7. Які є хімічні методи очистки води?
8. Які є фізичні методи очистки води?
9. Як очищають питну воду?
10. Що таке первапорація?

ТЕМА 10 ПОВІТРЯ В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Очищення повітря. Чисті зони. Класифікація чистих зон. Підготовка повітря в фармацевтичному виробництві та в виробництві напівпровідників. Промислові гази.

За часів Лавуазьє (XVIH століття) хіміки вважали, що властивості речовин визначають три начала: ртуть (яка розріджує), сіль (яка згущує) і сірка (яка надає горючості).

«Сірчаний дух» – terra pingua – не давав спокою багатьом ученим. На початку XVIII століття німецький хімік Георг Ернст Шталь назвав його флогістоном (від гр. phlog – належати вогню).

За допомогою флогістону вчені пояснювали горіння, нагрівання, прогартовування і навіть дихання. Предмети горять, бо містять багато флогістону.

Потрапляючи у вогонь, тіло віддає флогістон у повітря. Наприклад, після спалювання деревини залишається лише купка попелу, а отже. використовується весь флогістон. Процес іржавіння – це теж повільне горіння, щось на зразок дихання, тобто реакція, під час якої флогістон виділяється у повітря.

Однак флогістон не вирішував усіх проблем, пов’язаних із горінням. Унаслідок прогартовування метал важчав. Чому ж після виходу флогістону речовина важча[11].

У нижню частину посудини Лавуазьє налив чотири унції чистої ртуті. Посудину він встановив на печі так, щоб її горлечко потрапляло у відкриту посудину, також: заповнену ртуттю, а звідти у скляний ковпак.

Ця частина установки застосовувалася для визначення кількості повітря, яке буде використане в процесі досліду. Відмітивши паперовою стрічкою рівень ртуті в другій посудині, він розпалив пічку і довів ртуть у лівій камері майже до кипіння. У перший день нічого несподіваного не сталося. Трохи ртуті випарувалося й осіло на стінках плоскої колби у вигляді малесеньких кульок, які знову стікали вниз. Але другого дня на поверхні ртуті утворилися червоні цятки – окалина, які збільшувались і, врешті, досягли максимальних розмірів. Рівень ртуті під ковпаком збільшився саме на стільки, скільки повітря забрала ртуть під час утворення окалини. Але змінилась і природа повітря. Коли у нього помістили мишу, вона задихалася, а свічка відразу ж гасла.

Під час революційного терору 1794 року Лавуазьє і батька його дружини Марії-Анни признали ворогами нараді[7] і засудила до страта.

У 19 столітті в повітрі знайшли діоксид вуглецю, благородні гази (аргон, гелій, неон, криптон і ксенон), слідові кількості метану, сірчистого газу, монооксиду вуглецю, озону, водню, аміаку та інших сполук азоту.

Вміст кисню та азоту в повітрі визначили французькі хіміки Жан Батист Андре Дюма і Жан Батіст Буссенго в 1841 році. Вони пропускали повітря, очищене від парів води і діоксиду вуглецю над розпеченою міддю. Збільшення маси міді відповідало вмісту кисню, а не прореагований азот зважувався безпосередньо.

Гази які є складовими частинами повітря, можна розділити не тільки хімічними, але і фізичними методами. Для цього використовують випаровування рідкого повітря. Перші холодильні машини для скраплення повітря, робота яких основана на принципі Джоуля-Томе були побудовані в 1890 році їх головні частини – два (або більше) змійовика, розташовані один в одному.

По внутрішньому вузькому змійовику подається повітря під тиском в 200 атм різко розширюється в нижній камері до тиску в 20 атм. Це охолоджене розширене повітря по зовнішньому змійовику повертається до компресора і при цьому охолоджує внутрішній змійовик з повітрям, яке перебуває в ньому (під тиском 200 атм), яке потім знову розширюється в тій же камері, де охолоджується ще більше. Так продовжується до тих пір. поки повітря в камері не почне зріджуватиметься.

Можливість відділення азоту від кисню заснована на тому, що рідкий азот кипить при більш низькій температурі (-195.8 ª С). ніж кисень (-183,0 ° С), тому він випаровується першим. Потім з рідкого повітря випаровується аргон (т. кіп. -185.9 ᵊ С). Цим методом з повітря можна виділити й інші гази. У 1896-1897 англійський хімік і фізик Вільям Рамзай при дробовій перегонці скрапленого аргону отримав ще чотири благородних гази.

Головними складовими частинами повітря (біля земної поверхні) є азот – 7В,0В % об'єму, кисень – 20,96 % об'єму та інертні гази – 0,94 % об'єму, у тому числі аргон — близько 0,9 % об'єму. Кількість цих газів у повітрі не змінюється, тому їх називають постійними складовими частинами повітря.

Повітря використовують як:

1) сировину для одержання кисню, азоту, аргону, неону, криптону ксенону (гелій одержують у разі перероблення природних газів деяких родовищ),

2) реагент у хіміко-технологічних процесах окиснення (сірки до сірки (TV) оксиду і SO, ДО SO, у виробництві $H,S0_4$; аміаку до NO. а потім N0 до NO, в технології нітратної кислоти; сульфідних руд під час окислювального їх випалювання та плавлення; вуглеводнів для одержання спиртів, кислот. альдегідів, кетонів, сажі тощо);

3) окисник для спалювання органічного палива у паливній енергетиці;

4) теплоносій та холодоагент у технологічних процесах:

5) середовище для сухої класифікації твердих частинок;

6) робоче тіло для здійснення транспортування (пневмотранспортування) твердих подрібнених матеріалів і перемішування рідин (пневматичне перемішування), а також диспергування рідни та твердих частинок за допомогою форсунок чи інших механічних пристроїв;

7) агент для здійснення процесів флотації шляхом його барботажу через суспензію;

8) середовище у процесах біохімічного очищення стічних вод.

10.1 Повітря у хімічній промисловості

Кисень, який одержують ректифікацією скрапленого повітря або мембранним розділенням атмосферного повітря, найчастіше застосовують у

процесах кисневого окисного випалювання руд і плавлень металів, в органічному та неорганічному синтезі, біотехнологіях. Застосування чистого кисню замість повітря дає змогу збільшити швидкості технологічних процесів, а отже, зменшити об'єми, підвищити продуктивність та інтенсивність роботі обладнання, зменшити ймовірність забруднення продуктів. Наприклад, застосуванням кисню в технології нітратної кислоти досягається збільшення швидкості окиснення азоту (II) оксиду в 200 разів, а об'єми обладнання контактного вузла, абсорбційного вузла і абсорбційної колони зменшуються, відповідно, у 4, 5 та 30 разів.

Азот одержують аналогічними, як і для кисню методами. Його використовують як сировину (наприклад, для синтезу аміаку) та захисне безкисневе середовище у технологіях підвищеної пожежо- та вибухонебезпечності для створення анаеробної атмосфери у біохімічних технологіях.

Аргон, ксенон використовують переважно для створення інертної атмосфери в реакторах.

Скраплені гази (N_2, O_2, Ar, He та інші) використовуються у кріогенних технологіях як окиснювач (кисень), а також для створення глибокого холоду в процесах розділення ізотопів, для створення надпровідності.

10.2 Очищення повітря, чисті приміщення

Що собою являє чисте повітря?

Зона, в якій концентрація частинок в повітрі, встановлюється, підтримується і контролюється на відповідному рівні, необхідним об'єктом роботи, чутливим до забруднення.

Де використовується чисте повітря?

Сьогодні основними галузями застосування чистих приміщень є:

1. Мікроелектроніка.
2. Космічна промисловість.
3. Приладобудування та оптика.
4. Машинобудування (автомобільна промисловість).
5. Лікарні.
6. Виробництва продуктів харчування.
7. Виробництва лікарських засобів.
8. Виробництва косметики та парфумерії.
9. Виробництво виробів медичного призначення.
10. Лабораторії.
11. Культура тканин і ін.

Особливості чистих приміщень:

– в повітряному середовищі чистого приміщення контролюється концентрація часток (та / або максимально допустима кількість життєздатних мікроорганізмів);

– в чистому приміщенні зведено до мінімуму надходження частинок ззовні;

– в чистому приміщенні зведено до мінімуму виділення і утримання часток;

– в чистому приміщенні контролюються і управляються інші параметри ;повітряного середовища – температура, вологість, тиск;

– в чистому приміщенні забезпечені параметри гігієнічні по необхідному притоку свіжого повітря;

– в чистому приміщенні забезпечені параметри ергономічні такі як освітленість, рівень шуму та ін.

Класифікація чистих зон за максимально допустимою кількістю часток у повітрі (фармацевтична галузь).

Максимально допустима кількість часток в 1 м^3 повітря, мкм

Клас чистоти	Оснащений стан**		Функціональний стан	
	0,5 мкм	5 мкм	0,5 мкм	5 мкм
A	3 500	0	3 500	0
B*	3 500	0	350 000	2 000
C*	350 000	2 000	3 500 000	20 000
D*	3 500 000	20 000	не нормується***	

Примітки: * для досягнення зон класів чистоти B, C і D необхідна кратність обміну повітря, що враховує розмір кімнати.

Операції, які необхідно виконувати в зонах із різними класами чистоти.

Клас чистоти – технологічні операції для продукції, що стерилізується в первинному пакуванні.

A Фасування продукції, коли ризик для якості продукції внаслідок контамінації майже виключений.

C Приготування розчинів, коли ризик для якості продукції внаслідок контамінації майже виключений. Фасування продукції.

D Приготування розчинів і підготовка компонентів первинного пакування для подальшого фасування.

Технологічні операції для приготування продукції в асептичних умовах

A Приготування і фасування в асептичних умовах.

C Приготування розчинів, які підлягають фільтрації.

D Робота з компонентами первинного пакування після миття.

10.3 Промислові гази, забруднення повітря

Забруднення атмосфери – результат викидів забруднюючих речовин з різних джерел. Забрудненням атмосфери вважається пряме або непряме введення в неї будь-якої речовини (або речовин) в такій кількості, що впливає на якість і кількісний склад зовнішнього повітря, наносячи шкоду людям, живій і неживій природі, екосистемам, будівельним матеріалам, природним ресурсам - всьому навколишньому середовищу.

Теплові електростанції. Забруднюють атмосферу викидами, що містять сірчистий ангідрид, двоокис сірки, окисли азоту, сажу, яка є носієм смолистих речовин, пил і золу, що містять солі важких металів.

Комбінати чорної металургії що включають доменне, сталеплавильне, прокатне виробництва: гірничорудні цехи, агломераційні фабрики, заводи коксохімічні та по переробці відходів основних виробництв, теплоенергетичні установки. Викиди цих підприємств в атмосферу містять оксид вуглецю. сірчистий ангідрид, пил, окисли азоту; сірководень, аміак, сірковуглець, аерозолі хрому і марганцю, бензол, фенол, піридин нафталан.

Кольорова металургія – забруднює атмосферу сполуками фтору кольорових і важких металів (часто у вигляді аерозолів), парами ртуті. сірчистим ангідридом, окислами азоту, окислом вуглецю, поліметалічним пилом, смолистими речовинами, вуглеводнями, що містять бенз(а)пірен.

Машинобудування і металообробка. Викиди в атмосферу підприємств цього профілю містять аерозолі сполук кольорових і важких металів, зокрема парів ртуті з парами органічних розчинників.

Нафтопереробна і нафтохімічна промисловість. Є джерелом таких забруднювачів атмосфери: сірководню, сірчистого ангідриду окису вуглецю, аміаку вуглеводнів, у тому числі бенз(а)пірену.

Підприємства неорганічної хімії. Викиди в атмосферу містять окисли сірки н азоту, сірководень, аміак, сполуки фосфору, вільний хлор, оксид вуглецю.

Підприємства органічної хімії, викидають в атмосферу велику кількість органічних речовин, що мають складний хімічний склад соляної кислоти, сполук важких металів, сажі й пилу.

Підприємства по виробництву будівельних матеріалів, забруднюють атмосферу пилом, що містить сполуки важких металів, фтору, двоокису кремнію, азбесту, гіпсу тонкодисперсним скляним пилом.

Контрольні питання

1. Які головні складові повітря?
2. Як виділяють азот і кисень з повітря?
3. Що таке чисті приміщення?
4. Сфери застосування чистих приміщень.
5. Яка класифікація чистих приміщень у фармацевтичному виробництві?
6. Які особливості чистих приміщень?
7. Що таке забруднення повітря та наведіть основні джерела забруднення повітря?

ТЕМА 11 ВИКОРИСТАННЯ ЕНЕРГІЇ В ХІМІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Характеристика і класифікація паливно-енергетичних ресурсів, Енергопостачання і витрати енергії. Вторинні енергоресурси, їх джерела і класифікація. Раціональне використання енергоресурсів.

У хімічній промисловості протікають різноманітні процеси, пов'язані або з виділенням, або з витратою, або з взаємними перетвореннями енергії. Енергія витрачається не тільки на проведення хімічних реакцій, але і на здійснення допоміжних операцій – транспортування матеріалів, подрібнення, фільтрацію, стиснення газів і т. п. Тому всі хімічні підприємства – споживачі енергії. Показником енергоємності хімічного виробництва є витрата енергії на одиницю одержуваної продукції. Визначається він кількістю кВт / год, ккал, кДж або ж кількістю палива (т. кг, $м^3$). витрачених на виробництво вагових або об'ємних одиниць продукту, наприклад. кВт * год / т, т/т, кг/$м^3$ і т. п. Витрата енергії на отримання різних хімічних продуктів не однаковий, с виробництва з високою і низькою енергоємністю. На хімічних підприємствах застосовуються різні види енергії.

Електрична застосовується для проведення електрохімічних (електроліз розчинів і розплавів), електротермічних (плавлення, нагрівання, синтез при високій температурі), електромагнітних процесів. Широко використовується перетворення електричної енергії в механічну, необхідну для фізичних операцій: подрібнення, змішання, центрифугування, роботи вентиляторів. компресорів. Середня витрата електричної енергії на виробництво деяких видів продукції: сірчаної кислоти – 60–100 кВт ч/т, аміачної селітри – 7–15, суперфосфату – 2–10, аміаку – 2 300–3 500, фосфору – 13 000–20 000 кВт ч/т. Джерелом електричної енергії є енергія води на ГЕС і перетворення теплової енергії в механічну, і потім механічну в електричну, теплові та атомні електростанції, електростатичні перетворення механічної енергії в електричну.

Теплова енергія застосовується для здійснення різноманітних фізичних процесів, що не супроводжуються хімічними реакціями (нагрівання, плавлення. сушіння, випарювання, дистиляція) і для нагріву реагентів при проведенні хімічних реакцій. Джерелом теплової енергії служать палива, при спалюванні яких виходять топкові гази. Вони використовуються або безпосередньо як теплоносії або для отримання пари та інших теплоносіїв. Наприклад, середня витрата пари при отриманні аміачної селітри становить 0,1 Мкал/т, їдкого натру – 4,0 Мкал/т, сульфату амонію – 1,75 Мкал/т. Внутрішньоядерна енергія – виділяється при різних перетвореннях атомних ядер або при синтезі ядер водню в ядра гелію.

Хімічна енергія використовується в гальванічних елементах і акумуляторах, де вона перетворюється в електричну.

Світлова енергія застосовується для реалізації фотохімічних реакцій, синтез хлористого водню з елементів.

Вторинні енергоресурси ВЕР, що представляють собою енергетичні відколи або побічні продукти виробництва – відходять гази, рідини, пар.

Джерела енергії, які використовуються на хімічних підприємствах, можуть бути різними. Вони оцінюються за характеристикою енергетичних ресурсів, енергетичної цінності, запасам.

Енергетична цінність хімічного палива характеризується:

– калорійним еквівалентом, який представляє відношення теплоти згорання даного палива до теплоти згорання умовного палива (УТ), прийнятого за 29 260кДж

$$ηк = Qn /29260$$

– кількістю енергії в кВт * год, одержуваному при повному згорянні 1кг або 1 м^3 палива. Ця величина становить для кам'яного вугілля-8, ПГ-10,6, коксу – 7,2.

З усієї споживаної хімічною промисловістю енергії 40% становить електрична. 50 % – теплова, 10 % – паливна.

Джерела енергії. Основним джерелом енергії споживаної хімічною промисловістю, є горючі копалини та продукти їх переробки, енергія води. біомаса і ядерне паливо. Енергетична цінність окремих джерел енергії визначається кількістю енергії, яку можна отримати при їх використанні Для палива вона характеризується кількістю кВт год. одержуваних при повному використанні теплоти згорання 1кг або 1 м^3 палива. Наприклад, кам'яного вугілля-8 кВт/кг, природного газу – 10 кВт/кг. Всі енергетичні ресурси поділяються на первинні та вторинні, поновлювані і не поновлювані, паливні і не паливні.

Класифікація енергетичних ресурсів. Найважливішим джерелом енергії є хімічне паливо (копалини вугілля, торф, нафтопродукти, природний газ, технічні гази), що складає у балансі енергоресурсів хімічної промисловості до 70 %. Структура споживання хімічного палива: газ – 19,4 %, тверде паливо – 30,9 %, нафтопродукти – 47,2%.

Друге місце за масштабами енергетичного вкладу займає гідроенергія ГЕС і ядерна енергія АЕС. За енергоємності хімічні виробництва діляться на три класи:

– 1 клас – виробництва з витратою УТ (умовне топливо) більш 2т (58 * 103 кДж) на 1т продукції. Це виробництва ацетилену, хімічних волокон, капролактаму, поліетилену.

– 2 клас – виробництва з витратою УТ від 1 до 2 т (29 * 103-58 * 103 кДж) на тонну продукції. Це виробництва аміаку, карбонату натрію, метанолу.

– 3 клас – виробництва з витратою УТ менше 1т (29 * 103 кДж) на тонну продукції. Це виробництва розведеної нітратної кислоти, оцтової кислоти, етиленгліколю.

У хімічних виробництвах енергетичні витрати впливають на техніко - економічні (ТЕП) показники процесу. Критерієм економічності використання енергії є коефіцієнт використання енергії яким називається відношення кількості енергії, теоретично необхідне на виробництво одиниці продукції $W_т$ до кількості енергії практично витраченої на це $W_{пр}$: $ηе = W_т / W_{пр}$

Для високотемпературних ендотермічних процесів коефіцієнт використання теплової енергії не перевищує 0,7, т. е до 30 % енергії йде з продуктами реакції у вигляді теплових втрат.

Ступінь використання тепла в хіміко-технологічному процесі виражається тепловим к.к.д., під яким розуміється відношення кількості тепла. використовуваного безпосередньо на здійснення хімічної реакції Qт до загальної кількості витраченого тепла $Q_{пр}$: $\eta т = Q_т / Q_{пр}$ Тепловий к.к.д. – окремий випадок коефіцієнта використання енергії. Для визначення теплового к.к.д. апарату складається тепловий баланс, який ґрунтується на законі збереження енергії. Він показує, яка кількість тепла надходить у реакційний апарат і на що це тепло витрачається. Наприклад, в печі для випалення вапняку основної хімічної реакцією є. термічна дисоціація карбонату кальцію з отриманням оксиду кальцію.

У даному випадку тепловий к.к.д. – це відношення кількості тепла, що витрачається на дисоціацію $CaCO_3$ $Q_т$ до загальної кількості витраченого тепла $O_п$. У відсотках він дорівнює: $\eta т = Q_т / Q_п * 100 = 2850/4390 * 100 = 65\%$. Кількість тепла, що втрачається з продуктами, що виходять з печі (834 + 90/43990) * 100 = 21%.

Контрольні питання

1. Які види енергії застосовуються в хімічній промисловості[C1]?
2. Які є джерела енергії що застосовуються в хімічній промисловості?
3. Наведіть класифікацію енергетичних ресурсів.
4. Що таке ступінь використання тепла в хіміко-технологічному процесі?

ТЕМА 12 ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Сорти і сфери застосування нітратної кислоти. Хімічна і функціональні схеми виробництва слабкої нітратної кислоти. Контактне окислення аміаку. Окислення азоту (2) оксиду до азоту (4) оксиду. Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти. Технологічна схема виробництва концентрованої нітратної кислоти.

12.1 Основи технології синтезу нітратної кислоти із аміаку

Нітратна кислота є однією з найважливіших мінеральних кислот і за обсягом виробництва посідає друге місце після сульфатної кислоти. Вона утворює розчинні у воді солі (нітрати), володіє нітруючою і окислюючою діями по відношенню до органічних сполук, у концентрованому вигляді пасивує чорні метали. Все це зумовило широке використання азотної кислоти в народному господарстві.

Безводна азотна кислота (моногідрат HNO) являє безбарвну рідину з температурою кристалізації - 41,60 °С, температурою кипіння - 82,60 °С і *з* щільністю – 1,513 г/см. Змішується з водою в усіх відношеннях.

Температура кипіння водних розчинів нітратної кислоти залежить від концентрації Зі збільшенням концентрації температура кипіння зростає. досягаючи максимуму 120,70 °С при азеотропному складі кислоти 68.4% (мас), після чого знижується. Це має суттєве значення для концентрування азотної кислоти. Безводна азотна кислота малостійка термічно і розкладається вже при зберіганні по рівнянню:

$$4HNO_3 \leftrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2 + \Delta H.$$

Оксид азоту (IV), який виділяється, розчиняється в кислоті і забарвлює її в жовто-оранжевий колір. Для видалення оксиду з кислоти в технологічному процесі її виробництва передбачена операція «відбілювання» кислоти. При розчиненні оксиду азоту (IV) в кислоті утворюється з'єднання складу $HNO_3 \cdot NO_2$ (нітроолеум), є проміжним продуктом у прямому синтезі нітратної кислоти.

Нітратна кислота кородує і розчиняє всі метали окрім золота, платини. титану, танталу; родію та іридію, проте в концентрованому вигляді пасивує залізо та його сплави.

Рослинні і тваринні тканини під дією нітратної кислоти руйнуються, а папір, солома, тирса, ганчір'я при дії концентрованої нітратної кислоти спалахують.

При співвідношенні концентрованої нітратної кислоти і концентрованої соляної кислоти 1 : 3 (об'ємне співвідношення відповідно) виходить царська горілка, яка розчиняє золото, платину і т. д. Це основано на утворенні хлористого нітрозила і виділення вільного хлору:

$$HNO_3 - 3HC1 \rightarrow NOC1 + C1_2 + 2H_2O.$$

При змішуванні 100 %-й нітратної кислоти і 96 %-й сульфатной кислоти в об'ємному співвідношенні 9 : 1 або 91 % мас. HNO_3 і 7,4 % мас. H_2SO_4 виходить меланж.

Області застосування нітратної кислоти досить різноманітні. Більша частина її (до 75–80 %) витрачається на виробництво азотних та комплексних мінеральних добрив та різноманітних нітратів. 10–15 % йде на отримання вибухових речовин і ракетного палива. Інша кількість споживаються виробництвом барвників, органічним синтезом і в кольоровій металургії (травлення металів).

Нітратна кислота відома людству з 8 століття. Вона стала першою мінеральною кислотою, яку використовували в ремісничній практиці. Перша згадка про неї міститься в працях арабського вченого Гебера (778 рік), зазначено спосіб отримання нітратної кислоти перегонкою суміші селітри з галуном. Одержання нітратної кислоти нагріванням суміші селітри з галуном або купоросом було описано італійським ученим В. Бірінгуччо (1540 рік) та Г. Агріколой (1556 рік). У 1648 році І. Глаубер отримав азотну кислоту нагріванням селітри з сірчаною кислотою, а у 1763 році М. В. Ломоносов досліджував і описав цей метод її отримання.

Технологія отримання нітратної кислоти істотно не змінювалася до кінця XV. Ш сторіччя, коли був вперше здійснений великомасштабний промисловий спосіб виробництва нітратної кислоти розкладанням нітрату натрію концентрованою сірчаною кислотою при 150–170 °С: в чавунних ретортах, що обігріваються топковими газами. Згодом застосування вакууму дозволило знизити температуру процесу до 80–100 ˚С. В наш час у промислових масштабах нітратна кислота виробляється виключно з аміаку. Тому структура сировини азотно-кислотного виробництва збігається зі структурою сировини для виробництва аміаку.

В даний час основну масу нітратної кислоти виробляють із синтетичного аміаку, одержуваного на основі конверсії природного газу. Аміак, що поступає з цеху синтезу, містить каталізаторний пил і пари компресорного масла, які є каталітичними отрутами на стадії окислення аміаку Тому аміак піддається ретельному очищенню фільтруванням через матерчаті і керамічні (поролітови) фільтри і промиванням рідким аміаком. Аналогічно очищають від механічних і хімічних домішок повітря, що надходить у цех через забірну трубу, встановлену як правило, далеко від території підприємства. Для очищення повітря використовуються зрошувані водою скрубери і матерчаті двоступінчасті фільтри.

При окислюванні аміаку киснем повітря на каталізаторі можливе протікання наступних реакцій:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO - 6H_2O + 907{,}3 \text{ кДж} \quad (12.1)$$

$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O - 6H_2O + 1104{,}9 \text{ кДж} \quad (12.2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 - 6H_2O + 1269{,}1 \text{ кДж} \quad (12.3)$$

а також реакція за участю утворюваного оксиду нітрогену (II):

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 - 6H_2O + 110 \text{ кДж} \quad (12.4)$$

Всі реакції практично незворотні. тому напрямок процесу окислення визначається співвідношенням швидкостей реакцій (12.1–12.4).

З трьох основних реакцій окислення аміаку (12.1–12.3), реакція (12.3) термодинамічно найбільш імовірна, так як протікає з максимальним виділенням тепла. Тому, у відсутності каталізатора окислення аміаку йде переважно до елементарного азоту Для прискорення цільової реакції окислення до оксиду нітрогену (NO) застосовують селективно діючі каталізатори. У сучасних установках використовують платинові каталізатори у вигляді пакета сіток зі сплаву платини з 7,5 % родію, або двоступеневі каталізатори у вигляді шару таблетованої суміші оксидів заліза (Ш) та хрому[7] (Ш). Введення родію підвищує механічну міцність і зменшує, втрати платини за рахунок її винесення струмом газу Поверхня подібних каталізаторів досягає 1,5 $м^2$ /$м^3$ об'єму.

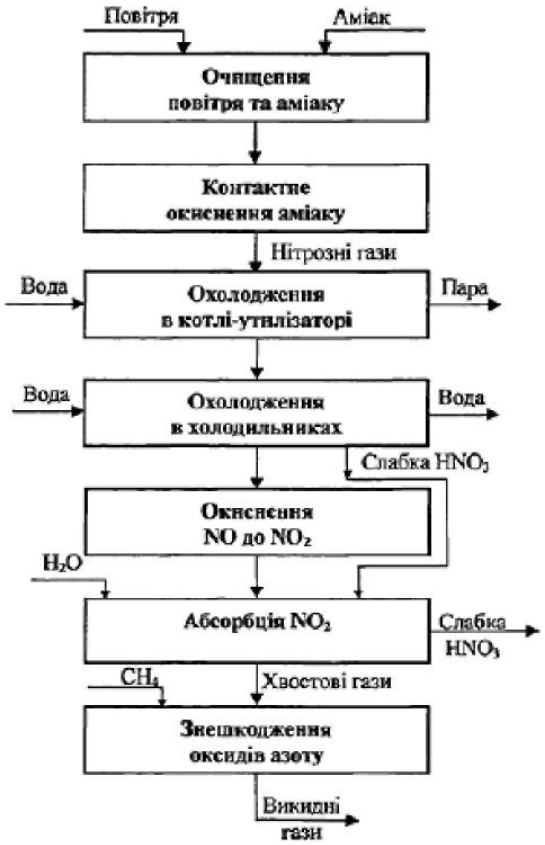


Рисунок 12.1 – Функціональна схема одержання слабкої нітратної кислоти

Аміак і повітря, очищені від домішок (рис. 12.1), змішуються і направляються на стадію окислення аміаку Розігріта за рахунок теплоти реакцій, газова суміш (нітрозні гази) охолоджується в котли-утилізатори з виробленням технологічного пару і холодильнику де відбувається часткове окислення оксиду нітрогену (II) до оксиду нітрогену (IV). Подальше окислення його здійснюється одночасно з утворенням нітратної кислоти в процесі абсорбції оксиду нітрогену (IV) водою. Відхідні гази. що містять залишок оксиду нітрогену (IV) – який не вступив в реакцію, очищають нейтралізацією розчином карбонату натрію, після чого викидають в атмосферу.

Платинові каталізатори вельми чутливі до каталітичним отрут, що містяться в аміаку і повітрі, які утворюють аміачно-повітряну суміш (АмПС).

Фосфористий водень викликає його необоротне, а ацетилен, сірководень і органічні сполуки сірки оборотне отруєння. Так як внаслідок цього активність каталізатора знижується, його періодично регенерують промиванням соляної або азотною кислотою. У процесі роботи поверхня каталізатора руйнується і частинки його несуться з потоком газу. Ерозія каталізатора тим більше, чим вище температура, тиск і об'ємна швидкість газу, що проходить через каталізатор. Для систем, що працюють під високим тиском, винесення каталізатора становить 0,3 – 0,4 г на 1 тонну азотної кислоти. Підвищення температура сприяє збільшенню швидкості реакцій і коефіцієнта дифузії аміаку в суміші і. тому; є найбільш ефективним засобом збільшення швидкості процесу, що протікає переважно в дифузної області. Імовірність реакції окислення до оксиду нітрогену (II) з підвищенням температури зростає майже вдвічі, а реакції окислення до азоту майже не змінюється.

Підвищення тиску прискорює процес окислення аміаку за рахунок збільшення концентрації реагентів і продуктивності каталізатора, що дозволяє скоротити розміри апаратури. При цьому, однак, знижується вихід оксиду нітрогену (II) і збільшується ерозія і винесення каталізатора, що здорожує продукцію. Так. якщо при атмосферному тиску (105 Па) винесення каталізатора не перевищує 0,05 г на тонну азотної кислоти, то при тиску 0,8 МПа він досягає 0,4 г / тонну.

Швидкість каталітичного окислення аміаку до оксиду нітрогену (II) досить висока. За десятитисячні частки секунди ступінь перетворення становить 0,97 – 0,98 дол. од. при атмосферному тиску і 0,98 – 0,96 при тиску 0,8–1,0 МПа.

Час контактування залежить від природи каталізатора і становить: для платинових каталізаторів близько 10^{-4}–10^{-5} с, для окисних каталізаторів близько 10^{-2} с. Збільшення часу контактування, тобто зниження об'ємної швидкості АмПС призводить до розвитку реакції окислення аміаку до елементарного азоту.

Оптимальний режим процесу на цін стадії повинен забезпечити селективність окислення аміаку. мінімальні втрати каталізатора внаслідок його винесення і автотермічність процесу. Цим вимогам задовольняють наступні умови: температура 800 °С, тиск 0,1–1,0 МПа, молярне відношення $O_2 : NH_3 = 1{,}8–2{,}0$, час контактування $1–2\ 10^{-4}$с.

Для дотримання цих умов вихідна суміш повинна мати склад: аміак 0,10–0,115 об. дол., кисень 0,18–0,19 об. дол., азот 0,70–0,72 об. дол. При використанні суміші такого складу нітрозні гази, що виходять з контактного апарату, містять від 0,08 до 0,11 об. дол. оксиду нітрогену (II).

Нітрозні гази, отримані на стадії окислення аміаку, містять оксид нітрогену (II), азот, кисень і пари води. При окисленні оксиду нітрогену (II) в оксид нітрогену (IV) в цін системі протікають три паралельні реакції:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2 + 112{,}3\ кДж \quad (12.5)$$

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4 + 57{,}0\ кДж \quad (12.6)$$

$$NO_2 + NO \leftrightarrow N_2O_3 + 40{,}0\ кДж \quad (12.7)$$

Всі ці реакції оборотні, протікають в гомогенній системі з виділенням тепла і зменшенням об'єму. Внаслідок цього зниження температури і

підвищення тиску зрушує; рівновагу вправо. При температурах нижче 100 ˚С рівновагу реакції 1 майже повністю зміщено в бік утворення оксиду нітрогену (IV). При підвищенні температури воно зсувається вліво і вище 700 °С утворення оксиду нітрогену (IV) практично не відбувається. Так як нітрозні гази виходять з реактора при температурі близько 800 °С. в них оксид нітрогену практично відсутній. Для перетворення оксиду нітрогену (П) в оксид нітрогену (IV) гази необхідно охолодити нижче 100 °С. Зазвичай переробку нітрозних газів ведуть при 10–50 °С. У цих умовах частина оксиду (IV) димеризуется в тетроксид N_2O_4. Ступінь димеризації його істотно залежить від температури.

При температурі вище 150 °С рівновагу реакції (12,6) майже повністю зрушено вліво і тетроксид нітрогену в газі практично відсутній.

Таким чином, зниження температури і підвищення тиску в нітрозному газі сприяє; окисленню оксиду нітрогену (II) в оксид нітрогену (IV) і димеризації останнього.

Всі оксиди нітрогену, що входять до складу нітрозних газів, нерозчинні у воді, але, за винятком оксиду нітрогену (П), взаємодіють з нею. Поглинання їх водою супроводжується хімічною реакцією хемосорбції що протікає в системі «газ - рідина», і описується рівняннями:

$$2NO_2 + H_2O_2 \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 116 \text{ кДж} \quad (12.8)$$

$$N_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 59 \text{ кДж} \quad (12.9)$$

і розпаду нестійкої азотистої кислоти за рівнянням:

$$3HNO_2 \leftrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O - 76 \text{ кДж} \quad (12.10)$$

Підсумовуючи рівняння, одержуємо підсумкові рівняння поглинання оксидів нітрогену водою:

$$3NO_{2\tau} + H_2O_p \leftrightarrow 2HNO_{3p} + NO_\tau + 136 \text{ кДж} \quad (12.11)$$

$$3N_2O_{4\tau} + 2H_2O_p \leftrightarrow 4HNO_{3p} + 2NO_\tau + 101 \text{ кДж} \quad (12.12)$$

Механізм утворення нітратної кислоти при абсорбції оксиду нітрогену (IV) водою, а потім утворення водної нітратної кислоти, полягає в тому, що оксид нітрогену (IV) дифундує через прикордонний шар газу до поверхні рідини і абсорбується нею. При цьому оксид нітрогену (IV) реагує з водою (реакція 1) зі швидкістю, що перевищує швидкість дифузії і швидкість реакції розкладання азотистої кислоти (реакція 3). Утворений оксид нітрогену (II) виділяється в газову фазу, де окислюється киснем до оксиду нітрогену (IV).

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 116 \text{ кДж} \quad (12,13)$$

$$N_2O_4 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 59 \text{ кДж} \quad (12,14)$$

$$3HNO_2 \leftrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O - 76 \text{ кДж} \quad (12,15)$$

Стан системи «NO_2 – HNO_3 – H_2O» і, отже, концентрація одержуваної нітратної кислоти залежить від температури, тиску При зниженні температури і концентрації кислоти і підвищення тиску ступінь абсорбції оксиду нітрогену (IV) водною нітратною кислотою зростає, при тому тим інтенсивніше, чим вище концентрація його в нітрозних газах. При атмосферному тиску і температурі 25 °С абсорбції оксиду азоту практично припиняється, коли концентрація кислоти досягне 0,65 мас. часток.

Таким чином, можливість отримання нітратної кислоти концентрацією більше 0,65 мас. час. об'єктивно обмежена температурою і тиском процесу абсорбції і вмістом оксиду нітрогену (IV) в нітрозних газах. У реальних умовах виробництва при температурі 40 °С. тиск 0,1 МПа і зниженні вмісту оксиду нітрогену внаслідок його поглинання з газу, концентрація одержуваної кислоти не перевищує 0,5 мас. час. Одержання нітратної кислоти більш високої концентрації вимагає іншої технології.

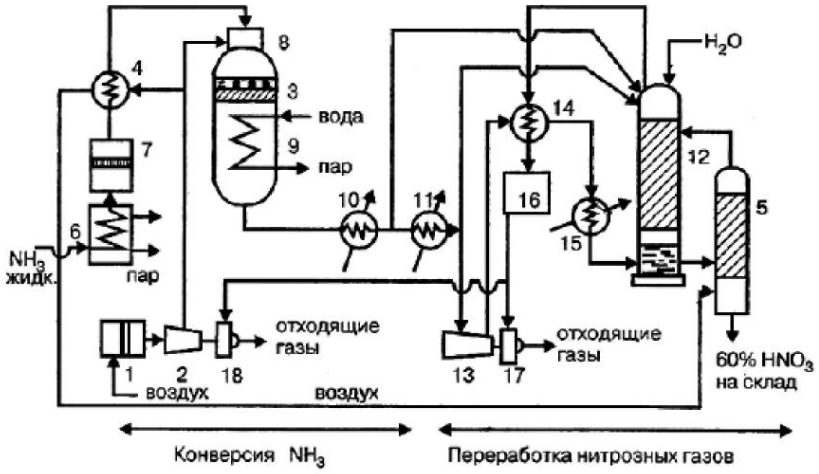


Рисунок 12.2 – Технологічна схема виробництва нітратної кислоти

Вітчизняна технологічна схема виробництва розведеної азотної кислоти з двома ступенями тиску (комбінована схема (рис. 12.2)) є найбільш сучасною. В її основу покладено замкнутий енерготехнологічний цикл з двоступеневою конверсією аміаку та охолодженням нітрозних газів (I стадія) під тиском 0,42 МПа і переробкою нітрозних газів (II стадія під тиском 0,108 Мпа). В цій схемі забезпечуються найбільш оптимальні умови кожної зі стадій виробництва – окислення аміаку та переробки нітрозних газів. В схемі передбачені:

1) випуск продукції у вигляді 60 %-ної азотної кислоти;

2) ретельне очищення аміаку і повітря;

3) охолодження нітрозних газів з промиванням їх від нітриту і нітрату амонію;

4) каталітичне очищення вихлопних газів;

5) використання вторинних енергетичних ресурсів (теплоти – для підігріву вихлопних газів перед їх каталітичної очищенням та енергії стиснутих газів для приводів повітряного і нітрозного компресорів).

Атмосферне повітря, очищене від пилу у фільтрі 1, стискається до 0,42 МПа у повітряному компресорі 2 і ділиться на два потоки. Один подається в контактний апарат 3, інший через підігрівач аміаку 4 у продувну колону 5.

Газоподібний аміак з випарника 6 очищаються у фільтрі 7 і нагрівається в підігрівачі 4 гарячим повітрям до 80–120 °С.

Очищений аміак і повітря надходять в змішувальну камеру 8 контактного апарату 3. Новоутворена суміш, що містить близько 0,11 об. частин аміаку, проходить тонке очищення в керамічному фільтрі, вбудованому в контактний апарат, і надходить на двоступінчастий каталізатор, який складається з платиноідних сіток і шару окисного каталізатора. Утворені нітрозні гази проходять котел-утилізатор 9, розміщений в нижній частині контактного апарата, і надходять послідовно спочатку в економайзер 10 і потім в холодильник 11, де охолоджуються до 55 °С. При охолодженні нітрозних газів відбувається конденсація парів води з утворенням нітратної кислоти різної концентрації, яка подається в абсорбційну колону 12. Нітрозні гази стискуються в нітрозних компресорі 13 до 0,108–0,11 МПа, розігріваючись при цьому до 230 °С, охолоджуються в холодильнику 14, що є одночасно підігрівачем відхідних газів, до 150 °С і холодильнику-конденсаторі 15 до 40–60 °С, після чого подаються в абсорбційній колону 12, в яку зверху надходить вода (паровий конденсат).

Новоутворена 58–60 % – на кислота з нижньої частини колони направляється в продувну колону 5, де звільняється від розчинених у ній оксидів нітрогену: і звідти в сховище. Відхідні гази з абсорбційної колони, пройшовши підігрівач 14, надходять в систему каталітичної очистки 16, що складається з топки і каталітичного реактора. Очищені вихлопні гази з вмістом оксидів нітрогену не більше 0,008 % при температурі 750 °С направляються в рекуперaціонні турбіни 17 і 18, що забезпечують роботу повітряного 2 і нітрозного компресорів.

Контактний апарат в системі АК-72 циліндричної форми має діаметр 4 м і висоту 5,6 м. Стиснене повітря проходить по кільцевому зазору між внутрішнім корпусом реакційної частини апарату і зовнішнім корпусом і надходить у вбудований у верхню частину апарату змішувач, де змішується з аміаком. Новоутворена АмПС проходить фільтр і направляється на каталізатор. У нижній частині апарата розташовані змійовики котла-утилі затору, в які надходять нітрозні гази після каталізатора.

12.2 Виробництва концентрованої азотної кислоти прямим синтезом з оксидів азоту

Прямий синтез HNO, оснований на взаємодії рідких оксидів нітрогену з водою і газоподібним киснем під тиском до 5 МПа по рівнянню

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Необхідна умова цього процесу – попереднє отримання рідкого тетроксиду з нітрозного газу. 100 %-ний оксид нітрогену (IV) димеризується в тетроксид вже при атмосферному тиску і температурі 21,50 °С. Однак в нітрозних газах його вміст становить не більше 11 %. Перевести оксид нітрогену (IV) в тетроксид при такій концентрації його при атмосферному тиску неможливо. Навіть при – 20 °С і тиску 1 МПа ступінь перетворення його в тетроксид в цьому випадку не перевищує 85 %.

Для виділення 100%-ного діоксиду нітрогену (IV) з нітрозного газу використовують його здатність розчинятися в концентрованій азотній кислоті з утворенням нітроолеуму складу HNO_3 *NO_2. При подальшому розкладанні нітроолеуму утворюється концентрована азотна кислота як товарний продукт і оксид нітрогену (IV), зріджується при охолодженні в тетроксид азоту.

Процес прямого синтезу концентрованої нітратної кислоти включає наступні стадії:

1. Виділення тетроксид нітрогенуз нітрозного газу:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$$

2. Утворення нітратної кислотні

$$3N_2O_4 + 2H_2O \leftrightarrow 4HNO_3 + 2NO$$

3. Окислення оксиду нітрогену (II) концентрованою нітратною кислотою:

$$2NO + 4HNO_3 \leftrightarrow 6NO_2 + 2H_2O$$

Сумарне рівняння процесу з урахуванням агрегатного стану реагентів:

$$2N_2O_{4ж} + 2H_2O_ж + O_{2т} \leftrightarrow 4HNO_{3ж} + 59{,}5\ кДж$$

Вирішальне значення в цьому процесі має повнота зсуву рівноваги:

$$2NO_2 = N_2O_4 - \Delta H$$

Яка визначається вмістом оксиду нітрогену (IV) в нітрозних газах, температурою і тиском. Тому, концентрація одержуваної нітратної кислоти залежить від тиску.

12.3 Концентрування нітратної кислоти за допомогою водовіднімаючих речовин

Отримати концентровану нітратну кислоту перегонкою розбавленої кислоти неможливо. При кипінні і перегонці розведеною нітратної кислоти її можна упарити лише до вмісту 68,4 % HNO_3 (азеотропна суміш), після чого склад суміші, що переганяється не зміниться.

У промисловості перегонку розбавлених водних розчинів нітратної кислоти здійснюють у присутності водовіднімаючих речовин (концентрована сульфатна кислота, фосфатна кислота, концентровані розчини нітратів та ін.).

Застосування водовіднімаючих речовин дає можливість знизити вміст водяної пари над киплячою сумішшю і збільшити вміст парів нітратної кислоти, при конденсації яких виходить 98 %-на HNO_3.

Недоліком методу концентрування за допомогою сірчаної кислоти є високий вміст парів і туману сірчаної кислоти у вихлопних газах, що вимагає їх ретельного і дорогого очищення перед випуском в атмосферу. Спосіб концентрування розведеною азотної кислоти за допомогою нітрату магнію, на відміну від попереднього, забезпечує отримання чистої висококонцентрованої нітратної кислоти без шкідливих викидів в атмосферу.

Контрольні питання

1. Сфери застосування і сорти нітратної кислоти.
2. Методи отримання нітратної кислоти.
3. Вибір каталізатора при окисленні аміаку.
4. Функціональна схема синтезу нітратної кислоти.
5. Технологічна схема синтезу нітратної кислоти.
6. Методи концентрування нітратної кислоти.
7. Хімізм процесу отримання нітратної кислоти з аміаку.

ТЕМА 13 ВИРОБНИЦТВО СОДИ

Види содових продуктів та їх застосування. Хімічна, функціональна та технологічна схеми виробництва кальцинованої соди аміачним способом. Перспективні напрямки розвитку виробництва соди.

Під загальною назвою «содові продукти» хімічна промисловість випускає різноманітні хімічні речовини, а саме:

- кальциновану соду (натрію карбонат) – Na_2CO_3;
- питну соду (натрію гідрокарбонат) – $NaHCO_3$;
- кристалічну соду (десяти водний натрію карбонат) – $Na_2CO_3*10H_2O$;
- важку соду (моногідрат натрію карбонату) – $Na_2CO_3 *H_2O$;
- каустичну соду (їдкий натр) NaOH.

Найголовнішою серед них є *кальцинована сода* – біла кристалічна речовина з густиною 2,53 г/см^3 і насипною густиною 0,5–0.6 г/см , яка добре розчиняється у воді. Водні розчини кальцинованої соди мають лужну реакцію. Розчинність її у воді різко зростає з підвищенням температури. З кальцинованої соди виробляють питну і кристалічну соду; а також частину каустичної соди. Понад половину всієї кальцинованої соди, яка виробляється, використовують у хімічній та легкій промисловості. Її, зокрема, застосовують у виробництві синтетичного і штучного волокна, мила з вищих жирних кислот та інших мийних засобів і пральних порошків. Значні обсяги кальцинованої соди витрачаються на очищення і зм'якшення промислової води. Майже третина виробленої кальцинованої соди використовується для виробництва скла В умовах високої температури варіння скла сода перетворюється на Ka_2O вміст якого у склі сягає 15 %.

Споживачем кальцинованої соди є також кольорова і чорна металургія. Соду використовують під час флотації руд кольорових металів, а також у виробництві алюмінію, нікелю, вольфраму тощо. Наприклад, для одержання з бокситів 1 т глинозему (напівпродукту алюмінієвого виробництва) потрібно близько 150 кг кальцинованої соди. У чорній металургії соду використовують для видалення сірки і фосфору з чавуну, що значно підвищує якість останнього. З цією метою на кожну тонну чавуну додають до 50 кг кальцинованої соди. Велику кількість кальцинованої соди використовують у нафтовій промисловості для очищення нафтопродуктів.

Питна сода – білий кристалічний порошок – теж добре розчиняється у воді, але при цьому утворюється дещо слабше лужне середовище, ніж після розчинення кальцинованої соди. Питна сода головним чином застосовується в харчовій промисловості, зокрема в кондитерському виробництві, а також у фармацевтичній промисловості для виготовлення деяких ліків. Широко застосовується питна сода і у побуті. Вона служить також зарядною масою у вогнегасниках. Унаслідок взаємодії з будь-якою кислотою, що теж знаходиться

у вогнегаснику; утворюється інтенсивний потік вуглекислого газу, який і використовується для гасіння пожежі.

Кристалічна сода широко використовується у фотографії і домашньому господарстві.

Важку соду одержують з нефелінової сировини. Вона має насипну густину від 0,8 до 1,0 г/см^3. Її споживають головним чином чорна металургія і промисловість скла.

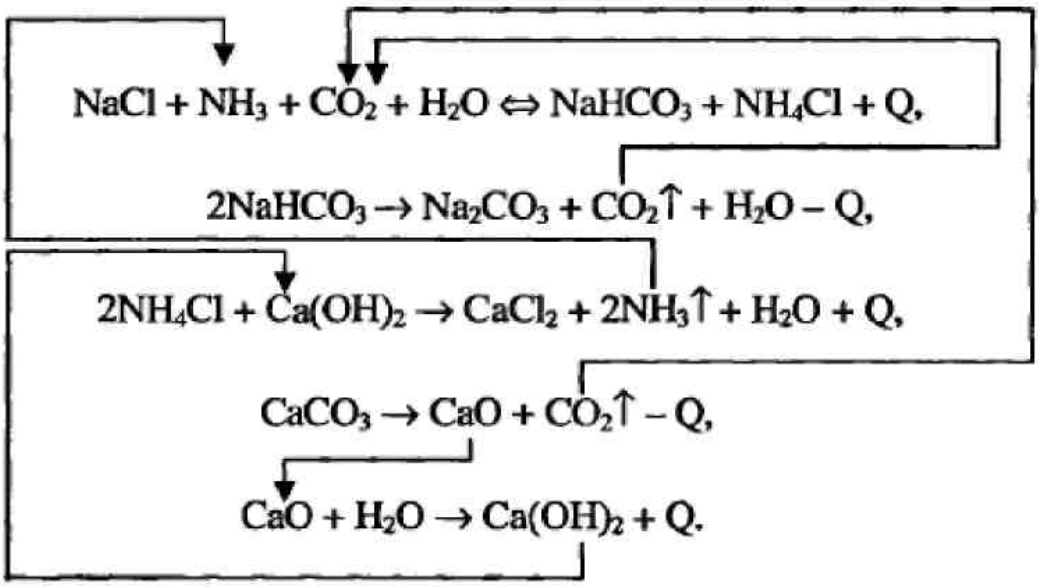
Каустична сода використовується у виробництві алюмінію з бокситів, у нафтодобувній і нафтопереробній промисловості для виробництва хімічних волокон, целюлози і у багатьох інших виробництвах. Випускається у твердому вигляді і містить 96,0...98,5 % NaOH, а також у вигляді рідини з концентрацією 43–46 % NaOH.

У 1791 р. французький лікар і хімік Леблан запропонував спосіб одержання соди з сульфату натрію, який виробляли з кухонної солі і сульфатної кислоти, його сплавлянням з вапняком і вугіллям в обертових печах за 950–1000 °С з утворенням содового плаву за реакцією

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2\uparrow, \text{ содовий плав.}$$

У 1861 р. бельгійськими хіміками братами Сольве був створений так званий аміачний спосіб виробництва кальцинованої соди, за яким і зараз виробляється цей продукт. Фізико-хімічні основи цього процесу пізніше були детально вивчені російським вченим П. П. Федотьєвим. Аміачний спосіб виявився значно вигіднішим, ніж метод Леблана, і дав можливість одержати кінцевий продукт високої чистоти.

Суть аміачного способу виробництва соди полягає в тому, що розчин NaCl (розсіл), насичений аміаком, обробляють вуглекислим газом. При цьому утворюється і випадає в тверду фазу натрію гідрокарбонат а сама стадія процесу називається карбонізацією. Після відокремлення від розчину і прожарювання осаду $NaHCO_3$ він розкладається з утворенням Na_2CO_3. Ця стадія процесу, що супроводиться виділенням парів води і вуглекислого газу називається кальцинацією.



Вуглекислий газ. потрібний для стадії карбонізації одержують з вапняку випалюванням у печах за температури 1 000 °С. Випалювальний газ містить до 40 об. % CO_2 і перед карбонізацією ретельно відмивається водою від домішок.

Для карбонізації використовується також і тон вуглекислий газ, що утворюється під час перебігу реакції кальцинації За аміачним методом одержання соди утворюється побічний продукт – амонію хлорид NH_4C1. Проте його розкладають, вивільняючи з нього аміак, який знову використовується у виробництві. Розклад NH_4C1 відбувається під дією вапняного молока $Ca(OH)_2$, яке виготовляють гасінням вапна, одержаного внаслідок випалювання вапняку. Аміак, що виділився, повертається в процес – на стадію амонізації розсолу. Отже, аміак циркулює у виробництві виконуючи роль відбирача хлорид-іонів від натрію хлориду і забезпечуючи тим самим утворення натрію гідрокарбонату Відходом виробництва в аміачному методі одержання соди є розчин кальцію хлориду.

Очищення розсолу полягає у видаленні з нього домішок розчинених солей кальцію і магнію, бо інакше ці солі будуть випадати в осад на стадіях амонізації і карбонізації розсолу, утворюючи нерозчинні $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ і $MgCO_3$, які забиватимуть апарати. Осадження домішок здійснюється за допомогою кальцинованої соди і вапняного молока за реакціями

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+},$$
$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow, + 2Na^{+}.$$

Осади $CaCO_3$ і $Mg(OH)_2$ відділяють від очищеного розсолу у відстійниках.

Розсіл одержують підземним вилуговуванням шарів кам’яної солі водою. У бурову свердловину завглибшки до 700 м вводяться дві концентрично вставлені одна в одну труби: внутрішньою – подається вода під тиском, а зовнішньою витискується утворений внаслідок розчинення шару солі розсіл. Останній донасичується кам’яною сіллю до концентрації 305.. 310 г/л NaCl.

Амонізація розсолу необхідна для того,, щоб потім зв’язати вуглекислий газ. який з розчином NaCl безпосередньо не взаємодій Амонізація полягає в

насиченні розсолу аміаком (до 85 г/л NH_3) і частково вуглецю (IV) оксидом (до 40 г/л). При цьому відбуваються такі реакції:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + Q,$$
$$2NH_3 + CO_2, + H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + Q,$$

Карбонізація – поглинання амонізованим розсолом вуглецю (IV) оксиду за такими реакціями:

$2NH_4OH + CO_2 \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + Q$, $(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_20 \leftrightarrow 2NH_4HCO_3 + Q$.

Утворений амонію гідрокарбонат за обмінною реакцією взаємодіє з NaCl, при цьому утворюється нагрію гідрокарбонат

$$NaC1 + NH_4HCO_3 \leftrightarrow NaHCO_3 + NH_4CI + Q.$$

Реакції карбонізації оборотні та екзотермічні. Рівноважний ступінь перетворення натрію хлориду в натрію гідрокарбонат залежить від температури і концентрації реагуючих речовин. Чим нижча температура, тим виший ступінь перетворення. У содовій промисловості ступінь перетворення називають коефіцієнтом утилізації.

На стадії фільтрування осад натрію гідрокарбонату відділяється на вакуум-фільтрах від маточного розчину, що містить розчинені солі NH_4C1 і нейрореаговані NH_4HCO_3 $(NH_4)_2CO_3$, NaCl.

Твердий відфільтрований осад $NaHCO_3$ подається на кальцинацію, яка здійснюється в горизонтальних обертових печах непрямого нагрівання. Топкові гази або пара, що обігрівають барабан ззовні через стінку, не забруднюють одержану в барабані соду. Гази, що виходять з барабана, містять до 90 об. % CO_2 і після очищення від содового пилу подаються на карбонізацію.

Маточний розчин після фільтрації подається на регенерацію NH_3. При цьому відбуваються реакції розкладу амонієвмісних солей за реакціями

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{т} 2NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{т} NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O,$$
$$2NH_4C1 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O.$$

Рідина, яка містить непрореагований NaC1 і утворений $CaC1_2$, скидаються в шламові басейни як відхід, а гази, що містять NH_3 і CO_2,, подаються на амонізацію.

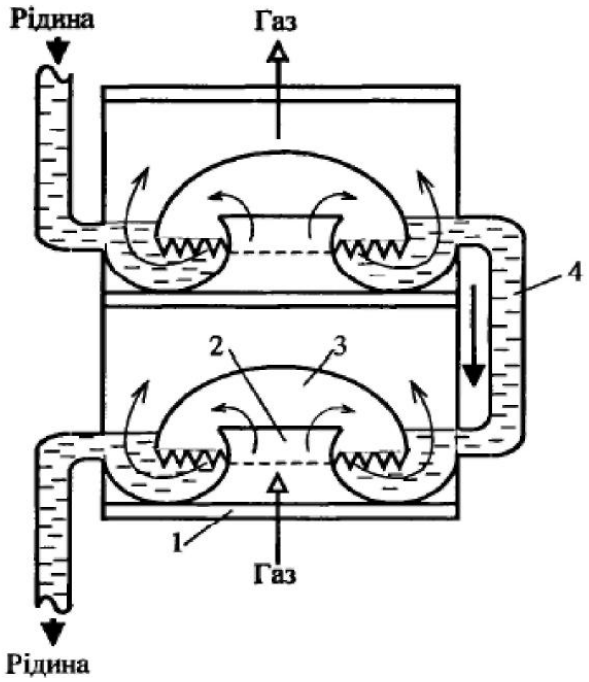
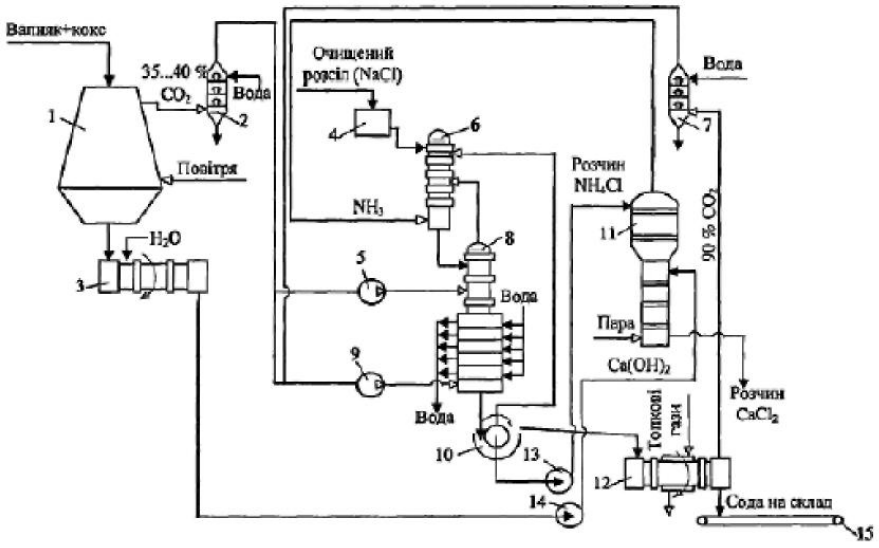


Рисунок 13.1 – Схема роботи барботажної тарілки

На стадіях амонізації карбонізації дистиляції реакції відбуваються в системі Г-Р. Достатня швидкість досягається створенням великої поверхні контакту фаз, яку забезпечує конструкція головної апаратури цих стадій барботажних колон, що складаються з чавунних секцій – царг. Як приклад розглянемо роботу барботажної тарілки головного апарата стадії дистиляції - дистиляційної колони (дистилера). Ця тарілка (рис. 13.1) працює так. Парогазова суміш з великою швидкістю проходить через горловину 2 під ковпак 3 і через його зубчасті вінця спрямовується в газовий простір над тарілкою 1. Унаслідок зіткнення з рідиною, що знаходиться на тарілці, газ захоплює її з собою. утворюючи шар піни з дуже розвинутою поверхнею контакту фаз. Зовнішні переливи для рідини 4 полегшують чищення апарата і самих переливів.

Випалювання вапняку – допоміжна стадія, метою якої с одержання вапна і вуглекислого газу(рис. 12.2). Ця стадія здійснюється в шахтних паливних печах прямого нагрівання за температури 1 100...1 200 °С, що і забезпечує термічний розклад вапняку Необхідну для розкладу теплоту одержують спалюванням коксу який служить паливом і входить до складу шихти. Пічний (або випалювальний) газ містить 35–40 об. % CO_2, і після очищення від захопленого пилу подається на карбонізацію.

Гасіння вапна здійснюється в горизонтальних обертових барабанах підігрітою водою за температури 90...95 °С. При цьому одержують вапняне молоко, яке містить 280 г/л $Ca(OH)_2$.



Технологічна схема виробництва кальцинованої соди: 1 – шахтна піч для випалювання вапняку; 2, 7 – промивачі газу; 3 – барабан для гасіння вапна; 4 – напірний бак; 5, 9 – компресори; 6 – колона амонізації; 8 – колона карбонізації; 10 – барабанний вакуум-фільтр; 11 – колона регенерації; 12 – барабанна піч для кальцинації; 13, 14 – відцентрові насоси; 15 – транспортер готової соди

Рисунок 13.2 – Технологічна схема виробництва кальцинованої соди

Очищений розсіл, у якому міститься 305...310 г/л NaCl, з напірного баку 4 проходить абсорбер 6, де він амонізується, тобто насичується газоподібним NH_3. Розчин і гази рухаються в абсорбері протитечією. Абсорбер є апаратом барботажного типу, всередині якого вмонтовані багатоковпачкові чавунні тарілки. У нижню частину абсорбера надходить газ, одержаний на стадії регенерації аміаку. Він містять 65 об. % NH_3 з невеликою домішкою вуглекислого газу. Реакції амонізації оборотні та екзотермічні, тому їх слід здійснювати за температури не вище ніж 28 ˚С. Однак внаслідок виділення реакційної теплоти розчин нагрівається, тому його після абсорбера охолоджують у винесених водяних холодильниках зрошувального типу (на схемі не показано). Амонізований розсіл після охолодження надходить у верхню частину карбонізаційної колони 8, яка теж являє собою апарат барботажного типу. У нижню частину колони 8 компресором 9 під тиском $2{,}5–10^5$ Па подається суміш газів, одержаних після кальцинації та випалювання вапняку. Ця суміш містить до 60 об. % CO_2. Трохи вище в карбонізаційну колону компресором 5 подається лише той газ, який одержується внаслідок випалювання вапняку. Під час карбонізації, як уже згадувалось, утворюється натрію гідрокарбонат і амонію хлорид.

Утворений натрію гідрокарбонат насичує розчин і випадає з нього в тверду фазу. Як зазначалося вище, максимальний вихід $NaHCO_3$ досягається за температури 30 °С, тому передбачається охолодження реакційної маси в нижній частині колони, у так званих холодильних царгах, куди подається охолоджувальна вода. Одержані кристали $NaHCO_3$ відокремлюються від розчину на барабанному вакуум – фільтрі 10. Відфільтрований осад гідрокарбонату натрію з вологістю до 18 % далі подається на кальцинацію в содову піч 12 – горизонтальний барабан, що обертається і робить до 5 об/хв. У ньому натрію гідрокарбонат прожарюється за температури 260 ˚С за рахунок

теплоти топкових газів або водяної пари, що подаються в обігрівальну оболонку («сорочку») печі. При цьому утворюється кінцевий продукт виробництва – кальцинована сода, і виділяється вуглекислий газ концентрацією до 90 об. % CO_2. Останній після відмивання від содового пилу в промивачі 7 використовується для карбонізації розчину в колоні 8. Готова кальцинована сода повинна містити не менше як 95 % Na_2CO_3 і не більше як 1 % NaCl.

Розчин амонію хлориду, відокремлений на вакуум-фільтрі 10, насосом 13 спрямовується для регенерації аміаку в дистиляційну колону 11. Туди ж насосом 14 подається вапняне молоко. При підігріванні парою, яка подається знизу колони, всі солі амонію», що містяться в розчині, розкладаються з виділенням аміаку. Регенерований атак з домішками вуглекислого газу повертається на амонізацію розсолу в колону 6. З дистиляційної колони 11 витікає розчин кальцію хлориду, який є відходом виробництва.

Випалювання вапняку здійснюється в шахтній печі 1, яка за допомогою спеціального завантажувального пристрою заповнюється шихтою - сумішшю вапняку і коксу. Знизу під гратку, на якій розташовується шихта, в піч вдувається повітря для спалювання коксу, внаслідок чого в печі досягається необхідна температура випалювання – 1 100...1 200 °С. Гази, які виходять з печі, містять 35...40 об. % CO_2 і після очищення від пилу в промивачі 2 подаються в карбонізаційну колону 8. Негашене вапно подається на гасіння в обертовий барабан 3. Одержане вапняне молоко використовується для регенерації аміаку в колоні дистиляції 11.

Контрольні питання

1. Що означає термін «содові продукти»?
2. Розпишіть хімізм аміачного способу виробництва соди.
3. Побічні продукти при аміачному способі отримання соди.
4. Що означає амонізація розсолу?
5. Схема роботи барботажної тарілки.
6. Технологічна схема амонійного способу отримання соди.

ТЕМА 14 ОСНОВНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Електрохімічні виробництва каустичної соди і хлору. Виробництво фосфору електротермічним способом. Виробництво кальцію карбіду.

Електрохімічними називають виробництва, в яких хімічні процеси протікають під дією постійного електричного струму.

У промисловості широке розповсюдження отримав електроліз водних розчинів і розплавів.

Електрохімічні методи виробництва в ряді випадків мають **переваги перед хімічними: більш повно використовується сировина і енергія, одночасно може проводитися кілька цінних продуктів, продукти виходять високого ступеня чистоти, недосяжною при хімічних способах виробництва.** Завдяки зазначеним достоїнствам електрохімічні методи охоплюють численні і різноманітні виробництва, найважливішими з яких є отримання хлору, лугів. водню, кисню неорганічних окислювачів (перманганатів, персульфат, перекису водню і т. д.). добування і рафінування металів, декоративні та захисні покриття металів.

До недоліків електрохімічних виробництв відноситься високу витрату енергії; в собівартості продуктів витрати на енергію становлять значну частку.

Критеріями раціонального використання електричної енергії при електролізі є вихід за струмом і коефіцієнт використання енергії.

Вихід за струмом – відношення кількості речовини Gф, отриманого практично при електролізі в результаті витрат певної кількості електрики, до кількості речовини Gт, яке мало б виділитися відповідно відповідно до законів Фарадея. Вихід по струму виражається зазвичай у відсотках: ή = Gф / Gт (14.1).

Теоретична кількість отриманої речовини G т (кг) визначається за формулою Gт= I τТ/1000 (14,2), де I-сила струму, А; τ – тривалість електролізу, год; Е – електрохімічний еквівалент – кількість речовини, що виділяється на електроді при проходженні 1 А × год (для хлору 1,323, їдкого натрію 1,492, водню 0,0376). Чим вище сила струму, тим більшу кількість продукту можна отримати при експлуатації електролізера даного типу.

При промисловому електролізі вихід за струмом завжди менше 100 %, що викликано протіканням побічних процесів. Для збільшення виходу за струмом необхідно передбачити заходи, що сприяють зменшенню ролі цих процесів.

Коефіцієнт використання енергії μ виражається відношенням теоретично необхідного для виділення одиниці продукту кількості енергії Wτ, до дійсно витраченої Wпр. У відсотках він дорівнює μ = (Wτ / Wпр) × 100 (14.3). Теоретична витрата енергії кВт × год на одиницю одержуваної продукції визначається за рівнянням: Wτ = ντ Iτ / Gт (14.4).

Практична витрата енергії залежить від напруги, прикладеного до електролізерів Vпр Wпр = (Vпр Iτ / Gф) 100, (14.5). Таким чином, виходячи з 3, 4 і 5-го рівнянь, отримаємо μ = (νт / Vпр) ή % (14.6). З рівняння (14.6) випливає, що коефіцієнт використання енергії буде тим більше, чим вище вихід по струму і чим нижче напруга на ванні. Теоретично електроліз має розпочатися тоді, коли

прикладена до ванни напруга перевищить хоча б на нескінченно малу величину теоретичне напруга розкладання. У промислових електроліз ерах незважаючи на вжиті заходи, величина дійсного напруги значно вище теоретичного.

Технічний електроліз водних розчинів може здійснюватися без виділення металів або з їх виділенням на катоді.

14.1 Електроліз водних розчинів хлористого натрію

При електролізі водних розчинів хлористого натрію отримують хлор, водень і їдкий натр (каустична сода). Хлор при атмосферному тиску і звичайній температурі газ жовто-зеленого кольору із задушливим запахом. При нормальних умовах густина хлору 3,21 кг/м^3. При атмосферному тиску температура кипіння хлору -33,6 °С. температура замерзання -102 °С Хлор розчиняється у воді, органічних розчинниках і володіє високою хімічною активністю.

Електрохімічний метод виробництва хлору і лугів почав експлуатуватися з кінця минулого століття, головним чином для отримання лугів. Хлор у той час був побічним продуктом, що застосовувався майже виключно для отримання хлорного вапна, необхідного для відбілення паперу і тканини. У н. в. більше 70 % світового виробництва хлору використовується для органічного синтезу, а також для виробництва соляної кислоти, гіпохлоритів натрію і кальцію і т. п. Значні кількості хлору йдуть у металургію для хлорування при переробці поліметалічних руд.

Сировиною для виробництва хлору служать, головним чином, розчини кухонної солі одержувані розчиненням твердої солі або ж природні розсоли. Розчини кухонної солі незалежно від способу отримання містять домішки солей кальцію і магнію, тому вони піддаються попередньому очищенню від цих солей. Очищення необхідна тому, що в процесі електролізу можуть утворюватися погано розчинні гідроокису кальцію і магнію, які порушують нормальний хід електролізу. Механічні домішки видаляють відстоюванням розсолу з наступним фільтруванням осаду, а іони кальцію і магнію – обробкою розсолу розчином карбонату натрію або вапняним молоком. $CaC1 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaC1$ з наступною нейтралізацією надлишкової лужності соляною кислотою. Осад карбонату кальцію і магнію видаляють фільтруванням. Отриманий розсіл повинен мати концентрацію солі 310–315 г/л., щоб забезпечити, можливо, більш низький потенціал розряду іонів при електролізі. Розсіл, що надходить на електроліз, являє собою багатокомпонентну систему, в якій містяться іони натрію, хлору і гідроксоній-катіон і годроксид аніон. Розрізняють два варіанти технологічного процесу електролізу водного розчину хлориду натрію: електроліз з твердим залізним катодом (діафрагмовий метод) і електроліз з рідким ртутним катодом. Аноди електролізерів в обох випадках виготовляють з однакових матеріалів: штучного графіту, просоченого для зменшення зносу лляною олією, або з титану, покритого шаром оксидів рутенію і титану.

Лімітуючої стадією процесу електролізу може бути стадія розряду іонів - гальмування процесу за рахунок електрохімічної стадії (виникає при протіканні струму), що призводить до появи перенапруги – поляризації. На поляризацію в цьому разі впливають зміни умов ведення електролізу. Так. наприклад, для зменшення поляризації виділення водню, тобто для зниження в кінцевому підсумку витрати енергії на електроліз, залізний катод покривають нікелем або кобальтом (каталізатором), що знижує потенціал виділення водню (стандартний потенціал виділення водню дорівнює -0,828 В).

Розряд іонів натрію на сталевому катоді не відбувається внаслідок високого від'ємного значення стандартного потенціалу реакції, рівного -2,714 В.

Анодний процес. Крім основного процесу що протікає на аноді в анодному просторі електролізера протікає ряд побічних реакцій, що зменшують вихід по струму, наприклад розряд гідроксил-іонів з виділенням кисню.

Хлор, що виділяється на аноді частково розчиняється в електроліті, взаємодіючи з водою у відповідності з реакціями

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl,$$
$$Cl2 + OH \rightleftarrows HClO + Cl^-$$

Утворення вільної хлорнуватистої кислоти в концентрованих водних розчинах NaCl практично не змінює іонного складу розчину поблизу анода внаслідок слабкої дисоціації цієї кислоти, а отже, не впливає і на процес електролізу.

При збільшенні кількості ОН-іонів внаслідок, наприклад, механічного перемішування розчину, що приводить до потрапляння іонів OH^- з катодного простору в анодне, хлорнуватиста кислота нейтралізується з утворенням гіпохлориту натрію:

$$HClO + NaOH \rightleftarrows NaClO + H_2O \rightleftarrows ClO^- + Na^+ + H_2O.$$

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 обидвох типах електролізерів виготовляються з графіту. З електролізерів з твердим (стальним) катодом найкраще в промисловості зарекомендували себе вертикальні діафрагмові електролізери БГК-17 (рис. 14.1). Такий електролізер складається з 56 окремих елементів. розміщених у чотири ряди в загальному прямокутному стальному корпусі Зверху електролізер закривається кришкою з кислототривкого бетону.

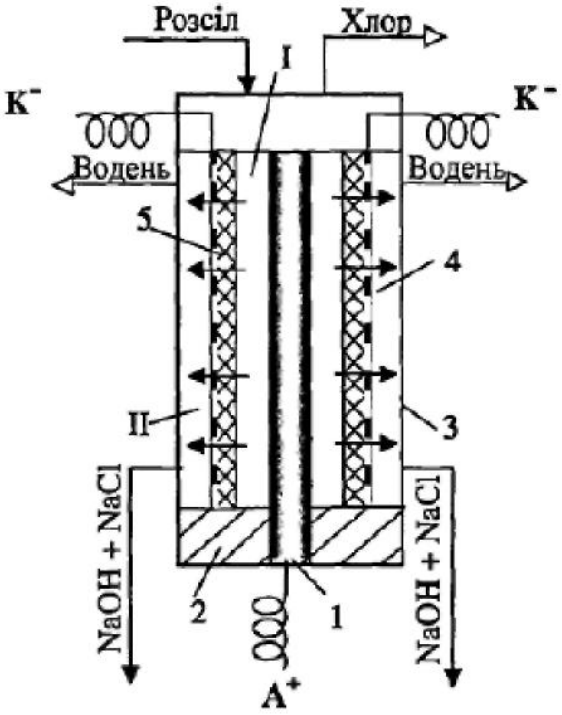


Схема конструкції і дії окремого елемента діафрагмового електролізера БГК-17: 1 – графітовий анод; 2 – стальне днище; 3 – стальний корпус; 4 – стальна сітка (катод); 5 – азбестова діафрагма; I – анодний простір; II – катодний простір

Рисунок 14.1 – Вертикальний діафрагмовий електролізер БГК-17

Анодом тут служить графітова пластина 1 завтовшки 50 мм, яка закріплюється на стальному днищі 2 ізольованому від корпусу 3. До днища підводиться струм від позитивного полюса джерела постійного струму. Негативним електродом елемента (катодом) служить стальна сітка 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/л NaCl, який служить 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 мас концентрацію 100... 140 г/л NaOH і містить частину непрореагованого натрію хлориду, концентрація якого дорівнює 160...200 г/л.

Лужний розчин, який виходить з катодного простору електролізера далі подається на випаровування. Коли концентрація лугу в розчині досягає 650–750 г/л, практично весь натр DO хлорид виділяється у тверду фазу. Його відділяють від розчину і знову повертають на електроліз, а розчин далі випарюють. Після повного випаровування води одержують твердий їдкий натр,

який містить 2–4 % домішок натрію хлориду та інших солей, що забруднюють його.

Використовувані в сучасних промислових електролізерах густини струму складають порядну 1 000 А/м^2 з тенденцією до збільшення при незмінних витратах на одиницю продукції. До інтенсифікації процесу електролізу призводить також укрупнення електролізерів. що різко знижує капітальні витрати. Прийнята потужність промислових електролізерів складає 15 кА. В якості анодів в сучасних потужних електролізерах в промисловості використовуються металеві аноди, виготовлені з титану з нанесенням на їх поверхню оксиду рутенію Ti-RuO_2.

При отриманні NaOH і C1, в електролізері з ртутним катодом на катоді електролізера протікає: розряд іонів натрію з утворенням амальгами натрію. Ртутний катод володіє високим перенапруженням виділення водню, а рівноважний потенціал розряду іонів натрію на ртуті значно нижче нормального потенціалу натрію в результаті утворення амальгами. На амальгамі натрію перенапруження водню ще вище, ніж на чистій ртуті, тому виділення водню на ртутному катоді в ваннах промислового типу практично не спостерігається. Так, наприклад, потенціал катода з амальгами натрію, що містить 0,25 % (мас.) Na, в насиченому розчині NaCl при 25 °С дорівнює 1,81 В. Перенапруження водню в цих же умовах становить 215 В. Тому вміст водню в хлоргазі нормально працюючої ванни знаходиться в межах 0,2–0,4 % (мас). Крім розряду іонів натрію, на амальгамному катоді відбувається відновлення розчиненого хлору, хлорнуватистої кислоти і гіпохлориту натрію, наприклад

$$Cl_2 + 2NaHg_n \rightleftarrows 2NaCl + 2nHg.$$

Мембранний метод отримання NaOH і хлору з’явився порівняно недавно, але за кордоном він застосовується досить широко, особливо в Японії Розвитку мембранного методу сприяло освоєння виробництва стійких до агресивних середовищ іонообмінних мембран. Для мембранного методу електролізу характерні менша питома витрата електроенергії, отримання чистого їдкого натру і відсутність забруднень навколишнього середовища.

У цих електролізерах встановлюють сталеві катоди, графітові або металеві аноди, а замість діафрагми – катіонообменну мембрану. У лабораторних умовах цим методом одержують чистий їдкий натр з вмістом NaCl менш 0,1% (мас.) при густині струму 1 кА/м^2 і напрузі 5,8–6,5 В. Концентрація одержуваного їдкого натру становить 35 % (мас.).

З точки зору електрохімічних процесів мембранний метод подібний діафрагмовому, але анодний і катодний простір повністю розділені непроникною для аніонів катіонообмінною мембраною. Завдяки цій властивості стає можливим отримання більш чистих, ніж у випадку з діафрагмовим методом, лугів. Тому в мембранному електролізері. на відміну від діафрагмового, не один потік, а два.

У анодний простір надходить, як і в діафрагмовому методі, потік розчину солі. А в катодний – деіонізована вода. З катодного простору випливає потік збідненого аноліта, що містить так само домішки гіпохлорит і хлорат-іонів і хлор,

а з анодного – луг і водень, які практично не містять домішок і близькі до товарної концентрації, що зменшує витрати енергії на їх упарювання та очистку.

Луг, що отримується за допомогою мембранного електролізу практично не поступається за якістю одержуваному за допомогою методу з використанням ртутного катода і поступово замінює луг, отримуваний ртутним методом.

14.2 Виробництво фосфору

Зараз електротермічний спосіб с основним у виробництві фосфору. Хімічна складова процесу заснована на реакції Велера, сировиною служить фосфат кальцію (фосфоритовий концентрат). Його нагрівають в суміші з кварцовим піском і коксом в електричній печі при температурі близько 1 300 °С. Спочатку діоксид кремнію витісняє фосфорний ангідрид з фосфату, який потім відновлюється вуглецем до елементного фосфору. Процес можна опис ваги двома рівняннями реакцій:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$$
$$P_4O_{10} + 10C = 10CO + P_4\uparrow$$

або сумарно:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4\uparrow.$$

14.3 Виробництво карбіду кальцію

У сучасній карбідової печі є наступні частини: ванна з пристроєм для зливу карбіду: покриття, що включає пристрої для завантаження сировини, систему порожнистих електродів і електропостачання: установка для очищення газу і переробки побічних продуктів.

«Ядро» карбідової фабрики повинне бути забезпечене допоміжними виробництвами, до них відносяться: установка з переробки сирої вапна і коксу; установка отримання електродної мас и для електродів Содерберга; установка з переробки карбіду кальцію.

У подібному виробництві. природно, потрібні численні захисні пристрої (водяне охолодження, захист водяною парою, махист від газовиділення) і відповідні майстерні.

У ванні печі протікає головна ендотермічна реакція утворення карбіду кальцію при 2 000–2 200 °С. По суті, відбувається «розчинення» коксу в розплаві $CaO + CaC_2$.

Через високі температури потрібно футеровка днища і нижньої частини бічних секцій ванни. Раніше для цієї мети застосовували вугільні блоки, а зараз використовують зовнішню керамічну футеровку. Об’єм ванни визначається продуктивністю печі (в основному застосовують циліндричні ванни, рідше – по історичній необхідності – прямокутні). Відведення тепла здійснюють так, щоб перед внутрішньою стінкою ванни був шар твердого високопроцентного карбіду кальцію для зменшення зносу обладнання. Футеровку обносять ребристою

сталевий сорочкою. Доцільно мати проміжний ущільнений шар футеровки, який сприймав би механічні напруги. Верхнє закінчення сталевий сорочки виконують у вигляді фланцевої конструкції: це – опори для покриття печі. Сталеві конструкції, схильні температурного впливу, забезпечені повітряним або водяним охолодженням.

Карбід кальцію випускають з печі в рідкому стані при 2 000 °С. Випуск здійснюють по черзі через три льотки в стінці печі, розташовані поблизу електродів. Для захисту від тепла сталева конструкція льотки забезпечена водяним охолодженням. Рідкий карбід перетікає по жолобу в чавунний тигель і застигає там у вигляді блоку, який при перевертанні тигля легко випадає. Його направляють на подальшу переробку.

Контрольні питання

1. Які переваги та недоліки електрохімічних виробництв перед хімічними?
2. Що таке вихід за струмом?
3. Що таке коефіцієнт використання енергії?
4. Як проходить електроліз водних розчинів хлориду натрію?
5. Принцип роботи діафрагмового електролізера.
6. Робота електролізера з ртутним катодом.
7. Мембранний метод отримання NaOH і хлору.
8. Електрохімічний спосіб виробництва фосфору.
9. Електрохімічний спосіб виробництва карбіду кальцію.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Загальна хімічна технологія / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – Львів : Міносвіти та науки України. Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – 552 с.

2. Іванов С. В. Загальна хімічна технологія: навчально-методичний комплекс / С. В. Іванов, П. С. Борсук, Н. М. Манчук. – Київ : НАУ, 200S. – 288 с.

3. Игнатенко В. И. Примеры и задачи по общей химической технологии. Учебное пособие для вузов. – М. : ИКЦ «Академкнига». 2005 – 198 с., ил.

4. Бесков В. С. Общая химическая технология / В. С. Бесков. – Учебник для вузов. – М. :ИКЦ «Академкнига». 2005. – 452 с. ил.

5. Фізична хімія / [Е. І. Ковалевська, В. В. Манк, Л. С. Воловик та інш.]. – Київ : Міносвіти України. 2007 – 196 с.

6. Макаренко О. Г. Загальна хімічна технологія. Курс лекцій для студентів напряму 6.051301 – «Хімічна технологія» денна форма навчання / О. Г. Макаренко. – Київ : НУХТ, 2013. – 232 с.

Навчальне видання

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

(*для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2020, поз. 58 Л.

Підп. до друку 23.07.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 6,0.
Тираж 50 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.