

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие для химико-технологических  
специальностей профессиональных центров



Euroopa Liit  
Euroopa Sotsiaalfond



Eesti tuleviku heaks

*Йыхви, 2012*



## KEEMIATEHNOLOOGIA

Käesolev õppematerjal on valminud „Riikliku struktuurivahendite kasutamise strateegia 2007-2013” ja sellest tuleneva rakenduskava „Inimressursi arendamine” alusel prioriteetse suuna „Elukestev õpe” meetme „Kutseõppe sisuline kaasajastamine ning kvaliteedi kindlustamine” programmi Kutsehariduse sisuline arendamine 2008-2013” raames.

Õppematerjali autorid: Inga Borodina, Larisa Grigorieva, Sergey Chekryzhov, Antonina Zguro

Retsensent Nina Oshchepkova

Õppematerjali lihtlitsents kuulub SA INNOVE´le aastani 2018 (kaasa arvatud).

ISBN 978-9949-513-08-6 (pdf)

Selle õppematerjali koostamist toetas Euroopa Liit

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие создано в рамках программы «Содержательное развитие профессионального образования 2008–2013», поддерживаемой Европейским Социальным Фондом (ЕСФ).

Пособие предназначено в первую очередь для учащихся профессиональных образовательных центров и студентов колледжей, обучающихся по программам, связанным с химией, химической технологией и химической техникой. Пособие может быть интересно и другим учебным заведениям, инженерам, техникам и всем, интересующимся актуальными проблемами химической промышленности.

Модуль «Химическая технология» включен в государственную программу «Химия и технология процессов» в 2008 году и в настоящее время входит в учебный план специальности «Оператор химических процессов», где могут обучаться выпускники гимназий, имеющие среднее образование.

Основная задача модуля - изучение основных понятий, и законов, связанных с химическим производством, технологий производства неорганических и органических веществ, технологий термической переработки сланца, химии и технологии подготовки воды.

Составители учебного пособия:

- Антонина Згуро – лектор Вирумааского Колледжа Таллиннского Технического Университета
- Лариса Григорьева - доцент Вирумааского Колледжа Таллиннского Технического Университета
- Сергей Чекрыжов - лектор Вирумааского Колледжа Таллиннского Технического Университета
- Инга Бородина – преподаватель Ида-Вирумааского Центра Профессионального образования

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	1
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....	2
<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
1.1. Современное состояние и перспективы развития химических технологий .....	8
1.2. Крупнейшие химические компании мира .....	11
1.3. Химические предприятия Эстонии .....	13
1.4. Основные задачи оператора технологических процессов .....	17
<b>2. СЫРЬЁ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b> .....	20
2.1. Основные понятия .....	20
2.2. Сырьё химической промышленности.....	21
2.2.1. Классификация и виды сырья.....	21
2.2.2. Вторичные материальные ресурсы .....	25
2.2.3. Требования к сырью.....	25
2.2.4. Рациональное и комплексное использование сырья .....	26
2.3. Воздух в химической промышленности.....	31
2.4. Подготовка и обогащение сырья .....	32
2.4.1. Грохочение .....	34
2.4.2. Гравитационное обогащение .....	35
2.4.3. Флотация .....	38
2.4.4. Электромагнитная сепарация .....	41
2.4.5. Выделение ценных компонентов из жидкостей и газовых смесей.....	41
2.5. Энергетическая база химической промышленности .....	44
2.5.1. Виды энергии .....	44
2.5.2. Источники энергии .....	45
2.5.3. Топлива.....	47
2.5.4. Рациональное использование энергии .....	49
2.6. Вторичные энергетические ресурсы.....	50
2.6.1. Энерготехнологические установки .....	53
2.7. Сырьевые и энергетические ресурсы Эстонии .....	58
2.7.1. Горючий сланец .....	58
2.7.2. Торф .....	62
2.7.3. Фосфориты .....	63
2.7.4. Известняк.....	64

2.7.5.	Другие полезные ископаемые .....	65
2.8.	Расходные коэффициенты .....	66
2.8.1.	Расчёт расходных коэффициентов .....	67
2.9.	Вопросы для самоконтроля по теме «Сырьё и энергетические ресурсы» .....	68
3.	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	70
3.1.	Основные показатели химико-технологических процессов .....	71
3.1.1.	Химическое производство как химико-технологическая система .....	71
3.1.2.	Технико-экономические показатели химико-технологических процессов .....	73
3.1.3.	Расчёт основных показателей ХТП .....	81
3.1.4.	Задачи для самостоятельного решения .....	82
3.2.	Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов .....	84
3.3.	Равновесие в технологических процессах .....	86
3.3.1.	Способы смещения равновесия .....	89
3.4.	Скорость химико-технологических процессов .....	90
3.4.1.	Скорость гомогенных химических реакций .....	90
3.4.2.	Влияние различных факторов на скорость химической реакции .....	93
3.5.	Закономерности протекания гомогенных процессов .....	98
3.5.1.	Характеристика гомогенных химических процессов .....	98
3.5.2.	Скорость гомогенных процессов .....	98
3.6.	Закономерности протекания гетерогенных некаталитических процессов .....	100
3.6.1.	Общая характеристика гетерогенных процессов .....	100
3.6.2.	Гетерогенные процессы в системе газ (жидкость) - твёрдое вещество .....	102
3.6.3.	Способы интенсификации гетерогенных процессов в системе газ - твёрдое вещество	104
3.6.4.	Гетерогенные процессы в системе газ-жидкость (газожидкостные реакции) .....	107
3.6.5.	Вопросы для самоконтроля по темам «Основные показатели ХТП», «Скорость ХТП», «Равновесие ХТП» .....	112
3.7.	Значение и области применения каталитических технологий .....	114
3.7.1.	Гомогенный катализ .....	115
3.7.2.	Общие представления о катализе .....	116
3.7.3.	Гетерогенный катализ .....	118
3.7.4.	Свойства твёрдых катализаторов .....	120
3.7.5.	Вопросы для самоконтроля по теме «Каталитические процессы» .....	123
3.8.	Принципы организации технологических процессов .....	124

3.8.1.	Общая характеристика химико-технологических систем .....	124
3.8.2.	Способы отображения структуры ХТС .....	126
3.8.3.	Периодические и непрерывные процессы .....	128
3.8.4.	Типы технологических связей .....	129
3.8.5.	Материальный и тепловой балансы.....	131
3.8.6.	Пример расчёта материального баланса .....	134
3.8.7.	Технологический режим .....	136
3.9.	Технологическая документация.....	137
3.9.1.	Вопросы для самоконтроля по теме «Принципы организации ХТП», «Технологическая документация», «Материальный баланс» .....	140
4.	Химия и технология водоподготовки .....	141
4.1.	Природные воды .....	141
4.1.1.	Растворимые и слабо растворимые соли в природных водах.....	143
4.1.2.	Газы в природной воде .....	145
4.2.	Требования к качеству воды.....	147
4.2.1.	Требования к качеству питьевой воды .....	154
4.2.2.	Требования к качеству воды для промышленных нужд.....	155
4.2.3.	Требования к качеству технологической воды .....	158
4.3.	Водоподготовка .....	160
4.3.1.	Механическая очистка .....	160
4.3.2.	Умягчение и обессоливание.....	162
4.3.3.	Ионный обмен. ....	163
4.3.4.	Дегазация .....	167
4.3.5.	Технологическая схема подготовки промышленной воды .....	172
4.3.6.	Обеззараживание.....	174
4.3.7.	Примеры расчета жесткости воды.....	175
4.3.8.	Вопросы для самоконтроля по теме «Водоподготовка» .....	177
4.4.	Очистка сточных вод .....	179
4.4.1.	Характеристика и классификация и сточных вод .....	179
4.4.2.	Виды загрязнений сточных вод.....	181
4.4.3.	Методы очистки сточных вод.....	184
4.4.4.	Механическая очистка сточных вод.....	185
4.4.5.	Химические методы очистки сточных вод .....	189
4.4.6.	Биологическая очистка.....	191

4.4.7.	Обезвоживание и утилизация осадков сточных вод .....	203
4.4.8.	Вопросы для самопроверки по теме «Очистка сточных вод» .....	207
5.	Технология термической переработки сланца .....	208
5.1.	Общие сведения о горючем сланце .....	208
5.2.	Общие вопросы технологии термической переработки горючих сланцев.....	217
5.2.1.	Аппараты термического разложения горючих сланцев .....	217
5.2.2.	Продукты термической переработки сланцев .....	218
5.2.3.	Термическая переработка твердого топлива .....	219
5.2.4.	Характеристика готовой продукции .....	224
5.2.5.	Виды термической переработки горючих сланцев .....	225
5.2.6.	Факторы, влияющие на процесс полукоксования.....	227
5.3.	Термическая переработка горючего сланца - кукерсита.....	233
5.3.1.	Термическая переработка горючего сланца в генераторах .....	233
5.3.2.	Технология «Кивитер» .....	237
5.3.3.	Общая характеристика генераторной станции.....	242
5.3.4.	Характеристика основного оборудования .....	243
5.3.5.	Материальный баланс генераторного процесса.....	245
5.3.6.	Перспективы развития технологии переработки горючих сланцев .....	246
5.3.7.	Вопросы для самоконтроля по теме «Термическая переработка сланца» .....	247
5.4.	Технология переработки сланца в установке с твёрдым теплоносителем.....	248
5.4.1.	Теоретические вопросы термической переработки сланца с твердым теплоносителем.....	248
5.4.2.	Характеристика сырья и продуктов процесса Enefit-140 .....	252
5.4.3.	Описание технологической схемы установки Enefit-140 .....	256
5.4.4.	Основное оборудование перегонного отделения .....	263
5.4.5.	Перспективы развития процесса термической переработки сланца с твердым теплоносителем.....	266
5.4.6.	Технология Alberta Taciuk Process .....	267
5.4.7.	Вопросы для самоконтроля по теме «Технология переработки сланца в установке с твердым теплоносителем».....	269
5.5.	Технология конденсации и очистки парогазовой смеси в процессе термической переработки горючих сланцев .....	270
5.5.1.	Способы первичного охлаждения парогазовой смеси генераторов .....	271
5.5.2.	Технология улавливания и конденсации парогазовой смеси процесса «Кивитер» .....	276

5.5.3.	Принципиальная технологическая схема конденсационного отделения ENEFIT-140	281
5.5.4.	Вопросы для самоконтроля по теме «Технология конденсации и очистки парогазовой смеси»	283
6.	Технология производства неорганических веществ	285
6.1.	Синтез аммиака	286
6.1.1.	Азотная промышленность и её сырьевая база	286
6.1.2.	Основные свойства азота, водорода и аммиака	288
6.1.3.	Принципиальная схема производства аммиака из природного газа	291
6.1.4.	Очистка природного газа от сернистых соединений	292
6.1.5.	Конверсия природного газа	294
6.1.6.	Конверсия оксида углерода	295
6.1.7.	Технологическая схема конверсии природного газа	295
6.1.8.	Основное оборудование агрегата двухступенчатой конверсии природного газа	297
6.1.9.	Теоретические основы синтеза аммиака	304
6.1.10.	Технологическое оформление процесса синтеза аммиака	305
6.1.11.	Техника безопасности в производстве аммиака	308
6.1.12.	Охрана окружающей среды в производстве аммиака	309
6.1.13.	Вопросы для самопроверки по теме «Синтез аммиака»	309
6.2.	Технология производства карбамида	311
6.2.1.	Общая характеристика производства карбамида	311
6.2.2.	Блок схема производства карбамида	318
6.2.3.	Физико – химические основы синтеза карбамида	320
6.2.4.	Технологические схемы	327
6.2.5.	Примеры решения задач	331
6.2.6.	Вопросы для самопроверки по теме «Технология производства карбамида»	333
6.3.	Технология электрохимических производств	334
6.3.1.	Общая характеристика электрохимических технологий	334
	<b>6.3.2. Теория электрохимических процессов</b>	<b>335</b>
6.3.2.	Технология производства хлора и гидроксида натрия	337
6.3.3.	Гальванотехника	344
6.3.4.	Вопросы для самоконтроля по теме «Технология электрохимических производств»	346
7.	Технология производства органических веществ	347
7.1.	Производство бензойной кислоты	347

7.1.1.	Общая характеристика производства и применения бензойной кислоты. ....	347
7.1.2.	Требования к качеству сырья и продукта в производстве бензойной кислоты .....	350
7.1.3.	Блок схема производства бензойной кислоты .....	353
7.1.4.	Физико – химические основы получения бензойной кислоты .....	354
7.1.5.	Принципиальная технологическая схема производства бензойной кислоты.....	356
7.1.6.	Основное оборудование производства бензойной кислоты.....	357
7.1.7.	Вопросы для самоконтроля по теме «Производство бензойной кислоты» .....	360
7.2.	Производство формалина .....	362
7.2.1.	Свойства и применение формальдегида и формалина.....	362
7.2.2.	Способы получения формалина.....	362
7.2.3.	Технологическая схема производства формалина на оксидных катализаторах.....	365
7.2.4.	Технологическая схема производства формалина путем окисления метанола .....	367
7.2.5.	Вопросы для самопроверки по теме «Производство формалина».....	371
8.	Использованная литература .....	372

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## 1.1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

В системе технического образования основной целью изучения учебного предмета «Химические технологии» является формирование представлений о составляющих техносферы, о современном производстве и используемых в нем технологиях. Освоение технологического подхода как универсального алгоритма преобразующей деятельности определяет общие цели учебного предмета «Химические технологии». Предмет обеспечивает формирование представлений о технологической культуре производства и труда, становление системы технических и технологических знаний и умений, воспитание трудовых качеств личности, способствует профессиональному самоопределению, формированию прагматически ориентированного мировоззрения, социально обоснованных ценностных ориентаций.

**Технология** - это совокупность методов, процессов и материалов, используемых в какой-либо отрасли деятельности, а также научное описание способов производства.

Технология (от греческого τέχνη — искусство, мастерство, умение; и древнегреческого λόγος — мысль, причина, методика, способ производства) - комплекс организационных мер, операций и приемов, направленных на изготовление, обслуживание, ремонт, эксплуатацию изделия с заданным качеством и оптимальными затратами, которые обусловлены текущим уровнем развития знаний, науки, техники и общества в целом.

Современная химическая технология, используя знания естественных и технических наук, изучает и разрабатывает физические и физико - химические процессы, машины и аппараты, оптимальные пути реализации этих процессов и управления ими в промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов и изделий.

Таким образом, химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных способах и процессах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

Под понятием "способы и процессы переработки" понимают ряд последовательных операций, проводимых с сырьем в различных машинах и аппаратах с целью получения из него заданного продукта.

Выделение технологии в специальную отрасль знаний началось во второй половине XVIII века, когда закладывались основы химической технологии, как науки и учебной дисциплины.

Впервые в этом понимании термин "технология" был употреблен в 1772 г. профессором Геттингенского университета И. Бекманом, который издал и первые комплексные труды, освещающие технику многих химических производств, и которые являлись одновременно первыми учебниками по химической технологии.

В 1795 г. в Германии появился двухтомный курс И.Ф. Гмелина "Руководство по технической химии". Химическая технология в конце XVIII в. стала обязательной учебной дисциплиной в университетах в высших технических учебных заведениях стран Европы.

Рассмотрим современное состояние рынка химической технологии и химических продуктов.

Основными тенденциями развития мировой химической промышленности являются:

1. Ужесточение экологических норм. Принята и реализуется международная программа «Responsible Care» (Ответственная забота), разработана REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) - система регистрации, оценки свойств и оформления разрешения на производство различных видов химических продуктов, направленная на ужесточение контроля над производством химикатов;
2. Рост стоимости энергоресурсов при стремлении оптимизировать затраты для обеспечения конкурентоспособности продукции вынуждает крупнейшие компании переносить производства продуктов базовой химии в страны с более либеральным законодательством и низкой стоимостью ресурсов. При построении логистических схем учитываются не только факторы размещения рынков сбыта, районов добычи сырья, наличия дешевой энергии, но и технологические решения;
3. Объединение в новый кластер химической промышленности, сельскохозяйственной отрасли и энергетики;
4. Переход на безопасные и эффективные технологии, специализация компаний на продуктах с высокой добавленной стоимостью;
5. Быстрое развитие технологий, частая их сменяемость. Основной упор в новых технологиях делается на обеспечение качества продукции, уменьшение расхода сырья, энергии, сокращение числа стадий химических процессов;
6. Упор на небольшие линии, производящие малотоннажную химическую продукцию. Эффективность специализированных линий поддерживается сверхвысокими ценами на уникальную продукцию, а ускорение технологического цикла сокращает время, за которое компании обеспечивают окупаемость своих капиталовложений;
7. Рост концентрации производства путем создания транснациональных компаний. Формирование консолидированных химических концернов, эффективность функционирования и конкурентоспособность которых обусловлены синергетическим эффектом от интеграции нефте- и газопереработки, нефтехимии;
8. Смена стратегии крупнейших компаний. Традиционная стратегия, основанная на эффективном управлении активами и минимизации издержек, постепенно вытесняется стратегией, основанной на эффективном управлении know-how и навыками, которыми обладает компания по эффективному использованию своего внутреннего потенциала. Основным конкурентным преимуществом ведущих мировых компаний, таких как DuPont, BASF, являются инновации в области технологий и продуктов;
9. Рост значимости нефтехимической промышленности. В развитых странах темпы роста производства основных продуктов нефтехимии в 1,5-2 раза превышают темпы роста валового внутреннего продукта. Это связано с быстрым развитием научно-технического прогресса в отрасли, который позволяет создавать новые материалы с заранее заданными свойствами, внедрять ресурсосберегающие технологии, повышать эффективность. В результате растет роль нефтехимии в формировании прогрессивной структуры производства и потребления в других отраслях экономики, обеспечении экономической и энергетической безопасности

государств, решении проблем улучшения экологической ситуации и решения социальных задач;

10. Увеличение удельного веса газового сырья (метана, пропана, бутана). В США, Канаде, Германии, Саудовской Аравии, Алжире, Чили и некоторых других странах «газохимическое крыло» занимает важнейшее место в нефтехимии. Технологии, основанные на переработке природного газа и газового конденсата, позволяют достигать высокой технологичности и экономичности производства. При этом обеспечивается соблюдение современных норм экологической безопасности, сводятся к минимуму отходы;
11. Существенно возрастает роль химической энергетики. Ее целями является разработка высокоэффективных способов аккумулирования энергии в энергоемких веществах типа водорода и метана, которые легко транспортируются и способны хранить энергию сколь угодно долго;
12. Ресурсы водорода неограниченны и возобновляемы. При использовании водородной технологии полностью снимаются экологические и сырьевые проблемы. В условиях ограничения ресурсов нефти огромное значение приобретает уголь и другие низкокалорийные топлива в качестве сырья для химических и нефтехимических продуктов. В настоящее время проводится работа по созданию и освоению экономичных процессов и способов комплексной переработки углей, других ненефтяных видов горючих ископаемых в облагороженные твердые, жидкие и газообразные виды топлива и химического сырья.

Одной из важных проблем является широкое использование возобновляемых источников сырья и энергии, особенно биомассы. Около 90 % биомассы биосферы составляет биомасса наземных растений. Общие запасы биомассы на Земле оцениваются в 1836 млрд. тонн с энергосодержанием - 27 500 млрд. ГДж, что эквивалентно 640 млрд. тонн нефти.

Одна из важнейших задач современной технологии - разработка технологических процессов, исключая вредные выбросы в атмосферу и водоемы. Главным направлением решения экологических проблем является комплексное использование сырья и ускоренное внедрение малоотходных технологических процессов.

К важнейшим направлениям фундаментальных и прикладных исследований в области химических технологий относятся:

- химическая безопасность и охрана окружающей среды;
- новые высокоэффективные химико-технологические процессы, включая каталитические, мембранные, металлургические, электрохимические, а также процессы, связанные с применением высоких энергий и физических методов ускорения химических реакций;
- новые процессы углубленной и комплексной химической переработки минерального сырья, нефти, газа и твердых горючих ископаемых;
- химическая энергетика и создание новых химических источников тока и систем преобразования энергии;

- тонкий органический, неорганический и элементоорганический синтез с целью создания новых веществ и материалов;
- новые конструкционные и функциональные органические и неорганические материалы (полимерные, композиционные, керамические и металлические), эластомеры, искусственные и синтетические волокна, а также способы их защиты от коррозии и износа;
- новые методы инструментального химического анализа, химический мониторинг и диагностика химических процессов
- химическая информатика.

Основной чертой новой технологической идеологии является научный системный подход, рассматривающий в единстве физико-химический, физико-математический, инженерно-технический, экономический, экологический и социальный аспекты организации производства.

## 1.2. КРУПНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПАНИИ МИРА



**BASF SE, «Badische Anilin- & Soda-Fabrik»** крупнейший в Германии и в мире химический концерн. Штаб-квартира - в городе Людвигсфане в земле Рейнланд-Пфальц на юго-западе Германии. Основан в 1865 году.

BASF – The Chemical Company – лидер мировой химической отрасли. Портфель предложений концерна включает нефть и природный газ, а также химикаты, пластмассы, специальные химикаты, продукты для сельского хозяйства и продукцию тонкой химии.



**Dow Chemical Company** - американская химическая компания, вторая в мире по объёму продаж после BASF. Была основана 1897 году.

Dow Chemical выпускает промышленные, бытовые и сельскохозяйственные химикаты, пластмассы, медикаменты, химическую продукцию военного назначения, специализируясь, в основном, на полуфабрикатах для иных производств, а не на конечных потребительских товарах.



**Royal Dutch Shell** - британо-нидерландская нефтегазовая компания, вторая по величине компания в мире, согласно рейтингу Forbes (2009 год). Shell ведёт геологическую разведку и добычу нефти и газа в более чем 40 странах мира. Запасы нефти на 2009 год составляли 5,69 млрд баррелей (770 млн т), газа - 49,1 трлн куб. футов (1,38 трлн куб. м).

Также Shell полностью или частично владеет более 50 нефтеперерабатывающими заводами. В частности, компании

принадлежит один из крупнейших в Европе нефтеперерабатывающий завод Pernis в Нидерландах мощностью 10 000 т в сутки, завод «Стэнлоу» в Великобритании мощностью 12 млн т в год, три НПЗ во Франции общей мощностью 40 790 т в сутки. Shell принадлежит крупнейшая в мире сеть АЗС, которая насчитывает более 55 тыс. станций.

Помимо этого, Shell принадлежит значительное количество химических предприятий, а также производств солнечных батарей и иных альтернативных источников энергии.



**BP plc** до мая 2001 года компания носила название **British Petroleum** - британская нефтегазовая компания, вторая по величине торгующаяся нефтегазовая компания в мире.

Возникновение компании BP связано с обнаружением нефтяных запасов на Ближнем Востоке в начале двадцатого века.

Компания ведёт добычу нефти и газа во многих уголках земли, как на суше, так и на шельфе. Доказанные запасы BP на 2011 год составляли 17,748 млн. баррелей нефтяного эквивалента.

BP владеет нефтеперерабатывающими и нефтехимическими мощностями, сетью АЗС, выпускает масла под маркой Castrol. Также компании принадлежат доли в 10 газопроводах и пяти регазификационных терминалах в Северном море. Кроме того, компания владеет 47%-ной долей в газопроводе на Аляске, а также несколькими приёмными терминалами для сжиженного природного газа в Мексиканском заливе. В компании работает 83400 сотрудников (на 31 декабря 2011 года).

### 1.3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ ЭСТОНИИ

По данным Эстонской ассоциации химической промышленности в Эстонии насчитывается 78 компаний химического профиля, из которых 67 компаний имеют численность работающих до 50 человек и 11 компаний более 50 человек. На долю последних приходится 80,9% от общего объема реализации продукции.

Наибольшую конкурентоспособность показывают в Эстонии пять отраслей:

- производство химикатов и химических изделий;
- производство кокса и нефтепродуктов (в том числе сланцевое масло)
- производство бумаги и бумажных изделий
- производство металла;
- производство иных изделий из неметаллических минералов (в т.ч. стекло, цемент, известь и др.).

В Ида-Вирумаа находятся 12 предприятий химического профиля или 11,1% от общего числа всех эстонских фирм. На этих предприятиях работают 62% от занятых в химической промышленности Эстонии с оборотом 425 млн. EUR.

Основу промышленности Ида-Вирумаа образуют топливно-энергетический комплекс сланцевой энергетики, переработка сланца и производство химических продуктов.



Концерн *Viru Keemia Grupp* (VKG) является крупнейшим в Эстонии предприятием по производству сланцевого масла и сланцехимических продуктов. Промышленная переработка эстонского сланца-кукерсита была начата в 1924 году. Производство масла из горючего сланца является многолетней традицией в Эстонии.

Концерн *Viru Keemia Grupp* состоит из десяти предприятий, на которых работают примерно 1800 человек, годовой оборот в 2010 году составил около 2 миллиардов эстонских крон. В 2010 году на проектную мощность выведен сланцеперерабатывающий процесс *Petroter*, который основан на переработке мелкозернистого сланца с твердым теплоносителем. Это уникальная технология термической переработки горючих сланцев. Стоимость завода составила около 70 миллионов евро. На сегодняшний момент процесс *Petroter* проходит стадию патентирования. В 2012 году VKG планирует начать строительство второго аналогичного завода *Petroter-II*. За год предприятием производится свыше 250000 тонн и перерабатывается свыше 2 миллионов тонн сланцевого масла,



*Eesti Energia Õlitööstus AS* состоит из двух идентичных производственных линий *Enefit-140*, перерабатывающих мелкозернистый сланец. Такая мощность завода позволяет производить до 240 000 тонн жидкого топлива и 60 миллионов куб.м. пиролизного газа в год. В настоящий момент готовится к пуску завод масел нового поколения

*Enefit-280*. В 2011 году в США CFIUS (Committee on Foreign Investment in the United States) одобрило договор, подписанный между американской сланцевой фирмой *Oil Shale Exploration Company* (OSEC) и *Eesti Energia AS*.

По договору Eesti Energia AS приобретает 100% акций OSEC и, таким образом, становится владельцем крупнейшего сланцевого месторождения, находящегося в штате Юта. Это позволяет Eesti Energia AS начать подготовку к развитию в штате Юта сланцеперерабатывающей промышленности с дневным объемом производства до 57 000 баррелей. В США надеются, что дочерняя фирма Eesti Energia AS Enefit American Oil сможет выполнить свои обещания, создав до 2000 рабочих мест и приступить к производству сланцевого масла.



**Novotrade Invest AS** - это нефтехимический комплекс, включающий в себя:

- установку термической полимеризации по производству нефтеполимерных смол (стирольно-инденовой смолы, нефтеполимерной смолы HCR-105 и пластификатора каучука;
- установку по производству жидких нефтепродуктов (сольвентных фракций и масла ПТУ);
- установку атмосферно-вакуумной ректификации нефти, газового конденсата и жидких продуктов пиролиза;
- узел приготовления нефтеполимерного лака;
- узел производства легкого печного топлива (маркированного) и бункерных топлив типа DMA-DMB, RMA
- емкостные парки для хранения сырья и готовой продукции с объемом до 40000 м<sup>3</sup>.

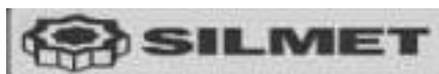


**Kiviõli Keemiatööstus OÜ** - это предприятие с 90-летней историей. Оно было основано в 1922 году, когда акционерное общество Eesti Kiviõli получило право на добычу и переработку сланца. Добываемый в карьере предприятия сланец дробится и делится на химический и энергетический. Химический (технологический) сланец, класс 25...125 мм используется для производства масла в генераторных установках. Производительность генераторной установки до 65 000 тонн в год. Энергетический сланец (класс 0...25 мм) поступает на электростанции.

**EASTMAN**

**Eastman Chemical Company.** Цех по производству бензойной кислоты был построен в 1985 году. В 1995 году завод получил статус совместного эстонско-американского предприятия, но уже через два года и по сегодняшний день предприятие работает со 100-процентным американским капиталом. Основными продуктами завода являются бензойная кислота (кристаллическая), бензоат натрия, являющийся консервантом в пищевых продуктах, и бензофлекс, относящийся к пластификаторам. Бензойная кислота используется в химической промышленности после дальнейшего синтеза для производства резиновых изделий, лакокрасочных продуктов. Кроме того, бензойную кислоту и её соли используют при консервировании пищевых продуктов, также часть солей используется и для производства охлаждающих жидкостей для автомобилей. Эфиры бензойной кислоты (от метилового до амилового) обладают сильным запахом и применяются в парфюмерной промышленности. Некоторые другие производные бензойной кислоты, такие как, например, хлор- и нитробензойные кислоты, широко применяются для синтеза красителей. Основным поставщиком сырья и, прежде

всего, толуола, для производства продукции завода являются предприятия Западной Европы. В год на заводе производится около 36 тыс. тонн бензойной кислоты, около 13 тыс. тонн натриевой соли и 19 тыс. тонн бензофлекса.



**Molycorp Silmet AS** является одной из крупнейших химических компаний в Ида-Вирумаа, на которой работает около 610 человек. Molycorp Silmet AS является первым в Европе независимым от поставок сырья из Китая производителем редкоземельных металлов, их оксидов, в том числе таких металлов, как ниобий и тантал. Эти металлы широко используются в электронике, оптике, здравоохранении, химическом оборудовании, электроприборах, авиации, сверхпроводниках. AS Molycorp-Silmet является одной из крупнейших наукоемких и высокотехнологичных компаний.



**OÜ Krimelte** – предприятие действует с 1994 года, собственное производство в Эстонии начало работу в 1998 году. Это ведущий европейский производитель строительных пен и шовной герметики эстонского происхождения. Кроме завода в Эстонии, Krimelte OÜ имеет производство в России и Дании. В 2011 года Krimelte OÜ приняло решение перевести все предприятия группы, занятые производством и продажей в Эстонии и за рубежом, а также торговые знаки Penosil и Tempsi, под один

бренд – **Wolf Group**.

Краски, лаки и другие отделочные материалы производятся в Эстонии тремя основными производителями: Akzo Nobel, дочерней компании ES Sadolin AS, Tikkurila AS, AS Eskaro.



Фирма ES Sadolin AS является крупнейшим производителем деревозащитных средств в концерне Akzo Nobel и представляет торговые знаки PINOTEX и SADOLIN. PINOTEX - продукты деревозащиты, известны во всей Западной Европе. SADOLIN - высококачественные краски и лаки для всех потребностей, история производства которых начинается с 1777 года. Качество всех продуктов соответствует высоким требованиям концерна Akzo Nobel и системы качества ISO 9001.



Eskaro AS входит в состав международного производственно-коммерческого холдинга ESKARO GROUP AB. В настоящий момент в структуру холдинга входит завод TRK Maalit OY в Финляндии, а также заводы в Таллинне, Минске и Санкт-Петербурге. Торговые представительства в Эстонии, Латвии, Литве, России, Украине и Белоруссии. Предприятия оснащены самым современным производственным оборудованием Westerlins, Oliver Y Battle и производит высококачественные краски, лаки, грунтовки, шпатлевки, клеи, эмали и антисептики для дерева.

Большое значение в Эстонии имеет производство пластмассы, которым занимаются преимущественно малые предприятия, производящие различные упаковки, пластмассовые детали, выключатели, провода, пленку и т.п. Очень многие предприятия пластмассовой промышленности находятся на острове Хийумаа, где производство пластмассы охватывает 4/5 валовой продукции промышленности.

Развитие эстонской химической промышленности и, в частности сланцеперерабатывающей промышленности, зависит от развития глобальных рынков нефти - газовой промышленности. В связи с хорошей глубиной научных исследований в области сланцев и наличием больших ресурсов горючих сланцев с хорошим качеством, эта отрасль должна стать ключевой отраслью в развитии экономики Эстонии.

В настоящее время стоит задача сохранения и дальнейшего развития потенциала химической науки, подготовки и обучения специалистов по химической безопасности, деятельности в области химической промышленности на основе новых технологий и процессов. Эти меры позволят обеспечить сохранение производства и экспортного потенциала химических веществ и химических продуктов и улучшить ситуацию с занятостью. Невозможно развивать экономику и все общество без знания по химии и химической промышленности.

Без передовых технологий химической промышленности не могут развиваться и такие инновационные отрасли, как биотехнологии, нанотехнологии, биомедицина и т.д.

## **1.4. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ОПЕРАТОРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Оператор химических процессов – это квалифицированный рабочий химической промышленности.

### ***Что это за работа?***

Оператор химических процессов управляет процессом, вводит в эксплуатацию технологическое оборудование и обеспечивает его функционирование. В работу оператора входят действия, начиная с приема исходных веществ до выдачи конечной продукции.

Основными служебными обязанностями оператора являются:

- обращение с химикатами и их обработка в соответствии с требованиями техники безопасности и защиты окружающей среды;
- проверка и регулирование производственного процесса;
- ввод в эксплуатацию и обслуживание технологического оборудования и регистрация показателей технологического режима;
- отбор проб и проверка качества;
- складирование, маркировка и отгрузка готовой продукции.

Характер работы, а также машины и оборудование, с которыми работает оператор, могут быть весьма различными в зависимости от продукции предприятия и особенностей производственного процесса.

Например, в промышленности, перерабатывающей горючие сланцы, оператор должен наблюдать за обработкой материалов путем дробления, нагревания, смешивания, дистилляции или фильтрации; на каком-либо другом предприятии – за производством химикатов, лекарств или гигиенических средств, или, например, за отделкой, гальванизацией и покрытием металлических изделий.

Операторы, имеющие большой опыт, руководят рабочей группой (организация работ, оценка выполнения работы, учет рабочего времени) и новыми работниками; анализируют протекание технологического процесса, проверяют безопасность труда.

### ***Каковы условия труда в данной профессии?***

Условия труда оператора могут быть различны в зависимости от того, на каком участке производственного процесса он работает. Вокруг может быть шум, вибрация, специфический запах, исходящий от химикатов. В случае, если производство имеет высокий уровень автоматизации, большую часть рабочего времени оператор может проводить за пультом, следя за процессом на экране компьютера. В случае непрерывного рабочего процесса работа может идти в несколько смен, по ночам и в выходные дни.

В соответствии с характером работы, оператор должен уметь управлять насосами, компрессорами, аппаратами высокого давления, реакторами, аппаратами тепловых процессов (печами, холодильными установками), дробилками, оборудованием для транспортировки веществ (конвейерами, элеваторами) и прочими устройствами (ситами, дозаторами, резервуарами и т.п.).

Для операторов предусматривается соответствующая рабочая одежда и средства личной защиты (например, респиратор, защитная одежда, перчатки и пр.).

### *Требования, предъявляемые к здоровью*

Профессия оператора химических процессов связана с химикатами, которые могут представлять опасность для здоровья и у сверхчувствительных людей вызывать аллергию. Возможными последствиями этой профессии могут являться экзема, раздражение дыхательных путей, аллергический бронхит, астма, вызываемая пылью, воспаление легких, воспаление глаз и др. Нежелательно работать в такой среде, где встречаются аллергены, которые человек не переносит. Если есть предрасположенность к аллергическим болезням, то, выбирая профессию, следует проконсультироваться у врача.

Оператором можно работать с 18 лет. Все работающие операторы периодически должны проходить медицинский осмотр.

### *Какие знания, умения и личностные качества требуются для этой профессии?*

Работа оператора химических процессов предполагает наличие интереса и знаний по предметам химия, физика, математика. Оператор должен знать физико - химические свойства сырьевых материалов, вспомогательных материалов, промежуточных продуктов и готовой продукции, понимать суть и содержание химических процессов, применяемых в производстве, знать профессиональную терминологию, понимать принципы работы оборудования химической промышленности, принципы работы измерительных приборов и автоматического оборудования, а также технологическую документацию (например, технологический регламент, правила техники безопасности труда).

Оператор должен уметь:

- принимать и складировать сырье;
- вести учет сырья, материалов, расхода энергии, учет количества готовой продукции;
- приводить в действие, эксплуатировать и останавливать технологическое оборудование;
- считывать показания измерительных приборов;
- управлять технологическими процессами;
- действовать в аварийных ситуациях;
- отбирать пробы;
- складировать, маркировать и выдавать конечную продукцию.

Очень важно уметь безопасно обращаться с химикатами.

В химической промышленности преобразуются и перерабатываются легковоспламеняющиеся газы, жидкости и твердые вещества. В результате этих процессов могут возникать взрывчатые смеси. Таким образом, работа оператора имеет повышенную опасность, и она требует строгого соблюдения требований техники безопасности труда, точности и способности быстро реагировать в аварийных ситуациях.

Работа требует дисциплинированности, выносливости к физической нагрузке и рутине, готовности к совместной работе, зрительной памяти и способности концентрироваться, пригодится также способность к обобщению и анализу.

### *Требования, предъявляемые к образованию. Возможности обучения профессии оператора*

Умения, необходимые для работы оператором, в большинстве случаев приобретаются на курсах, организованных предприятием, и в ходе практической работы под руководством наставников. Обучение на месте может длиться от 1 до 4 месяцев в зависимости от конкретного места работы и предыдущего опыта работы данного работника в этой области. В конце обучения нужно сдать экзамен.

Профессиональное обучение предлагает Ида-Вирумааский Центр Профессионального Образования, где на базе средней школы (2 года) можно получить свидетельство и сдать квалификационный экзамен по специальности **Оператор технологических процессов**. Прикладное высшее образование дает обучение в Ида-Вирумааском колледже Таллинского Технического университета по специальности **Технология топлив**.

### *Каковы возможности карьеры и перспективы на будущее?*

Операторы химических процессов могут найти работу в химической промышленности и родственных областях производства – в пищевой, фармакологической промышленности, бумажной, цементной промышленности, на предприятиях, занимающихся очисткой воды и переработкой отходов.

## 2. СЫРЬЁ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химическая промышленность перерабатывает огромные массы сырья, расходует большие количества воды, топлива и энергии.

Сырьё является одним из элементов, определяющих в значительной степени технологию производства, себестоимость и качество продукта. Стоимость сырья в среднем по химической промышленности составляет 60-70% себестоимости продукции. Поэтому расходовать его нужно экономно, изыскивать и применять дешёвое сырьё, по возможности использовать все компоненты сырья. С целью сокращения затрат на транспортировку необходимо на месте добычи сырья подвергать его обогащению и концентрированию. При изучении данной темы необходимо обратить особое внимание на основные направления в решении сырьевой проблемы. В химико-технологических процессах широко используются различные виды энергии (тепловая, электрическая, химическая и другие). Затраты на энергию составляют до 10% затрат на производство продукции. С целью удешевления химической продукции необходимо максимально использовать вторичные энергетические ресурсы – отходящие газы, горячие жидкости, пар и другие.

Для количественной оценки и анализа процессов, сравнения способов производства, выбора реакционных аппаратов проводят технологические расчёты. Необходимо уяснить принцип расчёта расходных коэффициентов, коэффициентов использования сырья и энергии.

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В производстве химических продуктов различают исходные вещества (сырьё), промежуточные продукты (полупродукты), готовые продукты, побочные продукты и отходы производства.

**Сырьё** (сырой материал) – это исходные вещества, используемые в производстве промышленных продуктов. Например, сырьём для получения сланцевого масла служит горючий сланец, для производства бензина и других моторных топлив – нефть, этилового спирта – древесина, зерно, картофель.

**«Технологическое» сырьё** – это сырьё, прошедшее ряд стадий обработки (обогащение, измельчение и т.п.). Например, измельчением древесины получают древесную щепу, которая служит технологическим сырьём для производства древесных плит; обогащением сланца получают технологический сланец, который идёт как сырьё на сланцехимические предприятия.

**Полупродукт** (полуфабрикат) – это материал, который получен в результате одной или нескольких стадий обработки сырья на данном предприятии и предназначенный для дальнейшей обработки и изготовления из него готовой продукции. Например, продукт производства аммиак может выступать как в качестве конечного продукта - удобрения, непосредственно вносимого в почву, так и полупродукта - сырья для производства азотной кислоты или карбамида.

**Вспомогательные материалы** – это материалы, которые не входят в состав готовой продукции, а только способствуют её формированию. К ним относят катализаторы, растворители, смазочные материалы, тара и т.п.

**Готовый продукт** – это результат производства, имеющий заданные свойства и готовый к потреблению.

**Побочные продукты** – это продукты, которые образуются в процессе переработки сырья наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Однако побочные продукты могут быть использованы и в качестве готовой продукции. Например, при взаимодействии олефинов с оксидом углерода и водородом (процесс оксосинтеза) в качестве основных продуктов реакции получают альдегиды (бутаналь и изобутаналь), а в качестве побочных продуктов образуются бутиловый и изобутиловый спирты.

**Отходы производства** - это побочные продукты, которые не находят применения на данном производстве. Они могут служить сырьем при производстве других продуктов. Большинство химических производств характеризуются образованием значительного количества отходов. Использование отходов одного производства в качестве сырья в других производствах снижает себестоимость продукции и способствует охране окружающей среды. Например, при термической переработке сланца в газогенераторах образуется большое количество коксозольного остатка. Небольшое его количество используют в качестве добавки при производстве цемента, а остальную массу складывают в отвалах.

## **2.2. СЫРЬЁ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

### **2.2.1. Классификация и виды сырья**

Сырьё является неотъемлемым элементом любого химико-технологического процесса. Источниками сырья для химической промышленности являются природные материалы, полупродукты и вторичное сырьё (отходы).

Сырьё химической промышленности классифицируют по различным признакам:

#### **по происхождению**

- первичное и вторичное;
- минеральное, растительное и животное;
- природное и искусственное;

#### **по агрегатному состоянию**

- твёрдое;
- жидкое;
- газообразное;

#### **по химическому составу**

- органическое;
- неорганическое;

#### **по запасам**

- невозобновляемое;
- возобновляемое.

Одна из наиболее распространённых классификаций сырья представлена в таблице 2.1.

**Таблица 2.1. Классификация сырья**

<b>С Ы Р Ь Ё</b>					
<b>ПРОМЫШЛЕННОЕ</b> Сырьё, которое добывают, производят и потребляют в промышленности					<b>СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЕ</b>
<b>ВТОРИЧНОЕ</b>	<b>ПЕРВИЧНОЕ</b> Сырьё, прошедшее первичную обработку				Сырьё, которое производят в отраслях сельского хозяйства и потребляют, главным образом, в легкой и пищевой промышленности
Отходы производства, физически или морально устаревшие предметы	<i>МИНЕРАЛЬНОЕ</i> Добытые из недр полезные ископаемые			<i>ИСКУССТВЕННОЕ</i>	
	Горючее	Рудное	Нерудное	Сырьё, полученное химическим путем	
	<i>Горючие ископаемые:</i> уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, торф	<i>Сырьё для получения металлов:</i> железная руда, бокситы, полиметаллические руды и др.	<i>Химическое сырьё:</i> фосфориты, апатиты, калийные соли и др. <i>Нехимическое сырьё:</i> известняк, гранит, мрамор, песок, глины и пр.		
Сланцевая зола, отходы пластмасс, металлолом, пластмассовые изделия, макулатура и др.				Пластмассы, каучук, искусственные волокна и др.	Хлопок-сырец, сахарный тростник, зерно, картофель и пр.

Промышленное сырьё может быть первичным и вторичным.

**Первичное сырьё** – это сырьё, прошедшее первичную обработку (например, добытые полезные ископаемые, хлопок-сырец). Первичное промышленное сырьё может быть *природным* и *искусственным* (синтетическим), произведенным в химических отраслях. В качестве первичного сырья для химических целей может быть использован широкий круг продуктов нефтепереработки: отходящие углеводородные газы различных процессов, различные жидкие продукты и даже сырая нефть.

**Вторичное сырьё** – это отходы производства, физически или морально устаревшие предметы, подлежащие переработке. Традиционными видами вторичного сырья являются лом и отходы металлов, отходы полимеров, текстиля, макулатуры. Они легко поддаются сбору и переработке. В качестве вторичного сырья отходы наиболее полно используются в металлургии, целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве строительных материалов. Некоторые виды продукции изготавливают полностью или почти целиком из вторичного сырья, это некоторые виды бумаги и картона, изделия широкого хозяйственного потребления из полиэтилена (ящики, ведра, поливочные шланги, пленка и т. д.).

Основным сырьём для химического производства служит ископаемое минеральное сырьё, залегающее в недрах земли.

**Минеральное сырьё** – это добываемые из земных недр полезные ископаемые. Обычно минеральное сырьё делят на три вида: рудное, нерудное и горючее.

**Рудным минеральным сырьём** называют горные породы, из которых получают металлы. Минералы руд содержат в основном оксиды и сульфиды металлов (реже самородные металлы), а также другие соединения, составляющие пустую породу. Типичными примерами являются железные, медные, хромовые, титановые и другие руды. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими.

**Нерудное минеральное сырьё** – это горные породы, используемые в производстве химических, строительных и других неметаллических материалов и не являющиеся источником получения металлов. Сюда относятся фосфориты, серосодержащее сырьё, поваренная соль, песок, глины, известняк и т. д.

**Горючее минеральное сырьё** объединено одним общим свойством – горючестью. К горючим ископаемым относятся бурые и каменные угли, нефть, природный газ, горючие сланцы, торф, сланцевый газ. По составу это сырьё является преимущественно органическим. Относительно недавно горючие ископаемые рассматривали только как топливо и использовали в основном как источник энергии. В то же время, горючие ископаемые относятся к числу важнейших видов химического сырья. Из них в настоящее время производят огромное количество разнообразных химических продуктов. Таким образом, горючее сырьё можно отнести к энергохимическим.

В результате переработки углей получают кокс, ароматические углеводороды, синтетические красители, лекарственные препараты, химические волокна, пластмассы, удобрения.

**Нефть** – это сырьё для получения различных видов топлива (бензин, дизельное и авиационное топливо, мазут), смазочных масел. Предприятия нефтеперерабатывающей промышленности являются сырьевой базой для нефтехимической промышленности и поставляют ей более 80 видов полупродуктов — прямогонные бензины, бутановую, бутан-бутиленовую и другие фракции, бензол, стирол, парафины, этилен, пропилен, ацетилен и пр. На основе полупродуктов производят полимерные материалы: синтетические смолы,

пластмассы, синтетический каучук, химические волокна. Конечные стадии производства - получение шин, резинотехнических и пластмассовых изделий, нитей из химических волокон.

Из простейшего углеводорода метана - главного компонента природного газа - получают органические соединения (например, метанол) и водород для синтеза аммиака.

**Растительное сырьё** – это сырьё растительного происхождения: древесина, сахарный тростник, картофель, зерно, хлопок, лён, каучконосы и т.п.

**Животное сырьё** – это сырьё животного происхождения: шерсть, жиры, пушнина, сырая кожа, кости животных и т.п.

Источниками растительного и животного сырья являются ресурсы естественной среды обитания: земельные, лесные, водные. Растительное и животное сырьё по своему назначению делится на *пищевое* и *техническое*. Пищевое сырьё перерабатывают в продукты питания, техническое - в продукты бытового и промышленного назначения. Например, твёрдые и жидкие растительные масла используют в производстве мыла, древесину - в производстве древесного угля, из рапсового масла получают биодизель, из костей животных - костную муку. Крахмал, наряду с традиционным использованием в производстве бумаги и картона, применяется для создания биоразлагаемых полимеров.

В зависимости от агрегатного состояния различают твёрдое, жидкое и газообразное сырьё (таблица 2.2.).

**Таблица 2.2. Классификация сырья по агрегатному состоянию**

Твёрдое		Жидкое		Газообразное	
Природное	Искусственное	Природное	Искусственное	Природное	Искусственное
Руды	Кокс	Нефть	Сланцевая	Природный	Коксовый газ
Уголь	Синтетический	Природные	смола	газ	Генераторный
Горючие	каучук	рассолы	Каменно-	Воздух	газ
сланцы	Химические	Вода	угольная		
Фосфориты	волокна		смола		

Экологическая классификация сырья основана на признаках его возобновляемости. По этому признаку сырьё можно разделить на невозобновляемое и возобновляемое.

**Невозобновляемое сырьё** – это сырьё, которое не восстанавливается совсем или восстанавливается медленнее, чем идёт его использование человеком. К невозобновляемому сырью относятся, в первую очередь, все минеральные ресурсы: руды металлов, горючие полезные ископаемые, строительные материалы. В процессе производственной деятельности невозобновляемое сырьё полностью уничтожается (например, ископаемое топливо) или рассеивается (например, металлы). Истощение запасов нефти и газа является крупнейшей ресурсной проблемой 21 века.

**Возобновляемое сырьё** – это ресурсы, которые по мере расходования воспроизводятся под действием природных процессов (например, фотосинтеза) или сознательных усилий человека. К возобновляемому относится сырьё растительного и животного происхождения (биомасса), некоторое минеральное сырьё (например, соли, осаждающиеся в озерах), воздух, вода. Темпы расхода этого вида сырья должны соответствовать темпам его потребления, иначе оно станет невозобновимым.

### 2.2.2. Вторичные материальные ресурсы

Любое производство, в том числе химическое, имеет отходы. Химическая промышленность - отрасль, потребляющая большое количество сырья, воды, энергии, следовательно, в процессе переработки образуется большое количество побочных продуктов, которые не всегда можно использовать как вторичное сырье, они накапливаются в виде отходов. Некоторые отходы требуют полного уничтожения (это относится в особенности к продуктам органических производств), поскольку они весьма токсичны. В связи с общемировой тенденцией перехода к малоотходным и безотходным технологиям, обусловленной ужесточением экологического законодательства и необходимостью ресурсосбережения, само понятие «отходы» можно считать устаревшим и некорректным. Наиболее соответствующим этой тенденции является понятие «побочные продукты».

**Отходами** следует считать такие остатки производства, которые практически невозможно использовать на данном этапе развития технологии и которые должны быть обезврежены и складированы или захоронены.

Другой же вид отходов, которые могут быть переработаны на данном этапе развития технологии, следует называть **технологическими остатками** или **вторичными материальными ресурсами (ВМР)**.

На предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, сланцехимической промышленности образуется большое количество твердых и жидких отходов (отработанные растворители, нефтяные шламы, кубовые остатки, коксозольный остаток и другие). Значительную их часть не используют, собирают в накопителях, складировывают в отвалах, что приводит к загрязнению окружающей среды. В то же время эти отходы являются крупным резервом материальных ресурсов, утилизация их может существенно улучшить технико-экономические показатели процессов.

Вторичные материальные ресурсы являются существенным источником химического сырья. Главной особенностью таких ресурсов является их постоянная воспроизводимость. ВМР могут полностью или частично заменить первичное сырьё и материалы в каком-либо химико-технологическом процессе. Например, золу сланцевых электростанций и отход переработки сланца – полукокс – можно использовать в производстве цемента, отходы сельского хозяйства и пищевой промышленности – в производстве биогаза. Повторное использование отходов расширяет сырьевую базу, сохраняет невозобновляемые источники первичного сырья, предотвращает загрязнение окружающей среды, улучшает экономические показатели производства.

Таким образом, химическая промышленность выступает не только как потребитель ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырьё.

### 2.2.3. Требования к сырью

Химическая промышленность использует разнообразные виды сырья. Многие химические продукты могут быть получены различными способами из разных видов сырья. Например, этиловый спирт можно получить из пищевого сырья (зерна, картофеля, кукурузы) и из этилена методами парофазной и серноокислотной гидратации; серную кислоту – из колчедана и из серы и т.п.

Нефть является единственным глобальным сырьем для производства моторных топлив и важнейшим - для химического синтеза. Однако постепенно ситуация изменяется. Исчерпание мировых запасов нефти вынуждает обратиться к другим источникам углеводородного сырья, наиболее значительными из которых являются уголь и природный

газ. Конверсией природного газа и угля получают синтез-газ – смесь CO и H<sub>2</sub>. Далее синтез-газ можно перерабатывать в аммиак, метанол, уксусную и муравьиную кислоты, формальдегид, синтетическое топливо, смазочные масла и другие продукты.

Сырьё, применяемое в химико-технологических процессах, должно обеспечивать:

- минимальное число стадий переработки в конечный продукт;
- минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению;
- минимальный расход сырья, материалов на получение единицы продукции;
- минимальные затраты энергии для создания оптимальных условий протекания процесса (осуществление процесса при возможно более низких температурах, давлении);
- минимальные потери энергии в окружающую среду и с продуктами;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

Сырьевая база химической промышленности разнообразна, причем многие виды сырья взаимозаменяемы, поэтому проблема выбора сырья является актуальной. Основной критерий, которым руководствуются при выборе сырья, - это экономическая эффективность.

#### 2.2.4. Рациональное и комплексное использование сырья

Ресурсы полезных ископаемых распределены по планете неравномерно. Их размещение зависит от строения земной коры. Некоторые ископаемые встречаются пространственно более равномерно, чем другие. Известняк, поваренная соль, железные руды, горючие сланцы доступны почти повсюду, в то время как нефть, природный газ, алмазы сконцентрированы в приемлемых количествах только в определённых районах. Сырьевой фактор для химической промышленности является решающим. Удельная доля сырья в себестоимости продукции колеблется от 45% до 90%. Поэтому проблема сырья и его рационального и бережного использования весьма актуальна для химического производства. При выборе источника сырья необходимо также учитывать современные и перспективные условия его получения, в том числе и местные условия.

Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

1. применение более дешёвых видов сырья;
2. использование отходов как вторичных материальных ресурсов;
3. комплексное использование сырья;
4. использование возобновляемого сырья;
5. применение концентрированного сырья;
6. замена пищевого сырья непищевым.

**Применение дешёвого сырья.** Поиск доступного и дешевого сырья является весьма актуальным вопросом. Прежде всего, необходимо стремиться использовать местное сырьё, не требующее дальних перевозок. Это сокращает расходы на его транспортировку. Долгое время считалось, что основным видом топлива и сырья для химической промышленности является уголь. Однако транспортировка нефти и газа по трубопроводам удобнее и дешевле, чем перевозка угля по железной дороге. В качестве местного топливно-энергетического и химического сырья можно использовать горючие сланцы или торф. Использование отходов других производств также позволяет сократить расходы на сырьё.

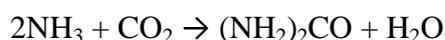
**Комплексное использование сырья.** Это означает использование всех компонентов сырья для производства различных продуктов. При комплексном использовании сырья нет отходов

производства: всё, что содержится в сырье, используется. Почти все месторождения полезных ископаемых являются комплексными и обычно содержат ряд полезных компонентов, извлечение которых является экономически целесообразным. В месторождениях нефти полезными компонентами являются попутный газ, сера; в месторождениях природного газа – конденсаты, сера; в месторождениях полиметаллических руд в различных соотношениях находятся олово, медь, никель, кобальт, вольфрам и целый комплекс редких металлов.

Комплексное использование сырьевых ресурсов предусматривает наиболее полное извлечение из недр полезных ископаемых, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов из добытого минерального сырья на всех стадиях его переработки, более полное использование отвалов горных пород и отходов обогатительных фабрик, тепловых электростанций, металлургических и химических производств и охрану окружающей среды.

Примером комплексного использования сырья является переработка топлив (угля, нефти, горючих сланцев), руд цветных металлов, растительного сырья. Так, при коксовании угля кроме целевого продукта - металлургического кокса - получают коксовый газ и смолу, переработкой которых получают многие ценные вещества (ароматические углеводороды, фенолы, пиридин, аммиак, и др.). Применение этих веществ в качестве продуктов привело к снижению себестоимости кокса. Серу получают при комплексном использовании различного сырья (нефти, природного газа, отходящих газов цветной металлургии).

Комплексное использование сырья связано с *комбинированием производств* - совмещением нескольких производств внутри одного предприятия. Так, при конверсии природного газа получают наряду с водородом (для синтеза аммиака) диоксид углерода, который в процессе синтеза аммиака не применяется. Поэтому совмещают производство аммиака с получением карбамида (мочевины):



Комплексное использование сырья позволяет свести к минимуму технологические потери сырья и полностью использовать отходы производства. Это позволяет расширить сырьевую базу, увеличить объём и ассортимент производимой продукции, снизить затраты сырья и энергии, уменьшить загрязнение окружающей среды промышленными выбросами. Комплексное использование сырья приводит к сокращению капитальных вложений в производство, снижению себестоимости продукции и улучшению технико-экономических показателей производства.

**Использование отходов.** Использование вторичных материальных ресурсов экономит традиционное сырьё и снижает загрязнение окружающей среды. В последние годы номенклатура используемых отходов в химической промышленности постоянно расширяется.

**Использование возобновляемого сырья.** Минеральные ресурсы, запасы нефти и другого органического сырья исчерпаемы. Цены на них постепенно растут, всё больше ужесточаются меры по охране окружающей среды. Эти факторы определяют поиск возобновляемого сырья. В качестве альтернативы ископаемым топливам всё шире применяют растительную биомассу, образующуюся в процессе фотосинтеза, и биоразлагаемые отходы. Из биомассы можно получить не только многие продукты нефтехимического синтеза, но и уникальные соединения, например, биологически активные вещества. Из растительного сырья получают спирты, органические кислоты, аминокислоты, удобрения, биопластики. Перспективной областью использования биомассы является производство синтетических топлив – биоспиртов, биодизеля и биогаза.

В настоящее время незаменимым материалом в производстве и быту являются пластмассы (синтетические полимеры). Они являются серьёзным конкурентом металлам, стеклу, керамике. Со временем потребляемые пластики неизбежно переходят в отходы. Большинство полимеров не разлагается в природе, что приводит к загрязнению окружающей среды и проблемам утилизации. Эти факторы предопределили исследования в области получения биоразлагаемых полимеров, пленок и волокон на основе возобновляемых природных ресурсов. Биопластики являются альтернативой обычным пластмассам. Наиболее широко для производства биопластиков используют крахмал и молочную кислоту (полилактиды). Другими перспективными материалами для получения биоразлагаемых пластиков являются целлюлоза, хитин, хитозан. Впрочем, создание новой промышленной химии на растительном сырье - дело будущего. Пока что основным сырьем для органического синтеза остаётся нефть.

**Применение концентрированного сырья.** Химические производства стремятся, как правило, использовать возможно более концентрированное сырье, в котором велико содержание (концентрация) тех или иных веществ. Использование такого сырья позволяет интенсифицировать процессы и получать продукцию лучшего качества с меньшими затратами. Применение концентрированного сырья в одних процессах уменьшает затраты топлива на нагревание реагирующих масс, а в других процессах позволяет эффективно использовать теплоту реакции, например, для производства пара. Концентрация полезных компонентов в сырье влияет на затраты, связанные с переработкой сырья. Для переработки менее концентрированного сырья необходим больший аппаратный объем. Природное сырьё не всегда является концентрированным, поэтому его предварительно обогащают на обогатительных фабриках или в самом химико-технологическом процессе.

**Замена пищевого сырья непищевым** важна для решения продовольственной проблемы. Например, этиловый спирт, используемый в больших количествах в производстве синтетического каучука, искусственных волокон, пластмасс и т.п., можно получить из пищевого сырья (зерна, картофеля, сахарной свёклы, сахарного тростника), а можно и гидролизом древесины или гидратацией этилена, который получают из нефти и природного газа. Для получения 1 т этилового спирта необходимо переработать около 10-11 т картофеля или 4 т зерна. В конкуренцию с пищевой промышленностью вошла и индустрия биотоплив. Ещё несколько лет назад в качестве исходного сырья для производства компонентов моторных топлив применялись в основном продукты сельскохозяйственного производства – от картофеля и свеклы до пшеницы, ржи, кукурузы и масличных культур. В настоящее время рассматривается возможность использования в качестве сырья для производства биотоплив древесины, лигнина, отходов сельскохозяйственного производства и водорослей. Растительное и животное сырье уже вытеснено, в основном, минеральным и синтетическим в производстве красителей, лаков, лекарственных веществ, душистых веществ и ряда других материалов. Вытесняется пищевое сырье веществами, полученными из природных газов, нефти и угля. Например, в бытовой химии использование мыла (производится из растительных и животных жиров) с каждым годом сокращается во всем мире и увеличивается применение синтетических моющих средств (исходным сырьём для их производства служат продукты нефтехимии).

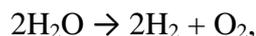
#### Вода в химической промышленности

Химическая промышленность использует воду в огромных количествах и для самых разнообразных целей. Это объясняется комплексом ценных свойств воды, её доступностью и удобствами применения. На производство готовой продукции в настоящее время расходуется следующее количество пресной воды (тонн): целлюлозы – 400-500, бумаги – 900-1000, азотной кислоты -80-180, синтетического волокна – 500. Именно поэтому химические предприятия строят возле водных источников.

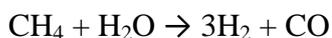
Вода используется:

- 1) для технологических целей
  - a) как сырьё и реагент;
  - b) как растворитель;
  - c) в качестве реакционной среды, экстрагента или абсорбента;
  - d) для промывки газов и твёрдых материалов от загрязнителей;
  - e) для получения пульп и суспензий;
- 2) для энергетических целей
  - a) как теплоноситель для нагревания веществ;
  - b) как хладагент для охлаждения веществ.

Например, электролизом воды получают водород и кислород



конверсией природного газа с водяным паром получают водород, необходимый для синтеза аммиака, и синтез-газ для производства метанола.



Вода служит реагентом в производстве минеральных кислот и щелочей, в производстве органических продуктов - спиртов, уксусного альдегида, фенола и других многочисленных реакциях гидратации и гидролиза.

Кроме того, воду на химических предприятиях применяют для растворения твёрдых, жидких и газообразных веществ.

Водяной пар и горячая вода имеют значительные преимущества перед другими теплоносителями - высокую теплоемкость, простоту регулирования температуры в зависимости от давления, высокую термическую стойкость и пр., вследствие чего являются уникальными теплоносителями при высоких температурах. Воду используют также как хладагент для отвода теплоты в экзотермических реакциях.

Производства в зависимости от целевого назначения воды предъявляют строго определенные требования к ее качеству, к содержанию примесей в ней. Допустимые количества примесей регламентируются соответствующими стандартами и техническими условиями. Природная вода, поступающая в производство, подвергается очистке различными методами в зависимости от характера примесей и требований, предъявляемых к воде данным производством.

В промышленности в целях экономии расхода воды применяют так называемую *оборотную воду*, т. е. использованную и возвращенную в производственный цикл.

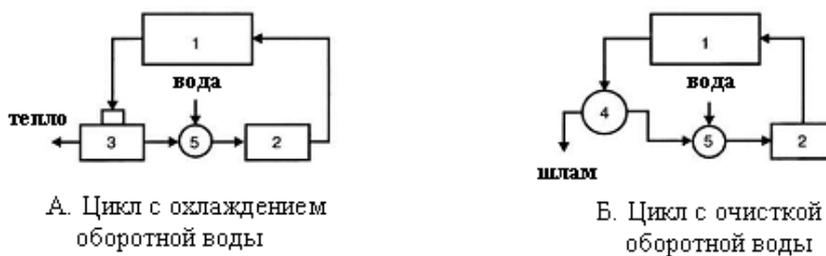


Рис. 2.1. Водооборотные циклы. 1 – технологическая установка, цех, предприятие; 2 – насосная станция; 3 – радиатор; 4 – очистные сооружения; 5 – камера для пополнения потерь воды (подпитка).

В химических производствах используют три схемы водооборота в зависимости от тех изменений, которые претерпевает вода в процессе производства:

- вода только нагревается и должна быть перед возвращением в цикл охлаждена, например, в градирнях (рис. 2.0., схема А);
- вода только загрязняется и должна быть перед возвратом очищена в специальных очистных сооружениях (рис.2.0., схема Б);
- вода в процессе и нагревается, и загрязняется; в этом случае используют комбинацию водооборотов первого и второго типов.

Водооборотные циклы технологических установок, цехов и химических предприятий в целом являются важнейшим фактором рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выброса загрязненных стоков в водоемы, а потребление свежей воды для ее восполнения ограничено только технологическими превращениями (в качестве компонента сырья) и естественными потерями.

### 2.3. ВОЗДУХ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Воздух** – сырьё практически неисчерпаемое. Воздух в химической промышленности применяют в основном как сырьё или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей.

**Технологическое применение воздуха** обусловлено химическим составом атмосферного воздуха (таблица 2.3).

Таблица 2.3. Состав сухого воздуха

Вещество	Химическая формула	Содержание по объёму, %	Содержание по массе, %
Азот	N <sub>2</sub>	78,08	75,52
Кислород	O <sub>2</sub>	20,95	23,15
Аргон	Ar	0,93	1,29
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	0,038	0,058
Неон	Ne	0,0018	0,0013
Гелий	He	0,000524	0,000073
Криптон	Kr	0,000114	0,0003
Ксенон	Xe	0,0000087	0,00004

Чаще всего используют кислород воздуха в качестве окислителя. Воздух широко применяют для проведения окислительных реакций в производстве серной, азотной и фосфорной кислот. Неполным окислением углеводов получают спирты, альдегиды, уксусную кислоту.

**Воздух** – сырьё для получения кислорода, азота, аргона и других газов. Замена воздуха кислородом позволяет значительно интенсифицировать производственные процессы. Кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, в больших количествах расходуют для кислородной плавки металлов, в доменном процессе и т.п. При ректификации получают также азот и инертные газы, в основном аргон. Азот используют в качестве сырья в производстве синтетического аммиака и других азотсодержащих веществ и как инертный газ. Аргон применяют для создания инертной атмосферы в ходе химического промышленного или лабораторного синтеза, если необходимо исключить процессы окисления. Сжиженные газы (азот, кислород, аргон и др.) широко используют в криогенной технике для получения глубокого холода и в процессах криохимической технологии (например, для получения чистых и сверхчистых продуктов).

Воздух, применяемый в качестве реагента, подвергается, в зависимости от характера производства, очистке от пыли, влаги и контактных ядов (веществ, отравляющих катализаторы). Для этого воздух пропускают через промывные башни с различными жидкими поглотителями (вода, щелочи и др.), мокрые и сухие электрофильтры, аппараты с влагопоглотительными сорбентами и пр.

**Энергетическое применение воздуха** связано, прежде всего, с использованием кислорода как окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив.

Воздух используется также как хладагент при охлаждении газов и жидкостей в воздушных холодильниках или в аппаратах прямого контакта (например, охлаждение воды в градирнях), при грануляции расплавов некоторых соединений (например, карбамида). В других случаях нагретый воздух применяют как теплоноситель для нагрева газов или жидкостей.

В пневматических барботажных смесителях используют сжатый воздух для перемешивания жидкостей и пульпы, в форсунках - для распыления жидкостей в реакторах и топках.

Сжатый воздух применяется при пневматическом способе транспортирования сыпучих продуктов. Пневмотранспортирование используют при необходимости подачи сырья, материалов, продукции на большие расстояния, в условиях сложной производственной компоновки.

## **2.4. ПОДГОТОВКА И ОБОГАЩЕНИЕ СЫРЬЯ**

Сырьё, предназначенное для переработки в готовую продукцию, должно удовлетворять определённым требованиям. Это достигается комплексом операций, составляющих процесс подготовки и обогащения сырья. Методы подготовки и обогащения сырья зависят от его агрегатного состояния.

Подготовка твёрдого сырья включает измельчение, классификацию, сушку.

Подготовка жидкого сырья заключается в его очистке от твёрдых и газообразных примесей. В качестве методов очистки от твёрдых примесей применяют отстаивание, фильтрование, центрифугирование. Газообразные примеси могут быть удалены нагревом или интенсивным механическим перемешиванием.

Газообразное сырьё подвергают предварительной очистке от жидких и твёрдых примесей. Для этого применяют методы, аналогичные методам очистки жидкого сырья от твёрдых примесей, а также очистку в электрофильтрах.

**Обогащением** сырья называется процесс отделения полезной части сырья (полезного компонента) от пустой породы (балласта) с целью повышения концентрации полезного компонента. Обогащение позволяет получать концентрированное сырьё.

Если обогащают твёрдые материалы, то полученный продукт, обогащённый полезной составной частью, называют *концентратом*, а отходы, содержащие пустую породу, - *хвостами*.

Если в сырье содержится несколько полезных компонентов, его делят на составные части (фракции), обогащённые тем или иным компонентом.

Обогащение необходимо также потому, что запасы концентрированного сырья в природе постепенно истощаются, и промышленность вынуждена отделять полезные компоненты бедного сырья от большого количества еще не используемой пустой породы. Обогащительные фабрики обычно строят в местах добычи сырья. При обогащении сырья на месте его добычи сокращаются транспортные расходы на перевозку его к месту переработки.

Обогащение полезных ископаемых осуществляют с помощью ряда последовательных операций, составляющих схему обогащения (рис.2.2.). При обогащении получают две или более фракций. Фракцию, обогащенную полезным компонентом горной породы, называют концентратом. Фракции, состоящие из минералов, не используемых в данном производстве, называют хвостами.

Методы обогащения основаны на различии физических и физико-химических свойств компонентов сырья, таких как размеры частиц, плотность, электропроводность, магнитная проницаемость, свойства поверхности (гидрофильность, гидрофобность), температуры плавления, сжижения и т.д. Методы обогащения разнообразны и принципиально различны для твёрдого, жидкого и газообразного сырья.

Методы обогащения твёрдого сырья подразделяют на механические (физические), физико-химические, химические и термические.

**Механические методы** основаны на различии физических свойств компонентов сырья, таких как размер частиц, плотность, твёрдость, электропроводность, магнитная проницаемость и др. Важнейшими механическими способами обогащения твёрдого сырья являются рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитная и электростатическая сепарация.

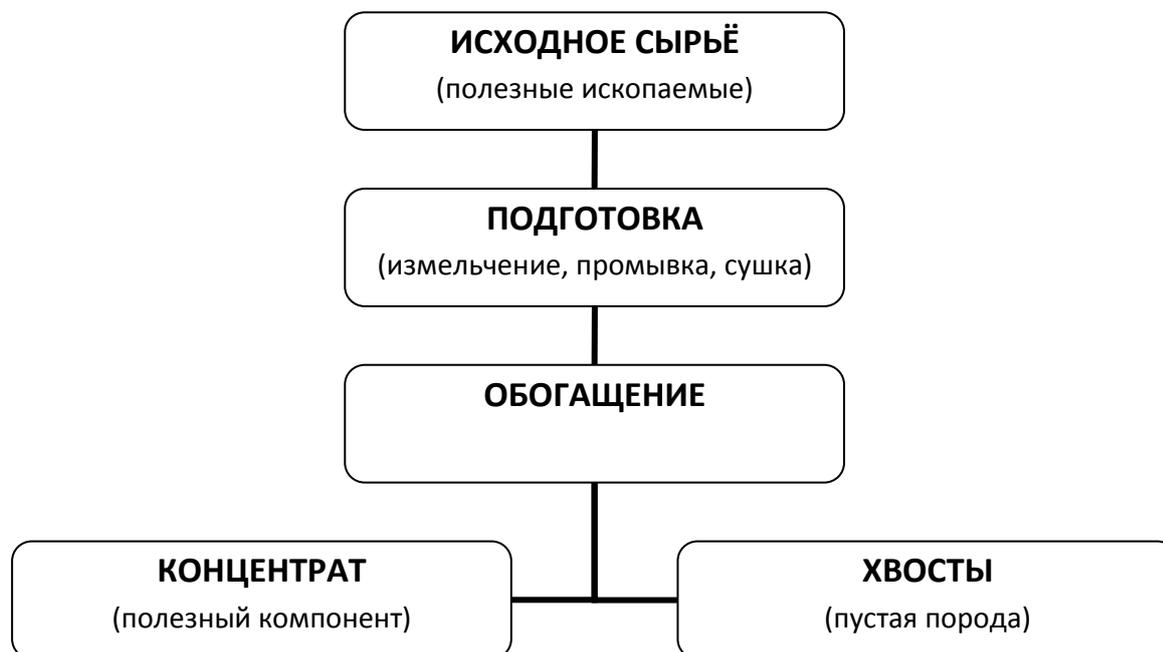


Рис. 2.2. Схема обогащения сырья

К **физико-химическим методам** относится флотация.

**Химические методы** обогащения основаны на применении реагентов, которые избирательно (селективно) растворяют одно из веществ, входящих в состав смеси, или на образовании и осаждении новых соединений. К химическим методам обогащения относится выщелачивание. Выщелачивание – это метод извлечения ценных компонентов путём их растворения в воде, растворах кислот, щелочей, солей с окислителями или восстановителями, а также в органических растворителях. Методом выщелачивания извлекают из руд и концентратов цветные металлы, уран, золото, хлорид калия из сильвинита и др.

**Методы термического обогащения** основаны на различии температуры плавления отдельных составляющих сырья. Эти методы используются в промышленности сравнительно редко. Таким методом осуществляют выплавку серы (температура плавления 113°C) непосредственно из подземных залежей.

Химические и термические методы обогащения имеют ограниченное применение в химической технологии и являются объектом изучения спецкурсов.

Для твёрдого сырья чаще всего применяют механические способы обогащения – рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную сепарацию, а также физико-химический метод – флотацию. Исходный материал вначале дробят и измельчают с целью доведения его до размеров, пригодных для осуществления обогатительных процессов. Для дробления применяют дробилки, доводящие материал до крупности частиц 20-30 мм. Тонкое измельчение осуществляют в мельницах. Ниже будут рассмотрены наиболее широко применяемые механические и физико-химические методы обогащения твёрдых материалов.

### 2.4.1. Грохочение

**Грохочение** – процесс классификации частиц по их геометрическому размеру. Форма частиц и плотность материала, из которого они состоят, могут иметь определённое значение, но в гораздо большей степени разделение зависит от размера частиц.

Рассеивание (грохочение) применяют для разделения твёрдой породы, содержащей минералы различной прочности и образующей при измельчении зёрна разной величины. При последовательном пропуске измельчённого сырья через грохоты - металлические сита с отверстиями разных размеров – происходит разделение на фракции, обогащённые определённым минералом. Рассеиванием обогащают, например, сланец, разделяя его на концентрат и пустую породу (содержащую в основном известняк), фосфатное сырьё и др.

Грохот представляет собой механическое вибрационное сито (рис. 2.3). Своё необычное название он получил из-за характерного звука (грохота), издаваемого в процессе работы. Минералы, входящие в состав сырья, имеют различную прочность. При дроблении менее прочные (хрупкие) материалы дробятся на более мелкие зёрна, чем более прочные. Если после измельчения такое сырьё просеять через сита с различной величиной отверстий, то с отдельных сит можно получить фракции, обогащённые тем или иным минералом.

Грохочение часто производят и для разделения однородного материала на куски или зёрна определённого размера.

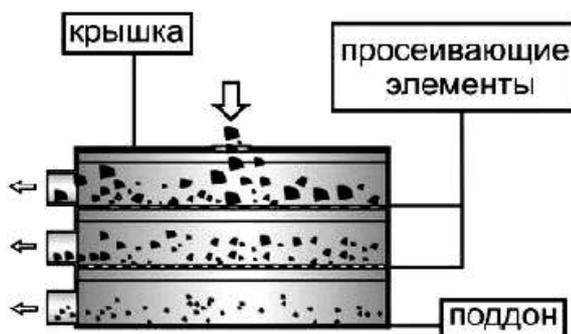


Рис. 2.3. Схема грохота

**Грохот** – один из основных видов технологического оборудования обогатительных фабрик.

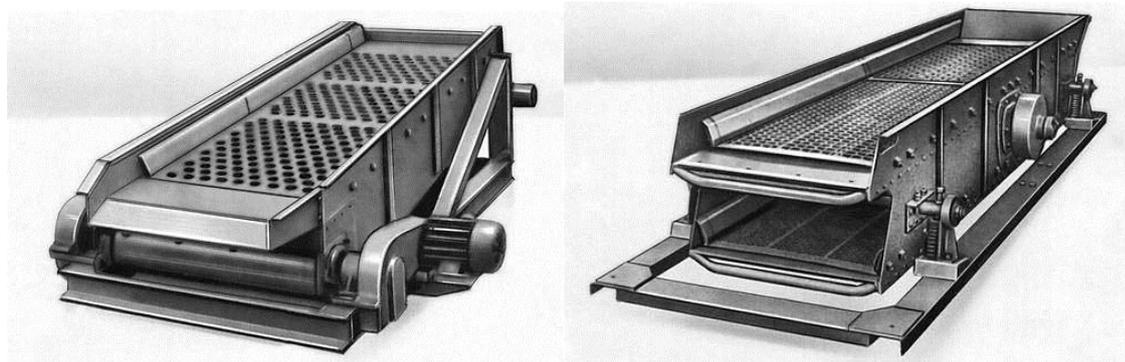


Рис. 2.4. Вибрационный грохот с одним и двумя ситами

Грохоты могут быть плоскими и цилиндрическими (барабанными). Плоские грохоты состоят из одного или нескольких сит. Сита имеют небольшой наклон для скольжения крупной фракции и снабжены механизмами для сотрясения, вибрации или качания (на рис. 2.4 и 2.5 вибрационный и дисковый грохоты). Материал, двигаясь по ситам грохота, расслаивается: чем

крупнее частицы, тем выше слой, в котором они движутся. Частицы, размер которых в поперечнике меньше размера отверстия сита, достигнув его поверхности, проваливаются через отверстие, т.е. просеиваются (в нижний, подрешётный, продукт). Более крупные частицы скатываются по ситам и образуют верхний, надрешётный, продукт.



Рис. 2.5. Дискосый грохот

Барабанный грохот (рис. 2.6. и 2.7.) представляет собой наклонный вращающийся барабан с отверстиями. Исходный материал поступает внутрь барабана. При движении происходит разделение материала на фракции.

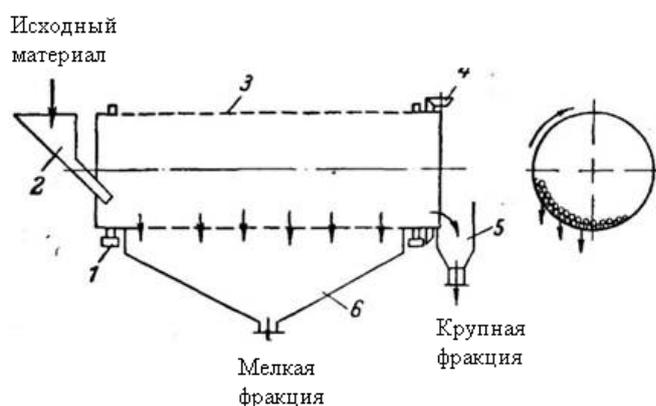


Рис. 2.6. Схема барабанного грохота



Рис. 2.7. Грохот цилиндрический вращающийся

Эффективность грохотов зависит от многих факторов: крупности, формы частиц исходного материала и его нагрузки на грохот; типа грохота; размера и формы отверстий сита, его длины и угла наклона. Максимальная эффективность у барабанных грохотов 60-70%, качающихся 70-80%, вибрационных 90-98%.

#### 2.4.2. Гравитационное обогащение

**Гравитационное обогащение** (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц разной плотности и крупности в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Чаще всего проводят мокрое обогащение. Гравитационные способы применяют для обогащения сырья в производствах силикатных материалов, минеральных солей, в металлургии, а также при обогащении углей и сланца.

Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения приведена на рис. 2.8., а внешний вид аппарата – на рис. 2.9. Измельченный материал, перемешанный с водой в

смесителе, подается в виде пульпы в отстойник, разделенный вертикальными перегородками на три осадительные камеры. Каждая камера снабжена в нижней части бункером (конусообразным днищем). Самые крупные и тяжелые частицы оседают наиболее быстро в камере I, средние – в камере II, легкие – в камере III. Наиболее мелкие и легкие частицы породы уносятся водой из отстойника.

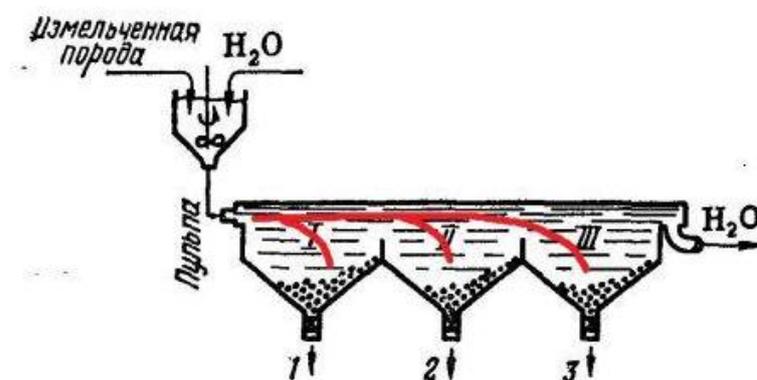


Рис. 2.8. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

I, II, III – осадительные камеры;

1 – выпуск тяжелой (крупнозернистой) фракции; 2 - выпуск средней фракции; 3 - выпуск легкой (мелкозернистой) фракции.



Рис. 2.9. Машина для гравитационного обогащения полезных ископаемых

К аппаратам мокрого гравитационного обогащения, основанного на действии центробежной силы, относится *гидроциклон*. Корпус гидроциклона имеет цилиндрическую и коническую части (рис. 2.10.). Через боковой патрубок по касательной к цилиндрическому корпусу подается под давлением разделяемая пульпа. При вращении пульпы тяжелые частицы под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам, уплотняются, движутся по спиральной траектории вниз и выводятся из нижней части гидроциклона. Взвешенные в жидкости легкие частицы, передвигаясь во внутреннем спиральном потоке, поднимаются по шламовому патрубку в камеру слива и удаляются из неё.

Габариты гидроциклонов по сравнению с габаритами осадительных камер меньше, а производительность больше.

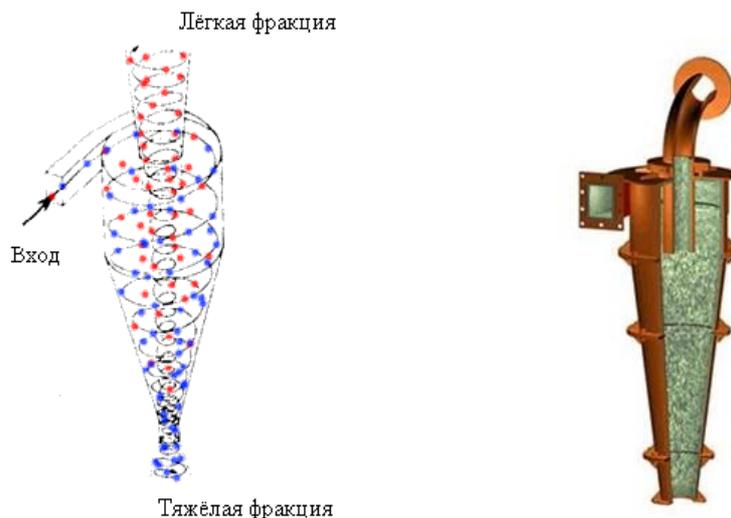


Рис. 2.10. Схема и общий вид гидроциклона

**Обогащение в тяжёлой среде.** Метод обогащения в тяжёлой среде основан на различной плотности разделяемых компонентов и тяжёлой среды (плотность которой больше плотности воды, обычно 2,5 – 3,5 г/см<sup>3</sup>). Применяется для всех видов твёрдых горючих ископаемых (углей, антрацитов, горючих сланцев), руд чёрных и цветных металлов, фосфатных руд.

Сущность процесса обогащения в тяжёлых средах заключается в том, что если компоненты обогащаемых полезных ископаемых (например, сланец и известняк) различаются по плотности, то при погружении этих полезных ископаемых в среду промежуточной плотности получают две фракции – осевшая и всплывшая. В одной из фракций концентрируются полезные минералы, а в другой – пустая порода. Частицы, плотность которых выше плотности суспензии, погружаются на дно, менее плотные всплывают на поверхность и удаляются гребками. Плотность известняка больше, чем плотность сланца, поэтому более тяжёлые частицы известняка оседают на дне, а более лёгкие частицы сланца всплывают на поверхность. Известняк образует остаток обогащения и вывозится в отвал. Тяжёлые суспензии готовят из смеси тонкоизмельчённых твёрдых частиц (утяжелителей) и воды. В качестве утяжелителей применяют магнетит, ферросилиций, неорганические соли. Плотность суспензии регулируется концентрацией в ней утяжелителя.

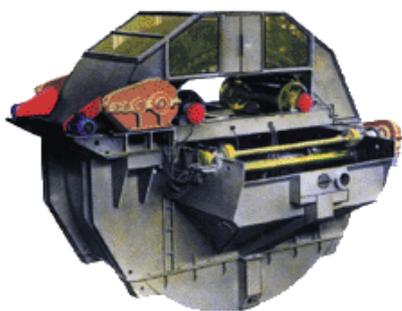


Рис. 2.11. Сепаратор для обогащения в тяжёлой среде

Основное преимущество обогащения в тяжёлых средах в том, что этот метод позволяет достичь чёткого разделения компонентов даже при небольшом различии их плотности. Недостатком является необходимость регенерации суспензий.

Аппараты для обогащения в тяжёлых средах – сепараторы (рис.2.11) – представляют собой ванны различных конфигураций (конусные, пирамидальные, барабанные и др.), с устройствами для вывода продуктов обогащения.

**Сухое гравитационное обогащение.** При сухом гравитационном обогащении применяют воздушные сепараторы (рис. 2.12.).

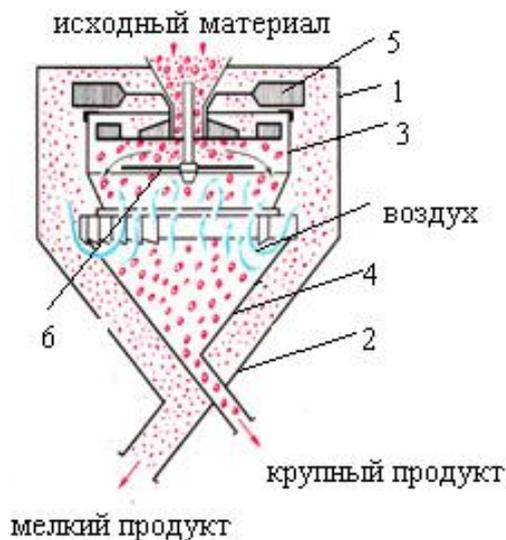


Рис. 2.12. Схема сепаратора  
1 – внешний цилиндр; 2 – конус; 3 – внутренний цилиндр; 4 – конус; 5 – крыльчатка вентилятора; 6 – тарелка.

### 2.4.3. Флотация

**Флотация** – широко распространённый и универсальный способ обогащения. Она основана на различии в смачиваемости минералов, входящих в состав руды.

Схема процесса флотации приведена на рис. 2.13.

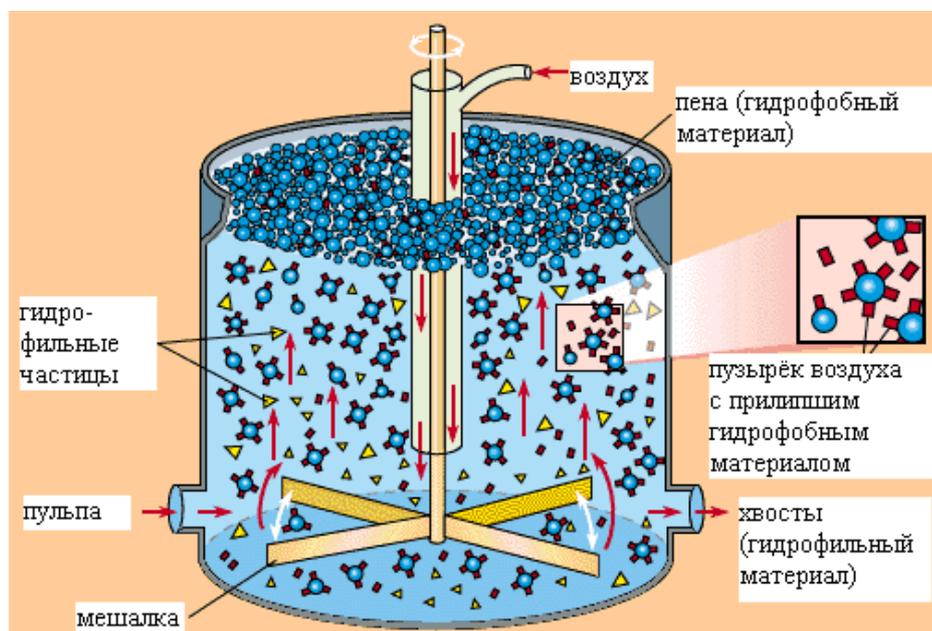


Рис. 2.13. Схема процесса флотации

Частицы несмачиваемого (гидрофобного) минерала прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность воды. Частицы смачиваемого (гидрофильного) материала

обволакиваются плёнкой жидкости и, преодолев силы поверхностного натяжения жидкости, опускаются на дно аппарата (рис. 2.14.).

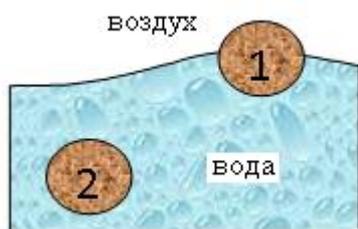


Рис. 2.14. Движение частиц в жидкости: 1 – несмачиваемая (гидрофобная) частица, 2- смачиваемая (гидрофильная) частица.

Прилипание к пузырькам усиливается при селективном покрытии частиц одного из минералов поверхностно-активным веществом.

Большинство минералов природных руд мало отличаются по смачиваемости друг от друга. Для их разделения нужно создать условия неодинаковой смачиваемости водой отдельных компонентов породы. Для этого применяют различные флотационные реагенты. Они избирательно усиливают или ослабляют смачиваемость водой, а также прилипаемость к пузырькам воздуха взвешенных минеральных частиц.

К веществам, понижающим смачиваемость, относятся т.н. *собиратели*, или *коллекторы*. К ним относятся олеиновая кислота, нафтеновые кислоты, парафин и др. Собиратели покрывают поверхность частиц гидрофобной плёнкой, чем и объясняется их всплывание. Чтобы затруднить всплывание частиц отдельных минералов, в суспензию вводят *подавители*, или *депрессоры* (щёлочи, соли щелочных металлов и др.). Подавители повышают гидрофильность поверхности частиц минералов и затрудняют их всплывание.

Флотацию проводят во флотационных машинах различного типа. Различия в конструкциях флотационных машин в основном определяются способом аэрации пульпы.

По этой характеристике машины делят на три группы:

- 1) механические (перемешивание пульпы, засасывание и диспергирование воздуха осуществляется импеллером);
- 2) пневмомеханические (воздух подаётся воздуходувкой, диспергирование и перемешивание пульпы выполняются импеллером);
- 3) пневматические (перемешивание и аэрация пульпы осуществляется подачей сжатого воздуха через аэраторы различных конструкций).

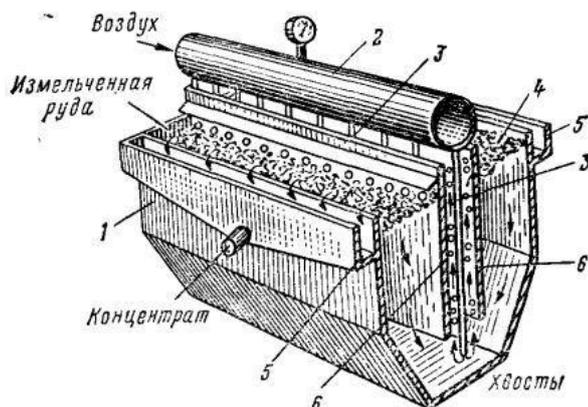


Рис. 2.15. Схема флотационной машины  
1 – камера; 2 – коллектор воздуха; 3 – воздушные трубки; 4 – пенный продукт; 5 – жёлоб; 6 – перегородки.

На рис. 2.15. приведён схематичный поперечный разрез машины с воздушным перемешиванием. Тонкоизмельчённая взвесь породы с флотореагентами подаётся в машину, состоящую из камеры 1, внутри которой установлены перегородки 6. Между перегородками расположены воздушные трубки 3. По ним из коллектора 2 в камеру подаётся воздух под давлением, который перемешивает пульпу. Пузырьки воздуха, поднимаясь вверх, увлекают за собой частицы гидрофобного материала, всплывающего на поверхность воды. Для удержания на поверхности всплывших частиц гидрофобного минерала в суспензию вводят вещества, образующие пену – пенообразователи. Пену вместе с частицами гидрофобного минерала снимают с поверхности жидкости через борт камеры в жёлоб 5. Далее пена поступает на сгущение (разрушение) и фильтрование. Отделённые твёрдые частицы минерала сушат и в виде концентрата поступают на дальнейшую переработку или потребителю. Частицы, осевшие на дно камеры, выводятся в виде флотационных хвостов.

Вводя в суспензию различные флотореагенты, можно обеспечить *коллективную* флотацию, т.е. разделить руду на концентрат, содержащий несколько полезных компонентов, и хвосты, не содержащие ценных компонентов. Также можно создать такие условия процесса флотации, когда в концентрат будет переходить какой-либо один определённый минерал, а в хвосты – пустая порода и другие минералы. Такая флотация называется *избирательной* или *селективной*.

Широкое использование флотации для обогащения полезных ископаемых привело к созданию разных конструкций машин. Каждая машина состоит из ряда последовательно расположенных камер с приёмными и разгрузочными устройствами для пульпы. Каждая камера снабжена аэрирующим и пеносъёмным устройством. Различают одно- и многокамерные флотационные машины (рис.2.16.).

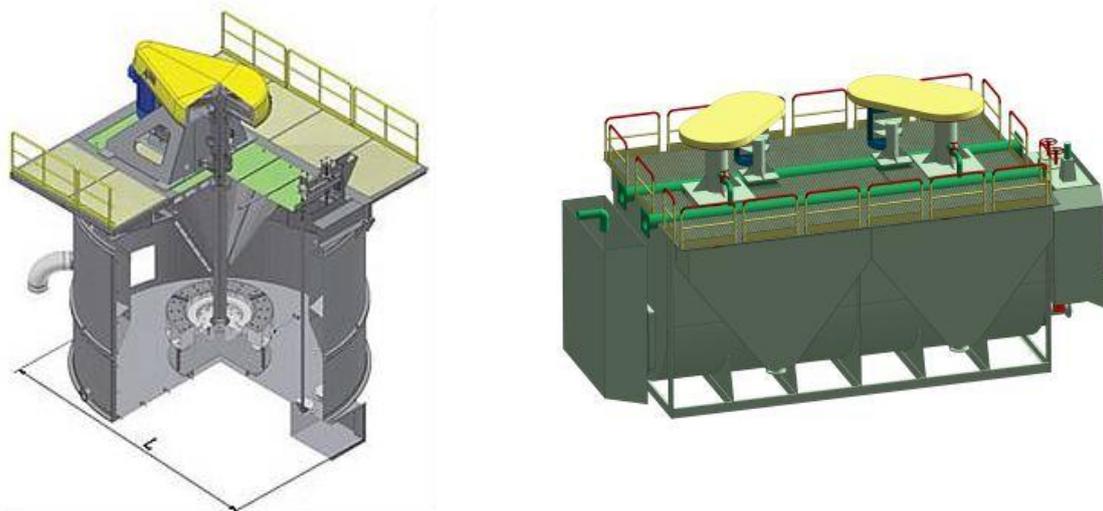


Рис. 2.16. Пневмомеханическая флотационная машина одно- и двухкамерная

Многокамерные машины позволяют реализовать сложные схемы обогащения с получением нескольких концентратов. На рис. 2.17. изображён общий вид цеха флотации.

Флотация – один из широко применяемых промышленных методов обогащения сырья. Это объясняется тем, что при применении флотореагентов, имеющих различные свойства, можно обогащать и разделять на фракции самые разнообразные горные породы. Флотация используется также для очистки воды от органических веществ и твёрдых взвесей, разделения смесей, ускорения отстаивания в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности.



Рис. 2.17. Цех флотации

#### 2.4.4. Электромагнитная сепарация

Электромагнитное обогащение основано на различиях в магнитной проницаемости компонентов сырья. Разделение осуществляют в электромагнитных сепараторах (рис. 2.18.). Метод применяют для отделения магнитного железняка, хромистого железняка и других магнито-восприимчивых материалов от пустой породы, а также для удаления стальных предметов, случайно попавших в руду.

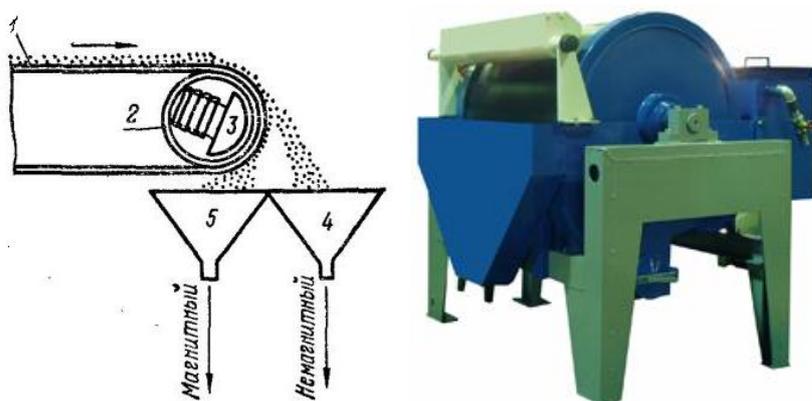


Рис. 2.18. Схема и внешний вид электромагнитного сепаратора  
1- ленточный транспортёр, 2 – барабан, 3- электромагнит, 4 - бункер для немагнитного материала, 5 – бункер для магнитного материала.

Материал после измельчения поступает на движущийся ленточный транспортёр 1, имеющий барабан 2, снабжённый электромагнитом 3. При соприкосновении ленты с поверхностью барабана частицы немагнитного материала ссыпаются с ленты в бункер 4. Частицы магнитного материала прилипают к ленте и продолжают двигаться до тех пор, пока лента не пройдёт магнитную поверхность барабана, и они не оторвутся от неё. После этого магнитные частицы ссыпаются в бункер 5.

#### 2.4.5. Выделение ценных компонентов из жидкостей и газовых смесей

Для выделения ценных компонентов из жидкостей применяют выпаривание растворителя, вымораживание, экстракцию, осаждение, мембранные технологии. Например, выпаривание

воды из растворов часто применяют в цветной металлургии, а вымораживание – при концентрировании природных рассолов в зимнее время.

**Экстракция** – извлечение и разделение компонентов раствора путём их перевода из одной жидкой фазы в другую, содержащую экстрагент, при контакте обеих фаз. Экстракция используется в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, технологии редких металлов, для извлечения и концентрирования урана и других отраслях.

Завершающим этапом гидрометаллургического производства являются процессы, связанные с химическим осаждением примесей и концентратов металлов. В большинстве случаев осаждение проводят путём добавления реагентов.

Газовые смеси разделяют, используя различия компонентов смеси в температурах кипения, растворимости и других свойствах. Разные температуры кипения дают возможность при сжатии и сильном охлаждении последовательно конденсировать отдельные компоненты. Уже давно известна технология разделения воздуха на основные компоненты с помощью низких температур. Принцип работы криогенных установок основан на сжижении воздуха и последующем его разделении на азот, кислород и аргон. Широкое распространение для разделения газовых смесей находят методы сорбции (абсорбция или адсорбция).

**Мембранная технология** – это одно из новых направлений развития химических технологических процессов, целью которых является разделение жидких и газовых смесей с помощью полупроницаемых мембран. Процесс разделения основан на том, что некоторые компоненты системы проходят через мембрану медленнее других или вовсе задерживаются. Эффективность разделения оценивается показателями «селективность», «производительность», «коэффициент разделения». Разделение смесей через мембрану осуществляется в основном при температуре окружающей среды без фазовых превращений, что обуславливает простоту конструкции мембранных аппаратов и экономичность процесса.

Мембранные процессы разделения жидких и газообразных сред нашли применение в следующих областях:

- извлечение и концентрирование химических продуктов из различных сред (мембранная экстракция);
- получение ценных нефтепродуктов из отходящих газов нефтепереработки и газового конденсата; селективное выделение биогаза при переработке органических отходов;
- регенерация ценных компонентов для повторного использования;
- получение обессоленной и очищенной воды;
- процессы защиты окружающей среды от загрязнения.

Интересные перспективы открывает мембранное разделение газовых смесей. Например, из воздуха можно получить азот и использовать его для создания инертной среды в различных отраслях промышленности, или обедненный кислородом воздух и использовать его в хранилищах овощей и фруктов для предотвращения гниения, при перевозке нефтепродуктов для исключения воспламенения. Но также легко получить и обогащенный кислородом воздух, который необходим для интенсификации процессов горения, в металлургии, системах очистки сточных вод для ускорения процессов окисления органических соединений и др.

Мембранные системы применяют на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах для извлечения водорода, олефинов. Мембраны позволяют получить практически чистый водород, что очень важно для развивающейся водородной энергетики.

Особенно актуально развитие технологии мембранного разделения смесей углекислого газа с другими газами. Углекислый газ считают парниковым газом, влияющим на климат Земли. Его много в дымовых газах электростанций, выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, биогазе, полученном как результат микробиологических процессов, и т.д. С другой стороны, чистый  $\text{CO}_2$  нужен в сварочном производстве, пищевой промышленности, технологиях получения низких температур и др. Мембранные технологии позволяют извлекать диоксид углерода из вышеназванных газов.

Достоинствами мембранных технологий являются отсутствие реагентов, простота оборудования, низкие энергозатраты.

## 2.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Энергия является одной из важнейших потребностей производства. Любой технологический процесс немалозначим без затрат энергии и энергоресурсов. Современная химическая промышленность потребляет значительные количества топлива и электроэнергии. Энергия затрачивается не только на проведение химических реакций, но также на транспортировку материалов, дробление и измельчение твёрдых веществ, сжатие газов, фильтрацию и др.

Потребление энергии химическим производством оценивается его энергоёмкостью. **Энергоёмкостью** производства называется количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции.

**Расход энергии** определяется количеством киловатт-часов (кВт·ч), килоджоулей (кДж), килокалорий (ккал) или же количеством топлива (тонн, килограмм, кубических метров), затраченных на производство единицы массы или объёма продукта. Например, кВт·ч/т, МДж/т, Гкал/т, т/т, кг/м<sup>3</sup> и т.п. Расход энергии на получение различных химических продуктов не одинаков: имеются производства с высокой и низкой энергоёмкостью. Из массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоёмкими являются жёлтый фосфор (13000-20000 кВт·ч/т), аммиак (2300-3500 кВт·ч/т), ацетилен, пластмассы, синтетические смолы, метанол, искусственные волокна и др.

Критерием экономичности использования энергии всех видов является коэффициент использования энергии, равный отношению количества энергии, теоретически необходимой на производство единицы продукции ( $W_{\text{теор}}$ ), к количеству энергии, практически затраченной на это ( $W_{\text{пр}}$ ):

$$\eta = \frac{W_{\text{теор}}}{W_{\text{пр}}}$$

Для высокотемпературных эндотермических процессов коэффициент использования тепловой энергии не превышает 0,7, то есть до 30% энергии уходит с продуктами реакции в виде тепловых потерь.

### 2.5.1. Виды энергии

В химической технологии используют почти все виды энергии: электрическую, тепловую, химическую, световую, ядерную. Вид применяемой энергии зависит от технологического процесса. Наиболее широко используют тепловую, электрическую энергию и энергию топлива.

**Тепловая энергия** применяется:

- для осуществления различных физических процессов, не сопровождающихся химическими реакциями (нагрева, плавления, сушки, выпарки, дистилляции и т.п.);
- для нагрева реагентов с целью осуществления эндотермических реакций.

По видам используемой тепловой энергии процессы подразделяют на высоко-, средне- и низкотемпературные и криогенные процессы.

**Высокотемпературные процессы** протекают при температурах свыше 500°C. Это процессы обжига сырья, газификации, конверсии природного газа и другие. Энергию, необходимую для осуществления таких процессов получают при сжигании различных видов топлив (природного газа, угля, кокса, жидкого топлива, коксового и генераторного газов) непосредственно в технологических устройствах.

**Среднетемпературные процессы** протекают при температурах 150-500°C и низкотемпературные при температурах менее 150 °С. К таким процессам относятся термический пиролиз и крекинг, выпарка, дистилляция, сушка, обогрев и другие. Низкопотенциальную энергию используют также для обогрева помещений, коммунального горячего водоснабжения, вентиляции. Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода.

**Криогенные процессы** протекают при температуре ниже 120К (минус 153°C). Их используют для сжижения и отверждения газов, разделения воздуха.

**Электрическая энергия** применяется для проведения электрохимических процессов (электролиза растворов и расплавов) и электротермических процессов (нагревание, плавление, возгонка, синтеза при высоких температурах). Кроме того, электрическую энергию применяют для электроосаждения пылей и туманов (в электрофильтрах), для контроля и автоматизации химико-технологических процессов. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

**Механическая энергия** необходима для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров, вентиляторов, транспортёров и т.п.

**Химическая энергия**, выделяющаяся в результате экзотермических химических реакций, является источником тепла для обогрева реагентов, используемых для проведения реакции. Химическая энергия применяется также в гальванических элементах и аккумуляторах, где она преобразуется в электрическую.

**Световая энергия** используется для осуществления различных фотохимических реакций: синтеза хлороводорода из элементов, галогенирования органических соединений и др. Фотоэлектрические явления, при которых происходит превращение световой энергии в электрическую, нашли применение для автоматического контроля и управления технологическими процессами.

## 2.5.2. Источники энергии

Как известно, почти все виды энергии на нашей планете имеют один первоначальный источник – энергию Солнца. Источники энергии, используемой на химических предприятиях, могут быть различными. Практическое использование энергетических ресурсов определяется, прежде всего, их запасами, а также географическим положением, доступностью, возможностью трансформации энергии и передачи её на расстояния, стоимостью и рядом других факторов. Размещение химических предприятий, отличающихся большим потреблением энергии, зависит от наличия дешёвого топлива и электрической энергии. В связи с этим важна роль местных топлив, которые, как правило, дешевле привозных. Однако в ряде случаев использование транспортируемого на дальние расстояния по трубопроводам газа может оказаться более выгодным, чем использование местных топлив.

Энергетические ресурсы подразделяют на возобновляемые и невозобновляемые, топливные и нетопливные, первичные и вторичные (табл.2.4.)

**Возобновляемые** энергетические ресурсы являются производными от энергии Солнца. Многие из них практически не зависят от того, насколько их используют. Это солнечная энергия, гидроэнергия, энергия ветра, геотермальная энергия. К возобновляемым ресурсам относится и энергия биомассы (энергия фотосинтеза).

**Таблица 2.4. Классификация энергетических ресурсов**

Признак классификации	Вид энергетических ресурсов	Примеры
Возобновляемость	Невозобновляемые	Ископаемые топлива (уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, битуминозные пески и др.)
	Возобновляемые	Солнечная энергия, биомасса, гидроэнергия, энергия ветра, волн, приливов и отливов, геотермальная энергия
Происхождение	Топливные	Ископаемые топлива (уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, битуминозные пески и др.), биомасса
	Нетопливные	Солнечная энергия, гидроэнергия, энергия ветра, волн, приливов и отливов, геотермальная энергия
Происхождение	Первичные	Горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, горючие сланцы), биомасса, энергия гидро- и атомных электростанций, ветропарков, геотермальная энергия
	Вторичные	Энергетические отходы или побочные продукты производства: отходящие газы, горячие жидкости, пар и пр.

**Невозобновляемые** энергетические ресурсы – это ресурсы, запас которых исчерпаем. К невозобновляемым источникам энергии относятся ископаемые (фоссильные) топлива и ядерное топливо.

К **топливным** ресурсам относятся горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, горючие сланцы), а также биомасса. Различают энергетическое и технологическое топливо. **Энергетическое топливо** сжигают с целью получения электрической и тепловой энергии на ТЭС, в котельных. **Технологическое топливо** используется для получения химической продукции.

К **нетопливным** энергетическим ресурсам относятся энергия Солнца, гидроэнергия, энергия ветра, глубинная теплота Земли и пр.

В качестве **первичных источников энергии** используют ископаемые топлива (уголь, нефть, природный газ, торф, горючие сланцы), а также биомассу, энергию гидро- и атомных электростанций, солнечную энергию, энергию ветра, земных недр и пр.

**Вторичные энергетические ресурсы** (ВЭР) - это энергетические отходы или побочные продукты производства, имеющие высокие температуры: отходящие газы, горячие жидкости, пар и пр.

### 2.5.3. Топлива

В настоящее время важнейшими источниками энергии служат ископаемые топлива. На их долю в мировом энергетическом балансе приходится около 90%. Первое место по использованию принадлежит нефти, затем каменному углю и природному газу.

**Топливом** называют горючие вещества, основной составной частью которых является углерод. Топливо применяют с целью получения тепловой энергии, выделяющейся при его сжигании. Классификация топлив представлена в таблице 5.

**Таблица 2.5. Классификация топлив**

Происхождение	Агрегатное состояние	Примеры
Природное	Твёрдое	Бурые и каменные угли, антрациты, торф, горючие сланцы, древесина
	Жидкое	Нефть
	Газообразное	Природный газ, попутные нефтяные газы, сланцевый газ
Искусственное	Твёрдое	Кокс, древесный уголь, торфяные брикеты
	Жидкое	Бензин, керосин, дизельное топливо, мазут
	Газообразное	Генераторный, коксовый газы, биогаз, водород

В зависимости от происхождения различают природное топливо (нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы, торф, древесина и др.) и искусственное топливо (кокс, древесный уголь, моторные топлива, генераторный, коксовый газы и др.).

По агрегатному состоянию топливо подразделяют на твёрдое, жидкое и газообразное. К твёрдым топливам относятся бурые и каменные угли, антрациты, торф, горючие сланцы, древесина, а также продукты их переработки: кокс, древесный уголь, торфяные брикеты. К жидким топливам относятся нефть и продукты её переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут. К газообразным топливам относятся природный и попутные нефтяные газы, генераторный, коксовый газы, биогаз, водород и др.

Энергетическая ценность топлива определяется количеством энергии, которое можно получить при его сжигании. Основной характеристикой топлива является его теплота сгорания. Важное значение при использовании топлива имеет и его состав.

Твёрдое и жидкое топливо состоит из горючей массы и балласта. Балластом являются влага, азот и неорганические соединения (силикаты, карбонаты, сульфаты, фосфаты и др.).

Теплота сгорания определяется химическим составом горючего вещества. В состав твёрдых и жидких топлив входят углерод, водород, кислород, азот, сера, зола и влага. Элементы обозначают общепринятыми символами С, Н, О, N, S, а золу и воду символами А и W соответственно. Состав газообразного топлива характеризуется содержанием индивидуальных газов (метана, этана, пропана, бутана, углекислого газа, водорода и др.). В таблице 6 приведено среднее содержание основных элементов в горючей массе топлива и средняя теплотворная способность различных видов топлива.

**Таблица 2. 6. Состав и теплотворная способность топлив**

Топливо	Состав горючей массы топлива, % по массе				Теплотворная способность, кДж/кг	
	С	Н	О	S	высшая	низшая
Нефть	79-87	10-14	0,05-1,5	0,05-6,0	45 000 - 48000	43 000 – 46 000
Мазут	до 88	11-12	0,02	0,5	43 960	39 750
Бензин	85	15	0,0	0,15	47 280	43 630
Природный газ	75	25	0,0	0,0	39 750 кДж/м <sup>3</sup>	35 560 кДж/м <sup>3</sup>
Антрацит	92-98	2	1-2	0,3-3	27 610	27 190
Каменный уголь	75-90	4-6	2-16	0,3-5	22 330	21 900
Бурый уголь	60-80	4-6	19-27	0,3-6	14 120	12 560
Сланец	60-75	7-10	12-18	до 4	11 550	11 000
Торф	54-63	6	33	0,3	10 330	8 490
Древесина	50	6	42	0,0	12 00	10 210

**Теплота сгорания** (теплотворная способность, теплотворность) – это теплота реакции горения топлива, т.е. количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твёрдого или жидкого топлива (кДж/кг) или 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива (кДж/м<sup>3</sup>). Различают низшую и высшую теплоту сгорания топлива.

Под *высшей теплотой сгорания* понимают то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании вещества, включая теплоту конденсации водяных паров при охлаждении продуктов сгорания. *Низшая теплота сгорания* соответствует тому количеству теплоты, которое выделяется при полном сгорании, без учёта теплоты конденсации водяного пара.

Высшая и низшая теплота сгорания связаны соотношением

$$Q_V = Q_H + k(W + 9H)$$

где  $k$  - коэффициент, равный 25 кДж/кг (6 ккал/кг);

$W$  - количество воды в горючем веществе, % (по массе);

$H$  - количество водорода в горючем веществе, % (по массе).

Сера, входящая в состав топлива, снижает его ценность и является источником загрязнения атмосферы. В твёрдом топливе сера содержится в виде сульфидов, сульфатов и органических соединений. В жидком топливе сера содержится преимущественно в виде органических соединений, а в газообразном – в виде сероводорода и других соединений. При горении топлива соединения серы окисляются с образованием диоксида серы SO<sub>2</sub>. Сульфатная сера твёрдых топлив переходит в золу. Наилучшим топливом с позиции выбросов в окружающую среду является природный газ.

Топлива неравноценны при сжигании: запасы энергии в них различны. Поэтому для сравнения различных видов топлива ввели понятие **условного топлива**. За условное принято такое топливо, при сгорании 1 кг которого выделяется 29,3·10<sup>6</sup> Дж или 7000 ккал энергии. К тонне условного топлива (ТУТ) приводят все виды органического топлива. Пересчёт количества топлива данного вида в тонны условного топлива производят с помощью переводных коэффициентов. Переводной коэффициент равен отношению теплосодержания 1 кг топлива данного вида к теплосодержанию 1 кг условного топлива (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Средние коэффициенты для пересчёта топлива из натуральных единиц измерения в тонны условного топлива

Вид топлива	Единица измерения топлива	Средний коэффициент пересчёта
Нефть	т	1,43
Каменный уголь	т	0,78
Торф (40% влажности)	т	0,34
Эстонские сланцы	т	0,324
Природный газ	тыс. м <sup>3</sup>	1,15
Дрова	плотный м <sup>3</sup>	0,35
Бензин автомобильный	т	1,49
Топливо дизельное	т	1,45
*Электрэнергия	кВт·ч	0,123

Чтобы пересчитать топливо данного вида на условное топливо, нужно 1000 разделить на переводной коэффициент.

Таким образом, одной тонне условного топлива энергетически эквивалентны:

- 690 кг дизельного топлива
- 870 м<sup>3</sup> природного газа
- 1280 кг каменного угля
- 1700 кг торфа
- 3086 кг горючих сланцев.

Топливо является не только источником энергии, но и технологическим сырьём для получения разнообразных химических продуктов. Так из нефти получают моторные топлива и смазочные масла, синтетические каучуки и резины, пластмассы, моющие средства, растворители, ядохимикаты, и др. Из каменного угля получают кокс для металлургической промышленности, нафталин, антрацен, фенолы, лаки и краски и т.д. Из природного газа получают метанол и аммиак, которые, в свою очередь, служат сырьём для получения ряда ценных продуктов.

#### 2.5.4. Рациональное использование энергии

Рациональное использование энергии в химическом производстве означает применение методов, повышающих коэффициент использования энергии. Эти методы могут быть сведены к двум группам: разработке энергосберегающих технологий и улучшению использования энергии в производственных процессах.

К первой группе методов относятся:

- разработка новых энергоэкономных схем;
- замена энергоёмких методов и оборудования на менее энергоёмкие (например, ректификации на экстракцию);
- использование более активных катализаторов;
- создание энерготехнологических схем.

Ко второй группе энергосберегающих методов относятся:

уменьшение тепловых потерь за счёт эффективной теплоизоляции поверхностей аппаратуры и трубопроводов;

использование вторичных энергетических ресурсов.

## **2.6. ВТОРИЧНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ**

Степень использования тепла в химико-технологическом процессе характеризует тепловой коэффициент полезного действия. Тепловой к.п.д. показывает отношение количества тепла, использованного непосредственно на осуществление основных химических реакций, к общему количеству затраченного тепла. Тепловой к.п.д. является частным случаем коэффициента использования энергии. В химическом производстве много тепла теряется с удаляемыми из аппаратов продуктами реакции, отходящими газами и в окружающую среду. Например, в производстве негашёной извести из известняка тепло, получаемое от сгорания топлива, расходуется на испарение влаги, разложение карбонатов, теряется с отходящими газами, выгружаемой известью, через стенки печи в окружающую среду. На разложение карбонатов затрачивается лишь 65% от общего количества тепла, остальное составляют потери. Для повышения теплового к.п.д., а, следовательно, и для экономии топлива и энергии, предусматривают утилизацию тепла (использование вторичных энергетических ресурсов).

**Утилизация тепла** – это повторное использование тепловой энергии, выделяющейся в ходе производственного процесса и зачастую выбрасываемой в окружающую среду в виде неиспользованного отходящего тепла. Это отходящее тепло можно эффективно использовать.

**Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР)** – это энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в химико-технологической системе. ВЭР могут быть частично или полностью использованы для нужд предприятий, что позволяет сократить потери энергии в окружающую среду. Так, вторичными энергоресурсами производства аммиака, наиболее энергоёмкого в химической промышленности, являются танковые и продувочные газы, физическая теплота дымовых газов трубчатых печей, конвертированного газа, синтез-газа. Танковые и продувочные газы используют в качестве топлива, физическая теплота конвертированного газа и синтез - газа применяется для получения пара в котле-утилизаторе, тепло дымовых газов используют для подогрева природного газа, парогазовой смеси и воздуха, поступающих на конверсию, и для перегрева водяного пара, вырабатываемого в котле-утилизаторе. Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами обладают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, чёрной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов и некоторых других отраслей экономики. Рациональное использование вторичных энергетических ресурсов является одним из крупнейших резервов экономии топлива в промышленности, способствующее снижению энергоёмкости продукции.

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы разделяют на три группы:

- горючие (топливные) ВЭР – побочные газообразные продукты технологических процессов, которые могут быть использованы в качестве топлива;
- тепловые ВЭР – физическое тепло отходящих газов технологических агрегатов, горячей воды и пара, теплота химических реакций;

- ВЭР избыточного давления – потенциальная энергия газов и жидкостей, выходящих из технологических агрегатов с избыточным давлением, которое может быть использовано.

Вторичные энергетические ресурсы могут быть использованы непосредственно как топливо, их тепло может быть использовано для получения пара, нагрева воды, материалов, поступающих в реакционные аппараты и т.д. Наиболее распространёнными утилизационными установками являются котлы-утилизаторы, водяные экономайзеры, рекуператоры и регенераторы.

**Котёл-утилизатор** – это агрегат, в котором тепло газообразных продуктов реакции и отходящих газов используют для производства пара. Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива благодаря выработке энергетического или технологического пара. Схема котла-утилизатора приведена на рис. 2.19.

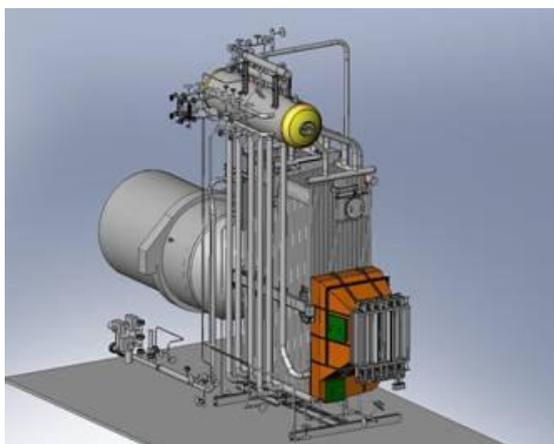
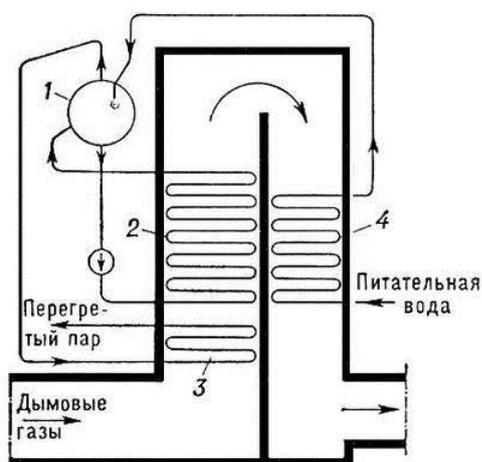


Рис. 2.19. Схема водотрубного котла-утилизатора. 1 – барабан-сепаратор; 2 – испарительная часть; 3 - пароперегреватель; 4 – водяной экономайзер

В водотрубном котле-утилизаторе вода движется по трубам, а горячие дымовые газы (с температурой 800-1500°С) проходят по наружной поверхности труб. Питательная вода, пройдя экономайзер 4, попадает в барабан 1 (находится сверху котла), из которого под действием силы тяжести (в котлах с естественной циркуляцией) попадает в опускные необогреваемые трубы, а затем в подъемные обогреваемые, где происходит парообразование (подъемные и опускные трубы образуют циркуляционный контур). Из-за разницы температур, а, следовательно, и плотностей среды в опускных и подъемных трубах вода поднимается обратно в барабан. В нем происходит разделение пароводяной смеси на пар и воду. Вода заново идет в опускные трубы, а насыщенный пар уходит в пароперегреватель 3. В котлах с естественной циркуляцией кратность циркуляции воды по циркуляционному контуру - от 5 до 30 раз.

Газотрубный котёл-утилизатор отличается от водотрубного тем, что горячие газы движутся по трубам, помещённым в корпусе котла, а вода находится в межтрубном пространстве.

Область применения водотрубных котлов по сравнению с газотрубными котлами значительно шире, особенно если требуется пар высокого давления.

**Водяной экономайзер** – это теплообменник, предназначенный для подогрева воды или за счёт тепла отходящих газов, которые для лучшего теплообмена движутся сверху вниз, а вода - снизу вверх (рис. 2.20.).

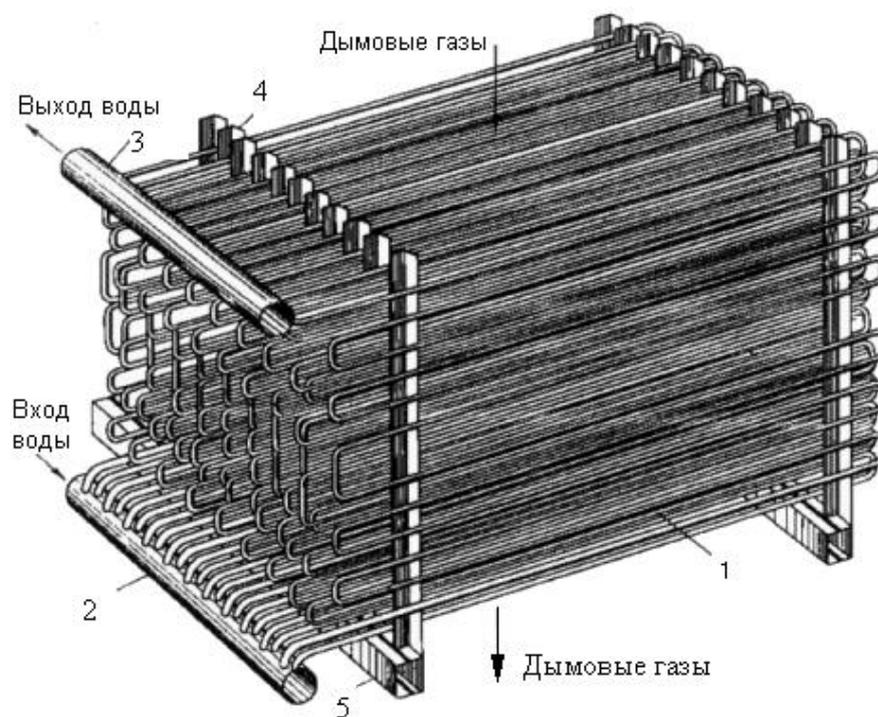


Рис. 2.20. Общий вид пакета водяного экономайзера. 1 – трубные змеевики; 2 – входной коллектор воды; 3 – выходной коллектор воды; 4 – опорные стойки; 5 – опорная балка

Область применения экономайзеров – нагрев питательной воды паровых котлов и воды систем технологического и бытового горячего водоснабжения.

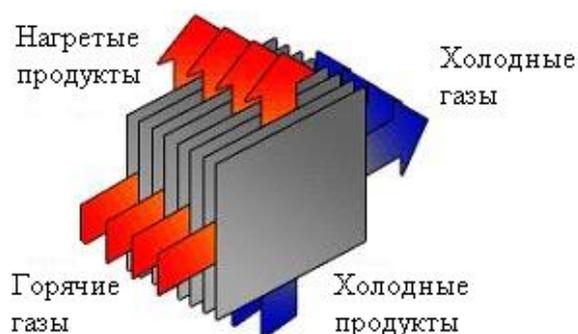


Рис. 2.21. Схема теплообмена в рекуператоре

**Рекуператор** (от лат. *recuperator* – получающий обратно, возвращающий) – это теплообменник поверхностного типа для использования теплоты отходящих газов, в котором теплообмен осуществляется непрерывно через стенку, разделяющую потоки (рис. 2.21.).

Тепло продуктов реакции или отходящих газов можно использовать для предварительного нагрева материалов, поступающих в реакционный аппарат (рис. 2.22.).

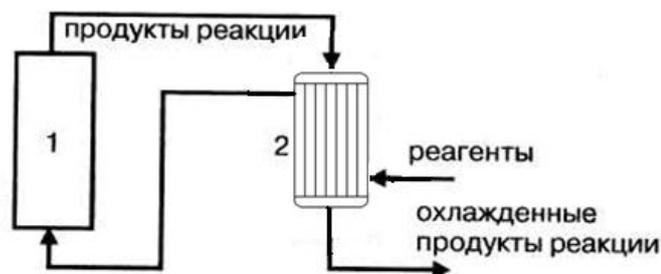


Рис. 2.22. Схема использования тепла продуктов реакции для нагрева исходных реагентов. 1 – реактор; 2 – теплообменник.

Рекуперация позволяет использовать высоко- и низкотемпературные вторичные энергетические ресурсы.

Для использования тепла газообразных продуктов реакции или отходящих газов кроме рекуператоров применяют и так называемые регенераторы.

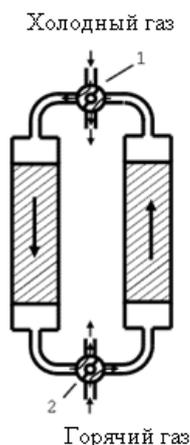


Рис. 2.23. Схема работы регенераторов.

**Регенераторы** – периодически действующие камеры, заполненные насадкой. Обычно насадкой являются решётки из кирпича, керамические или металлические шары и др. Теплота горячих газов сначала аккумулируется в теплоёмкой насадке, а затем передаётся нагреваемому газу (например, воздуху). Схема регенератора с неподвижной насадкой приведена на рис. 2.23. Непрерывный процесс теплопередачи между теплоносителями по этой схеме осуществляется с помощью двух регенераторов: когда в одном из них происходит охлаждение горячего теплоносителя, в другом нагревается холодный теплоноситель. Затем аппараты переключаются с помощью клапанов 1 и 2, после чего в каждом из них процесс теплопередачи протекает в обратном направлении.

Использование вторичных энергетических ресурсов позволит получить большую экономию топлива, снизить выброс вредных веществ, уменьшить тепловое загрязнение окружающей среды.

### 2.6.1. Энерготехнологические установки

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности топлива является переход к энерготехнологическим процессам.

**Энерготехнологической установкой** называют химико-технологическую систему, состоящую из технологических и энергетических агрегатов, тесно связанных между собой. В таких установках тепло химических реакций, продуктов реакций, отходящих газов и т.п. используется для производства энергии, которая расходуется внутри данного процесса, а также выдаётся на сторону. Энерготехнология имеет два главных практических направления. Первое направление связано с поиском путей повышения эффективности использования органической и минеральной части топлива, применяемого на электростанциях и в промышленной энергетике. Второе направление – создание энерготехнологических методов производства важнейших видов промышленной продукции (химической, строительных материалов и т.п.).

Основным назначением энерготехнологических установок является повышение коэффициента использования энергии и тем самым снижение стоимости получаемой продукции. Приведём несколько примеров энерготехнологических систем.

**Энерготехнологические системы использования топлива.** Сущность энерготехнологического использования топлив заключается в том, что топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определённых условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и ценных твёрдых и жидких продуктов. Такие схемы служат для получения жидких смол и газового бензина, содержащих ценные виды химического сырья, высококалорийного газа, цементного клинкера и других строительных материалов. Эти схемы применимы при потреблении большинства твёрдых, жидких и газообразных видов топлива, однако их назначение зависит от конкретных условий.



Энерготехнологическая схема переработки горючих сланцев с получением жидких и газообразных продуктов, а также зольного остатка реализована на установках с твёрдым теплоносителем УТТ (процесс Galoter). Газ и жидкие сланцевые продукты используют в качестве энергетического и технологического топлива, а зольный остаток может быть использован в промышленности строительных материалов.

В основу энерготехнологической схемы использования горючих сланцев положен метод термической переработки мелкозернистого сланца с твёрдым зольным теплоносителем (рис. 2.25.). Метод основан на применении сланцевой золы в качестве теплоносителя, смешиваемого во вращающемся реакторе барабанного типа с перерабатываемым, предварительно высушенным сланцем. Охладившийся теплоноситель вновь нагревается за счёт тепла сжигаемого твёрдого остатка, образующегося при термическом разложении сланцевого полукокса.

Энерготехнологические системы использования природного газа предусматривают его глубокую переработку с получением газовой серы, этилена, ацетилена и других ценных компонентов.

**Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций.** В современной химической технологии большое значение имеет создание энерготехнологических процессов и систем, в которых использовалась бы теплота химических реакций. Классическими примерами являются производство аммиака, разбавленной азотной кислоты, карбамида.

Рассмотрим принцип создания энерготехнологической схемы на примере получения водорода паровой конверсией природного газа в производстве аммиака (рис. 2.26.). Основным технологическим звеном энерготехнологической установки получения водорода является трубчатая печь-реактор 1, где происходит паровая конверсия метана:

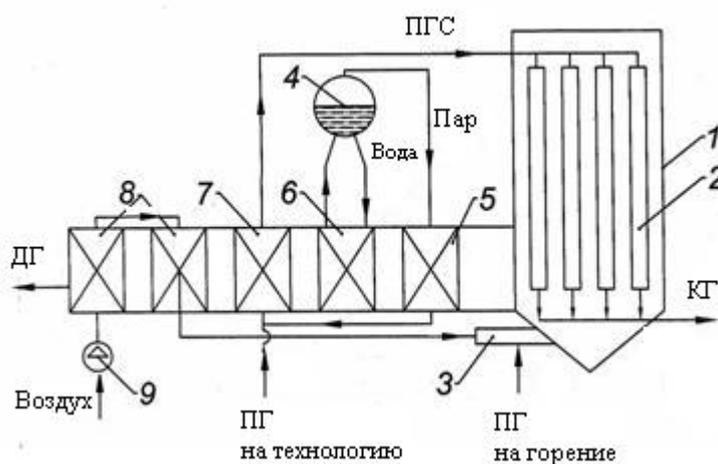


Рис. 2.26. Энерготехнологическая схема получения водорода конверсией природного газа. ПГ – природный газ; ПГС – парогазовая смесь; КГ – конвертированный газ; ДГ – дымовые газы; 1 – трубчатая печь; 2 – трубы с катализатором; 3 – горелка; 4 – барабан; 5 – пароперегреватель; 6 – испаритель котла-утилизатора; 7 – подогреватель парогазовой смеси; 8 – воздухоподогреватель; 9 – воздуходувка.

Исходное сырьё (природный газ) под давлением прокачивают вместе с паром через подогреватель 7, а оттуда в подогретом состоянии ПГС поступает в печь-реактор 1 для конвертирования. Необходимый для конверсии водяной пар требуемых давления и

температуры подается из парового котла, работающего на отходящих продуктах сгорания, поступающих из реактора. Котловая вода из барабана 4 поступает в испарительную часть котла 6. Отсепарированный пар из барабана 4 направляется в пароперегреватель 5, откуда пар вместе с природным газом поступает в подогреватель 7, а затем в реактор для участия в процессе конверсии. Так как реакция конверсии природного газа водяным паром эндотермическая, реакционные трубы 2 обогревают снаружи дымовыми газами, образующимися при сжигании топливного природного газа в горелках 3. Воздух для горения вентилятором 9 подается в воздухоподогреватель 8, а затем в горелки трубчатой печи. Отходящие от реактора 1 продукты сгорания с температурой свыше 900°C последовательно проходят газоходы пароперегревателя 5, испарителя 6, подогревателя сырья 7, воздухоподогревателей 8 и дымососом выбрасываются в дымовую трубу. Конвертированный газ на выходе из реактора имеет температуру 750-850°C и направляется для дальнейшего технологического использования.

Количество пара, вырабатываемого в данной энерготехнологической установке, превышает потребность для целей конверсии. Избыток пара поступает в заводскую сеть для нужд производства.

В результате использования энерготехнологических систем в производстве аммиака расход электроэнергии снизился почти в 8 раз; в установках производства карбамида на 40% сократился расход пара, получаемого со стороны.

В химико-технологических системах имеются возможности и для сбережения электроэнергии. Особенно это актуально для электротермических (например, электрометаллургия) и электрохимических процессов (электролиз). Экономии электроэнергии можно получить за счёт увеличения единичной мощности аппаратов, усовершенствования их конструкций, уменьшения электрического сопротивления электродов и электролитов. В процессах, протекающих при высоких давлениях, целесообразно использовать избыточную энергию давления газов и жидкостей для сжатия и перемещения веществ, направляемых в процесс. Для этого используют агрегаты мотор – компрессор – турбина (рис. 2.27) и мотор – насос – турбина.

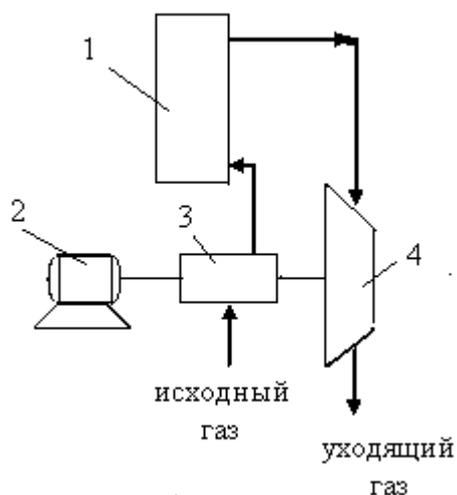


Рис. 2.27. Схема агрегата мотор – компрессор – турбина. 1 – реактор; 2 – электромотор; 3 – компрессор; 4 – турбина.

Газ, поступающий в реактор 1, сжимают в компрессоре 3, который находится на одном валу с турбиной 4 и электромотором 2. Выходящий из реактора газ под давлением расширяется в турбине 4, которая вращает компрессор 3, повышающий давление подаваемого в реактор 1

газа. Потери энергии компенсирует электродвигатель 2. Таким образом, можно сэкономить до 50% энергии, расходуемой на сжатие газа. Подобные агрегаты целесообразно использовать в производстве аммиака и других химических производствах, где используют высокие давления.

Использование вторичных энергетических ресурсов является особенно актуальным на предприятиях с большим расходом топлива, тепловой и электрической энергии. При правильном использовании вторичных энергоресурсов, образовавшихся в виде тепла отходящих газов технологических агрегатов, тепла основной и побочной продукции, тепла химических реакций достигается значительная экономия топлива.

Использование вторичных энергетических ресурсов не ограничивается лишь энергетическим эффектом - это и охрана окружающей среды, в том числе воздушного бассейна, уменьшение количества выбросов вредных веществ. Некоторые из этих выбросов могут давать дополнительную продукцию, например, диоксид серы, выбрасываемый с отходящими газами, можно улавливать и направлять на выпуск газовой серы или серной кислоты.

## 2.7. СЫРЬЕВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ЭСТОНИИ

### 2.7.1. Горючий сланец

Из полезных ископаемых наибольшее значение для Эстонии имеет *горючий сланец - кукерсит*. Сланцы есть во многих частях мира, известно более 600 месторождений на всех материках. Крупнейшие запасы сланца расположены в США, Бразилии, Иордании, России и Мексике. В Америке, оценочно, находится 72% мировых запасов сланца (рис. 2.28.).



Рис. 2.28. Мировые запасы сланца.

Эстонское месторождение горючих сланцев (рис. 2.29.) является частью Прибалтийского бассейна, к которому относятся также Тапаское и Ленинградское (Россия) месторождения.

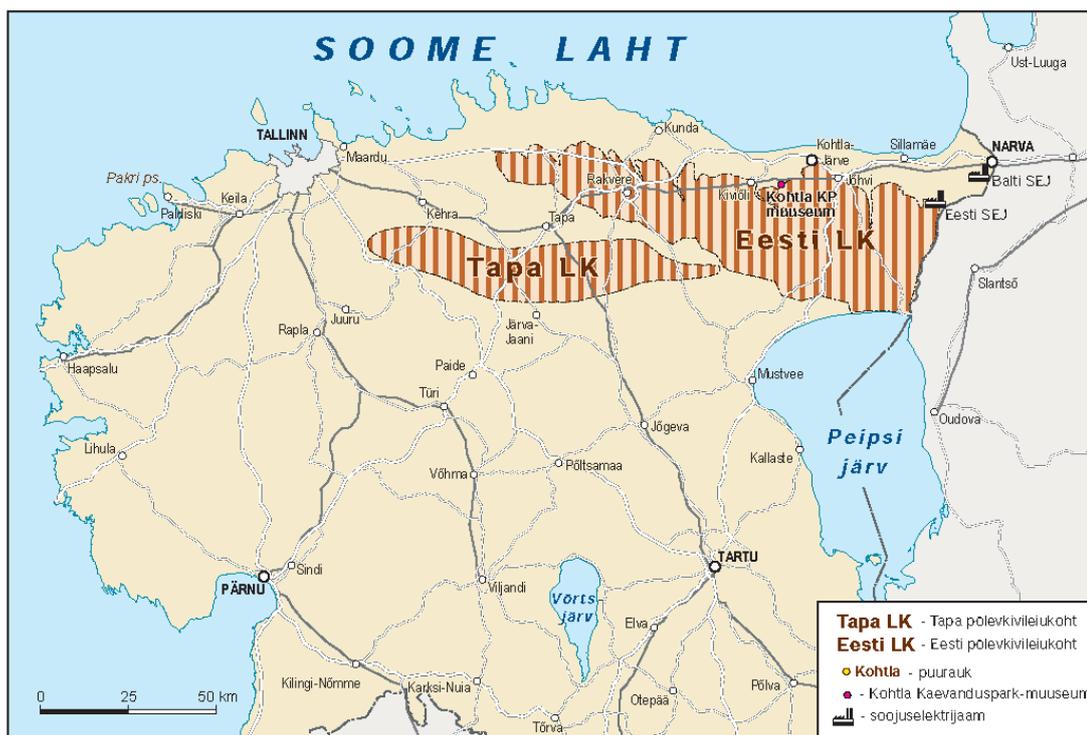


Рис. 2.29. Месторождения сланца в Эстонии. Eesti LK – Эстонское месторождение; Тара LK – Тапаское месторождение.

Горючие сланцы Прибалтийского бассейна известны с 18 века. Глубина залегания сланцев на Эстонском месторождении до 75 м, на Тапаском и Ленинградском – до 170 м. Мощность

сланцевого пласта в Эстонском месторождении составляет 2,5 – 3,0 м, причём слои сланца чередуются со слоями известняка. Малая мощность сланцевых пластов является невыгодной отличительной чертой Прибалтийского месторождения. Весь запас эстонского сланца оценивается в 4,7 млрд. тонн. Промышленное освоение Эстонского месторождения ведётся с 1916 года. В Эстонском месторождении представлены и другие виды полезных ископаемых. В западной части бассейна помимо известняка находятся диктионемовый сланец и фосфориты.

**Сланец** – осадочная порода, образовавшаяся 400-500 миллионов лет назад на дне водоемов. Образовавшиеся из донных отложений доисторических морей и озер горючие сланцы, как правило, старше каменных углей. А диктионемовые сланцы, открытые под пластами кукерсита, еще на десятки миллионов лет старше. Сланец состоит из органических веществ, образовавшихся из одноклеточных организмов, бактерий, водорослей озер и морей и биомассы фито- и зоопланктона.

**Кукерсит** (англ. *kukersite*) - горючий сланец коричневато-бурого цвета, залегающий в Прибалтийском сланцевом бассейне (рис. 2.29.). Название сланца произошло от немецкого названия эстонского селения Кукрузе (Kukruse). Главными компонентами кукерсита являются кероген (органическое вещество) и карбонат кальция.

Источником органического вещества были сине-зелёные водоросли (цианобактерии). Известковая минеральная составляющая образована преимущественно известковыми раковинами морских организмов и их обломками. Кукерсит является одним из лучших в мире горючих сланцев. Эстонские сланцы содержат 20-60% керогена, 20-60% карбонатов и 15-50% обломочного материала, теплота сгорания составляет 8-11 МДж/кг.



Рис. 2.30. Кукерсит

В химический состав органического вещества сланца входят следующие основные элементы: углерод С, водород Н, кислород О, азот N, сера S (табл. 8). Углерод - основной элемент, определяющий теплоту сгорания горючих ископаемых. Водород - второй по важности теплотворный элемент. Он играет существенную роль в энергетическом потенциале керогена, поскольку его теплота сгорания (129,8 МДж/кг) почти в 4 раза выше, чем у углерода (34 МДж/кг).

В составе минеральной части горючих сланцев чаще всего встречаются кальцит, доломит, кварц, полевые шпаты, пирит и глинистые минералы.

**Горючие сланцы** — сложное по составу полезное ископаемое. По сравнению с другими горючими ископаемыми они содержат меньше органического вещества и, следовательно, дают меньше тепла, выделяемого при сжигании (табл.2.9.). По этому показателю они в 2 раза уступают каменному углю и в 4 раза нефти. Вот почему важно максимально использовать

как органическую, так и минеральную части сланцев. Сланцы содержат также ряд редких элементов - уран, ванадий, молибден, рений и др.

**Таблица 2.8. Средний элементный состав органического вещества кукурсита**

Химический элемент	Символ	Содержание, %
Углерод	C	77,0
Водород	H	9,7
Кислород	O	10,6
Азот	N	0,4
Сера	S	1,6

**Таблица 2.9. Техническая характеристика эстонских сланцев**

Показатель	Значение
Содержание влаги, масс. %	8-10
Содержание золы, масс. %	45-48
Содержание минерального CO <sub>2</sub> , масс. %	18-21
Содержание органического вещества на сухую массу, масс. %	29-38
Теплота сгорания, МДж/кг	8-11
Выход смолы на органическое вещество, %	65,5
Выход смолы на сухую массу сланца, %	13-15
Выход смолы на сухую массу сланца после обогащения, %	18-20
Гранулометрический состав сланца, мм	25-125

Кукурсит залегает в виде тонких (0,03 – 0,6 м) слоёв, разделённых прослоями известняков и мергелей (осадочная горная порода глинисто-карбонатного состава).

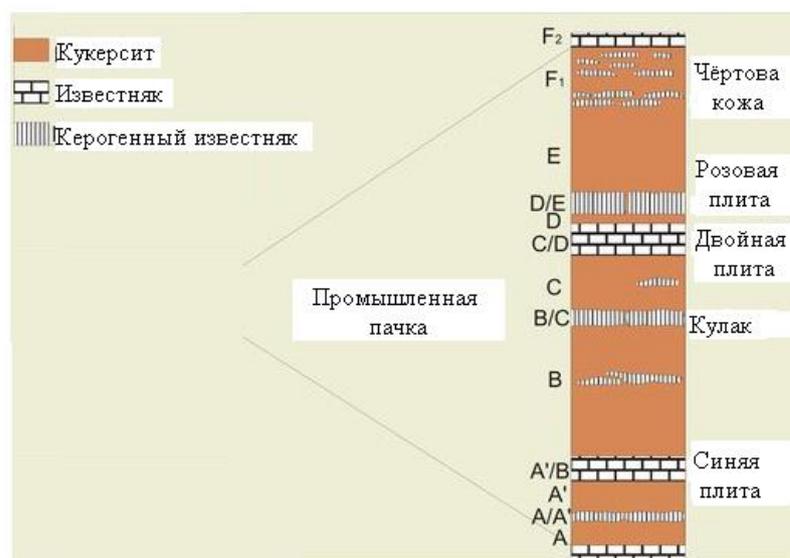


Рис. 2.31. Строение промышленного пласта (Каттай, 2000)

Промышленный пласт Эстонского месторождения образуют восемь слоёв кукурсита А, А', В, С, D, E, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> и пять разделяющих их прослоёв известняка D/E, C/D, B/C, A'/D, A/A' (рис. 2.30.). В сланцевых шахтах видно чередование слоев сланца и известняка (рис. 2.31.).

Сланец добывают открытым (в карьерах) и подземным (в шахтах) способами. Открытым способом сланец добывают с глубины до 30 метров, в шахтах – на глубине 40 – 70 метров.



Рис. 2.32. Промышленный пласт шахты Кохтла.

Следует отметить, что размещение сланцевого месторождения между Финским заливом и Чудским озером создает особые требования к защите окружающей среды. Финский залив охраняется Международной конвенцией по охране вод Балтийского моря (HELCOM). Чудское же озеро является крупнейшим водоемом чистой пресной воды, богатым рыбой.

В настоящее время существуют три основных направления использования горючих сланцев:

- полукоксование для получения жидкого топлива и химического сырья;
- газификация для получения энергетического газа и синтез-газа;
- прямое сжигание для выработки электрической и тепловой энергии.

Проводятся опытные работы по гидрогенизации обогащённого кукурсита с целью превращения органической массы сланца в жидкие продукты.

В перспективе самое важное направление использования горючих сланцев – получение из них жидкого, в первую очередь моторного топлива. По мере истощения запасов нефти это направление становится всё более актуальным.

Сланцевая смола, полученная при термической переработке сланца в газогенераторах, наряду с углеводородами содержит много кислородсодержащих соединений: фенолов, кетонов, сложных эфиров. Это значит, что из сланцевой смолы можно получать такие вещества и продукты, которые из другого сырья получить сложно, а то вовсе нельзя.

Кукурсит используется в основном как энергетическое топливо, в меньших масштабах для получения жидкого топлива и различных химических продуктов. Зола кукурсита пригодна для производства строительных материалов (например, цемента) и для известкования кислых почв.

## Диктионемовый сланец

В Эстонии есть и другая разновидность сланца – диктионемовый сланец (аргиллит). Залежи диктионемовых сланцев находятся в северной и северо-восточной части Эстонии на площади свыше 11 тыс. км<sup>2</sup>, и их запасы оценивают в 64 млрд. тонн. Диктионемовые сланцы содержат 10-20% органического вещества, имеют низкую теплоту сгорания (5-7 МДж/кг) и выход смолы 2 – 3,5%. Кроме того, в них высокое содержание пирита FeS<sub>2</sub> (2,4 -6,0%), который при горении вызовет загрязнение окружающей среды соединениями серы. Из редких элементов, содержащихся в диктионемовых сланцах, интерес представляют уран, молибден и ванадий, содержание которых в аргиллите в десятки раз превышает их среднее содержание в земной коре. С 1946 по 1952 год аргиллит добывали в Силламяэ как урановое сырьё. В настоящее время диктионемовые сланцы промышленного значения как топливо и как технологическое сырьё не имеют.

### 2.7.2. Торф

Торф является вторым по значению горючим ископаемым Эстонии. Запасы торфа составляют около 2 млрд. тонн. Торф образуется в результате биохимического разложения болотных растений в условиях повышенной влажности и при недостатке кислорода.

По происхождению торф подразделяют на два вида (рис. 2.32):

- хорошо разложившийся торф низинного болота, используется преимущественно как топливо; составляет 85% от общего запаса;
- торф верхового болота, используется в сельском хозяйстве; составляет 15% от общего запаса.



Рис. 2.32. Плохо разложившийся торф верхового болота (слева) и хорошо разложившийся торф низинного болота (справа).

Природный торф отличается высокой влажностью – 88-92%. Органическое вещество торфа содержит 50-60% углерода, 5-7% водорода, 30-40% кислорода, 2-3% азота, 0,1-1,5% серы, менее 0,2% фосфора. Содержание минерального вещества в торфе не превышает 35%.

Основными группами органических соединений торфа являются гуминовые вещества, битумы, целлюлоза, водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, лигнин. Различные виды торфа дают различный выход этих соединений. Так, содержание битумов в верховом торфе может находиться в пределах 1,2-17,7%, водорастворимых и легкогидролизуемых соединений в пределах 7-63% и резко снижается с увеличением степени разложения. С

увеличением степени разложения в торфе растёт содержание гуминовых кислот, которое колеблется в пределах 5-55%.

Распределение запасов торфа в Эстонии неоднородно. Крупнейшие из них находятся в южной части Ида-Вирумаа, Пярнумаа и центральной Эстонии.

Торф применяют в сельском хозяйстве и животноводстве, энергетике, медицине, биохимии.

Использование торфа как топлива обусловлено его составом: большим содержанием углерода, малым содержанием серы, низкой зольностью. Основными недостатками являются относительно низкая калорийность и высокая влажность. С развитием современных технологий сжигания и использования экологически чистых процессов получения энергии использование торфа как топлива оценивается учёными как одно из перспективных направлений в энергетике.

Применяя различные способы термической и химической обработки торфа (например, сухую перегонку, газификацию, экстракцию) можно получить ряд ценных продуктов: торфяной кокс, смолу, активированный уголь, генераторный газ, гуминовые кислоты и др.

Торф может быть использован в качестве адсорбента, поскольку он способен впитывать в себя масла, нефть и нефтепродукты.

Значительная часть торфа используется в сельском хозяйстве для улучшения структуры почв. В торфе содержатся гуминовые кислоты – стимуляторы роста и развития и аминокислоты, необходимые для питания растений. Торф обладает бактерицидными свойствами, полезными для любых видов почв. Внесение торфа активизирует микробиологические процессы в почве и повышает естественное плодородие.

Несмотря на относительно богатые запасы, роль торфа как энергетического сырья невелика. Торф не выдерживает конкуренции с горючим сланцем. Для производства электроэнергии торф не используется, он применяется в качестве бытового топлива, главным образом в виде торфобрикета, а также в сельском хозяйстве как удобрение на полях и подстилка на животноводческих фермах.

### **2.7.3. Фосфориты**

Эстония обладает значительными запасами фосфоритов (по разным оценкам от 3 до 8 млрд. тонн). Из них исследованные запасы, пригодные для промышленной добычи, составляют 300 млн. тонн.

Фосфориты – осадочные породы, основным компонентом которых является фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Эстонские фосфориты относятся к ракушечным фосфоритам. Ракушечные фосфориты состоят преимущественно из раковин морских животных и их обломков, сцементированных кварцевым песком (рис. 2.33). Фосфоритовые руды образуют пластовые залежи, мощность пластов от нескольких десятков см до 1-2 метров. Руды бедные, содержание полезного компонента пятиоксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфоритном пласте составляет от 3-4 до 20%, но они легко обогащаются. Обогащение руд флотационным методом позволяет получать концентрат с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 27-30%. Такой концентрат пригоден для получения фосфорных удобрений.



Рис. 2.33. Ракушечные фосфориты

Наиболее крупными являются месторождения Раквере и Тоолсе (рис. 2.34). Раквереский фосфоритоносный пласт залегает на глубине от 40 м на севере и до 200 м на юге.

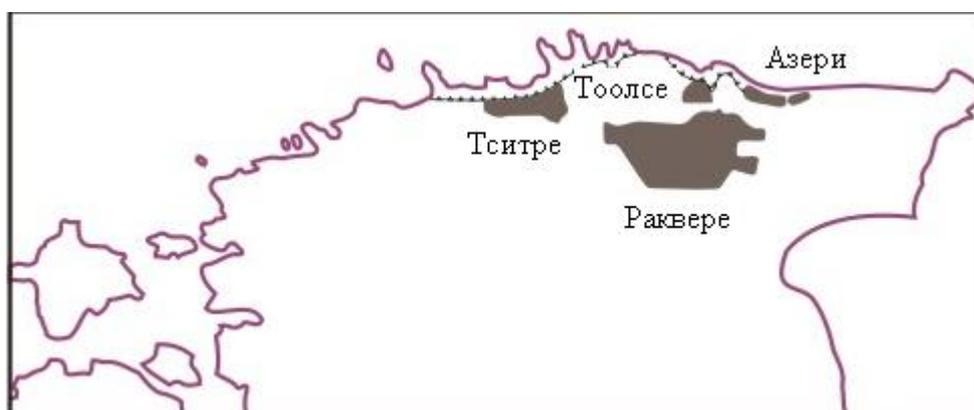


Рис. 2.34. Фосфоритные месторождения Эстонии.

Впервые в Эстонии фосфориты начали разрабатывать в 1922 году. После Второй мировой войны в Маарду (недалеко от Таллина) был построен химический комбинат, выпускавший фосфоритную муку (молотый фосфорит) и простой суперфосфат. В конце восьмидесятых завод был закрыт. Промышленные запасы месторождения Маарду почти полностью отработаны. Начиная с 1991 года, фосфориты в Эстонии не добывают.

#### 2.7.4. Известняк

Известняк (плитняк) – широко распространённая осадочная порода, образовавшаяся при участии живых организмов в морских бассейнах. Известняк состоит преимущественно из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в форме кристаллов кальцита. Известняк обычно светло-серого цвета, но может быть белым, голубоватым, желтоватым или зеленоватым в зависимости от состава примесей.

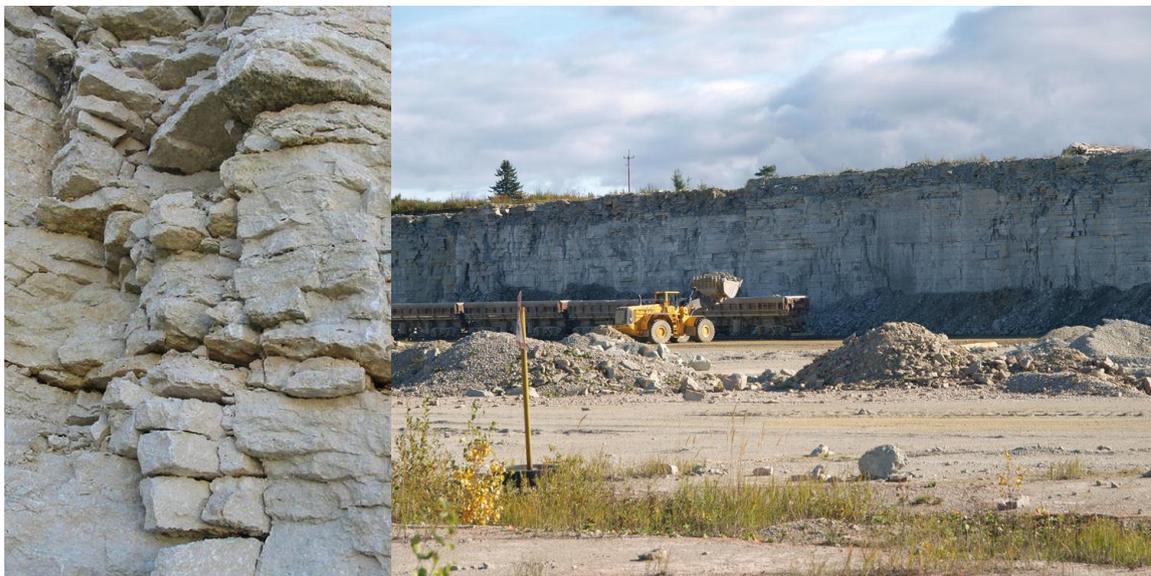


Рис. 2.35. Добыча технологического известняка в карьере.

Известняки имеют чрезвычайно многообразные области применения. Известняк является строительным камнем. До сегодняшнего дня в Эстонии сохранилось множество строений из плитняка: каменные ограды, надгробия, крепостные стены, жилые дома и промышленные здания. В настоящее время основное количество добываемого известняка идёт на производство щебня.

В Эстонии добывают и т.н. технологический известняк, который служит сырьём для различных производств (рис. 2.35). Основными потребителями технологического известняка являются цементная промышленность и производство извести.

#### **2.7.5. Другие полезные ископаемые**

Перечень полезных ископаемых будет неполным, если не упомянуть о запасах глины, песка, гравия, гранита. На севере Эстонии имеются крупные запасы кембрийской синей глины - превосходного материала для производства цемента и различных керамических изделий. Гравий и песок встречаются почти на всей территории республики и используются в строительстве. Особое место среди строительного песка занимает стекольный песок, месторождения которого имеются на юге Эстонии.

## 2.8. РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

**Расходным коэффициентом** называют отношение количества сырья, материалов, топлива и энергии, затраченных на проведение химико-технологического процесса, к количеству полученного целевого продукта. В общем виде можно записать:

$$\eta = \frac{Q}{B}$$

где  $Q$  – количество затраченного сырья, материалов, топлива, энергии;

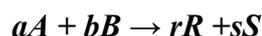
$B$  – количество полученного продукта.

Расходные коэффициенты показывают количество сырья, материалов, топлива и энергии, затраченных на производство единицы продукции. Их выражают в тоннах на тонну (т/т), килограммах на тонну (кг/т), кубических метрах на тонну (м<sup>3</sup>/т), для энергии - в киловатт-часах на тонну (кВт·ч/т) и т.д.

Различают теоретический и практический расходный коэффициент.

**Теоретические расходные коэффициенты** рассчитывают на основании стехиометрических соотношений, по которым происходит превращение сырья в целевой продукт.

Для реакции



с целевым продуктом  $R$  теоретические расходные коэффициенты реагентов  $A$  и  $B$  равны:

$$\eta_{A, \text{теор}} = \frac{a M_A}{r M_R} \quad \eta_{B, \text{теор}} = \frac{b M_B}{r M_R}$$

где  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_R$  – молярные массы веществ  $A$ ,  $B$  и  $R$ .

Если сырьё содержит примеси, то

$$\eta_{A, \text{теор}} = \frac{a M_A}{r M_R \omega_A}$$

где  $\omega_A$  – массовая доля компонента  $A$  в сырье.

**Практический расходный коэффициент** учитывает производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеют место. При расчёте практических расходных коэффициентов учитывают степень превращения сырья  $x_A$ , выход продукта  $\varphi_R$ , селективность  $\Phi_R$ :

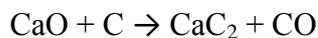
$$\eta_{A, \text{практ}} = \frac{\eta_{A, \text{теор}}}{x_A \varphi_R \Phi_R} = \frac{a M_A}{r M_R \omega_A x_A \varphi_R \Phi_R}$$

Практический расходный коэффициент всегда больше теоретического  $\eta_{\text{практ}} > \eta_{\text{теор}}$ . В производственных условиях с целью уменьшения расходных коэффициентов стремятся достичь наиболее высоких значений степени превращения сырья, выхода продукта, селективности процесса.

### 2.8.1. Расчёт расходных коэффициентов

**ПРИМЕР 1.** Рассчитайте расходные коэффициенты в производстве карбида кальция, содержащего 90%  $\text{CaC}_2$ , если сырьё – антрацит с содержанием углерода 96% и негашёная известь с содержанием  $\text{CaO}$  85%.

*Решение.* Карбид кальция получают по реакции, выражаемой уравнением:



Молярные массы:  $M(\text{CaC}_2) = 64$  кг/кмоль,  $M(\text{CaO}) = 56$  кг/кмоль;  $M(\text{C}) = 12$  кг/кмоль.

По условию содержание  $\text{CaC}_2$  в продукте составляет 90%, таким образом, 1 т продукта содержит

$$1000 \text{ кг} \cdot 0,90 = 900 \text{ кг CaC}_2.$$

Рассчитаем расходный коэффициент извести:

$$\eta_{\text{извести}} = \frac{56}{64} \cdot \frac{900}{0,85} = 926,47 \text{ (кг)}$$

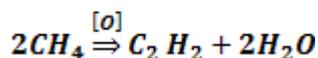
Найдём расходный коэффициент антрацита:

$$\eta_{\text{антрацита}} = \frac{3 \cdot 12}{64} \cdot \frac{900}{0,96} = 527,34 \text{ (кг)}$$

**Ответ:** на получение 1 т карбида кальция, содержащего 90%  $\text{CaC}_2$ , требуется 926,47 кг извести с содержанием  $\text{CaO}$  85% и 527,34 кг антрацита с содержанием углерода 96%.

**ПРИМЕР 2.** Рассчитайте практический расходный коэффициент по природному газу в производстве ацетилена методом окислительного пиролиза, если известно, что объёмная доля метана в природном газе составляет 94%, селективность по ацетилену 34%, а степень конверсии метана 95%. Расчёт вести на 1 т ацетилена.

*Решение.* Запишем реакцию окислительного пиролиза метана:



Молярная масса  $M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26$  кг/кмоль, молярный объём  $V_M = 22,4$  м<sup>3</sup>/кмоль.

Рассчитаем практический расходный коэффициент метана по формуле

$$\eta_{\text{прир.газа, практ}} = \frac{a M_A}{r M_R \omega_A x_A \varphi_R \Phi_R}$$

$$\eta_{\text{прир.газа, практ}} = \frac{2 \text{ кмоль} \cdot 22,4 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}}{1 \text{ кмоль} \cdot 26 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \cdot 0,94 \cdot 0,95 \cdot 0,34} \cdot 1000 \frac{\text{кг}}{\text{т}} = 5675 \frac{\text{м}^3_{\text{природного газа}}}{\text{т}_{\text{ацетилена}}}$$

**Ответ:** на получение 1 тонны ацетилена требуется 5675 м<sup>3</sup> природного газа.

## **2.9. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ПО ТЕМЕ «СЫРЬЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ»**

- По каким признакам классифицируют сырьё химической промышленности?
- Назовите основные виды сырья химической промышленности.
- Что такое вторичные материальные ресурсы? Приведите примеры.
- Что такое комплексное использование сырья? Приведите примеры.
- С какой целью проводится комплексная переработка сырья?
- Что такое обогащение сырья и для чего его проводят?
- Основные методы обогащения твёрдого сырья. Сущность каждого метода, Аппаратура.
- Для каких целей используется в химической промышленности вода?
- Что такое оборотная вода? Нарисуйте схему оборотного водоснабжения.
- Для каких целей используется в химической промышленности воздух?
- Какова роль энергии и топлива в проведении технологических процессов?
- Основные виды энергии, применяемые в химической промышленности.
- Каковы основные виды энергетических ресурсов? Какие из них являются наиболее перспективными?
- Назовите возобновляемые и невозобновляемые энергетические ресурсы.
- Что такое вторичные энергетические ресурсы? Как их классифицируют по виду энергии?
- Какова роль вторичных энергетических ресурсов в экономии топлива и энергии?
- Какие способы применяют для эффективного использования вторичных энергетических ресурсов?
- В чём состоит сущность энерготехнологии?
- Приведите примеры энерготехнологических схем переработки твёрдых топлив.
- Приведите примеры использования в энерготехнологических системах теплоты химических реакций.
- Назовите полезные ископаемые Эстонии и области их применения.
- Охарактеризуйте эстонские горючие сланцы: состав, калорийность, основные направления применения.
- Какие перспективные виды сырья есть на территории Эстонии?

**Задача 1.** Рассчитайте расходные коэффициенты в производстве метанола, если исходные реагенты: 98%-ный оксид углерода (II) и 96%-ный водород.

**Задача 2.** Рассчитайте расходный коэффициент технического ацетальдегида (99%-ной чистоты) для получения 1 тонны уксусной кислоты, если выход кислоты по альдегиду 93,5%.

**Задача 3.** Рассчитайте расходный коэффициент природного газа (содержание метана составляет 96%) в объёмных единицах для получения 1000 м<sup>3</sup> ацетилена 99%-ной чистоты.

**Задача 4.** Рассчитайте объём синтез-газа (CO : 2H<sub>2</sub>, н.у.), необходимого для получения 1 тонны метанола 98%-ной чистоты, если выход метанола составляет 87%.

**Задача 5.** Вычислите расходный коэффициент на 1 тонну уксусной кислоты для карбида кальция, содержащего 85% CaC<sub>2</sub>.

**Задача 6.** Рассчитайте расход технической серы с массовой долей основного вещества 99,7% на получение 1 тонны серной кислоты концентрацией 93%, если степень использования серы составляет 95%.

**Задача 7.** Рассчитайте расходный коэффициент серного колчедана FeS<sub>2</sub> в производстве серной кислоты. Массовая доля серы в колчедане 45%, степень использования серы 94%.

**Задача 8.** Рассчитайте объёмный расход аммиака с объёмной долей основного вещества 99,9% для получения 1 тонны азотной кислоты концентрацией 55%. Степень использования сырья 80%.

**Задача 9.** Рассчитайте объёмный расход азота и водорода для получения 1 тонны аммиака с массовой долей основного вещества 99,6%. Степень превращения сырья в продукт 0,2.

**Задача 10.** Рассчитайте объёмный расход этан-этиленовой фракции с объёмной долей этилена 60% для получения 1 тонны этилового спирта, если селективность по этанолу составляет 95%.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Изучение данной темы следует начинать с рассмотрения основных стадий любого химико-технологического процесса (ХТП), классификации технологических процессов. В основу классификации ХТП положены характер и значение параметров технологического режима.

Агрегатное состояние реагирующих веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. Поэтому гомогенные и гетерогенные ХТП следует рассмотреть на примерах конкретных производств.

Скорость ХТП представляет собой результирующую скорость всех протекающих процессов. Для интенсификации процессов необходимо ускорение всех стадий химического процесса, поэтому следует определить пути увеличения скорости его отдельных стадий. Для этого необходимо выяснить, какая стадия является лимитирующей и в какой области – кинетической, диффузионной или переходной – протекает процесс.

Равновесие ХТП характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакции. Используя принцип Ле Шателье-Брауна и знания кинетических закономерностей, нужно научиться находить оптимальные условия ведения технологических процессов.

Изучая вопрос о катализаторах, следует разобраться, что представляет собой катализ, в чём различие каталитических процессов по фазовому состоянию реагентов и катализатора. Необходимо уяснить роль катализатора в промежуточных стадиях реакции и сущность ускоряющего действия катализатора в связи с уменьшением им энергии активации.

Химико-технологическая система представляет собой совокупность последовательных операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Технологические схемы отличаются друг от друга направлением движения сырья и промежуточных продуктов. Следует рассмотреть химико-технологические системы с открытой, циклической и комбинированной цепями на конкретных технологических схемах.

Технологическая документация – основной источник информации для организации, управления и регулирования технологического процесса на предприятии. Следует изучить содержание различных видов документации – технологического регламента, рабочих инструкций, инструкций по технике безопасности и др.

## 3.1. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 3.1.1. Химическое производство как химико-технологическая система

Химическое производство представляет собой химико-технологическую систему (ХТС), в которой осуществляются химико-технологические процессы в определённых аппаратах. Любое производство характеризуется системой связанных между собой компонентов технологического процесса. Компоненты химического производства можно подразделить на переменные и постоянные.

**Переменные компоненты** постоянно потребляются или образуются в производстве. К ним относятся:

- сырьё, поступающее на переработку;
- вспомогательные материалы, обеспечивающие технологический процесс;
- продукты (основной и побочные) – как результат переработки сырья; продукты производства далее могут использоваться как продукты потребления и как полупродукты для их дальнейшей переработки в другие продукты;
- отходы производства – не подлежащие дальнейшей переработке вещества и материалы, удаляемые в окружающую среду;
- энергия, обеспечивающая функционирование производства.

**Постоянные компоненты** закладываются в производство и участвуют в нём на весь или почти весь срок его существования. Они включают:

- оборудование (машины, аппараты, ёмкости, трубопроводы, арматура и т.д.);
- устройства контроля и управления;
- строительные конструкции (здания, сооружения);
- обслуживающий персонал (рабочие, аппаратчики, операторы, инженеры и другие работники производства).

Химико-технологический процесс (ХТП) представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Все эти операции входят в состав трёх основных стадий, характерных практически для каждого химико-технологического процесса: 1) подготовка исходных реагентов к проведению химической реакции; 2) химическое взаимодействие; 3) выделение продукта(ов).



Подготовка исходных реагентов может включать несколько операций: очистка исходного сырья от посторонних примесей, компримирование (сжатие) газов до определённого давления, нагрев реагентов до определённой температуры и др.

Соответствующим образом подготовленные реагенты на следующей стадии подвергаются химическому взаимодействию, которое может состоять из нескольких этапов. В промежутке

между этими этапами иногда необходимо вновь использовать охлаждение, нагрев, сжатие газов или другие физические процессы.

В результате химических реакций получают смесь продуктов и непрореагировавших реагентов. На последней стадии проводят операции, связанные с разделением этой смеси и выделением целевых продуктов.

Таким образом, химико-технологический процесс в целом – это сложная система, состоящая из отдельных связанных между собой процессов (элементов или подсистем) и взаимодействующая с окружающей средой. Элементами ХТС являются процессы тепло- и массообмена, гидродинамические, механические, химические и т.д.

Одним из важнейших элементов ХТП является химический процесс.

*Химический процесс* представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых явлениями переноса теплоты, массы и импульса, оказывающих влияние как друг на друга, так и на протекание химической реакции. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, содержащимися в сырье. В результате кроме основного образуются побочные продукты или же отходы производства.

Состояние процессов характеризуется *технологическими параметрами*, к которым относятся температура, давление, расход, концентрация и др. Совокупность технологических параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов, называется *технологическим режимом*.

Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание технологических параметров, позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость при соблюдении условий рационального использования сырья и энергии и минимизации возможного ущерба окружающей среде.

Единичные процессы протекают в различных аппаратах – химических реакторах, абсорбционных и ректификационных колоннах, теплообменниках и др. Отдельные аппараты соединены в технологическую схему процесса.

*Технологическая схема* – рационально построенная система единичных аппаратов, соединённых различными видами связей, позволяющая получить заданный продукт заданного качества.

Для обозначения наименьшей технологической единицы, в которой, как правило, получают определённый продукт или полупродукт или заканчивается часть технологического процесса, используют термин «*установка*».

Промышленное предприятие (завод, комбинат) состоит из ряда производств, объединённых однотипностью химических и физико-химических процессов, общностью источников сырья и энергии, возможностью использования целевых продуктов одного производства в качестве сырья на другом.

Разработка и построение рациональной технологической схемы – важная задача химической технологии. Процесс создания химического производства складывается из следующих этапов:

- 1) разработка химико-технологического процесса;
- 2) составление проектной документации;

- 3) строительство цеха, т.е. сооружение зданий, монтаж оборудования, размещение приборов контроля и регулирования.

Химико-технологическими методами производят десятки тысяч продуктов. По мере развития химической технологии химические процессы и реакторы всё более типизируются. Разработаны химико-технологические системы с однотипными процессами и реакторами, которые можно применять в производстве многих химических продуктов с учётом непринципиальной специфики. Поэтому инженерам-технологам-химикам необходимо знать общие закономерности химической технологии, наиболее типичные химико-технологические процессы и реакторы, принципы создания рациональных химико-технологических систем.

### 3.1.2. Техничко-экономические показатели химико-технологических процессов

Об эффективности осуществления любого промышленного процесса судят прежде всего по экономическим показателям, таким как приведённые затраты, себестоимость продукции и т.д. Естественно, что окончательная оценка эффективности химико-технологического процесса выводится из этих критериев. Однако, они характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат, не входя в детальное рассмотрение особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса помимо общих экономических показателей используют критерии эффективности, которые отражают химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы. В качестве таких показателей используют степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции. Таким образом, техническое совершенство и эффективность химико-технологического процесса характеризуются *техничко-экономическими показателями*. Ниже будут рассмотрены основные показатели.

#### *Производительность*

Показателем, характеризующим эффективность работы машин, аппаратов, установок, цехов и заводов в целом, служит производительность.

*Производительность* – это количество выработанного продукта или переработанного сырья в единицу времени:

$$\Pi = \frac{B}{\tau} \quad (3.1.)$$

где  $\Pi$  – производительность;  
 $B$  – количество продукта или переработанного сырья;  
 $\tau$  – время.

Производительность обычно измеряют в тоннах в сутки (т/сутки), килограммах в час (кг/ч), тысячах тонн в год (тыс.т/год), кубических метрах в сутки (м<sup>3</sup>/сутки). Например, производительность современного агрегата синтеза аммиака составляет 1360 т аммиака в сутки, производительность газогенератора для термической переработки сланцев 1000 т сланца в сутки.

Максимально возможная производительность (проектная) называется *мощностью*. Мощность зависит от многих факторов, прежде всего от потребности в тех или иных продуктах, экономического района их потребления, наличия сырьевых и энергетических

ресурсов, дальности транспортных перевозок, близости соседних аналогичных предприятий. Одним из направлений развития химической промышленности является увеличение единичной мощности агрегатов. Общеизвестно, что крупные предприятия экономически эффективнее, чем мелкие. На крупных предприятиях, как правило, ниже удельные капитальные затраты, более эффективно используется сырьё и энергия, имеется возможность полностью автоматизировать процесс. Но при чрезмерной концентрации предприятий пропорционально росту мощности возрастает радиус перевозок, увеличивается продолжительность строительства, ухудшается экологическая ситуация внутри и вокруг предприятия.

### **Интенсивность**

Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же процессы, используют понятие «интенсивность».

**Интенсивность** – это производительность, отнесённая к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата, - его объёму, площади поперечного сечения и т.д.:

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{B}{V \cdot \tau} \quad (3.2.)$$

$$I = \frac{\Pi}{S} = \frac{B}{S \cdot \tau} \quad (3.3.)$$

где  $I$  – интенсивность;  
 $V$  – объём аппарата;  
 $S$  – площадь сечения аппарата

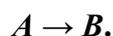
Интенсивность измеряется, например, количеством тонн или кг продукта, получаемого в течение суток или часа с единицы объёма аппарата - т/(сутки·м<sup>3</sup>), кг/(ч·м<sup>3</sup>), или количеством тонн продукта, полученного в сутки с единицы сечения аппарата – т/(сутки·м<sup>2</sup>).

При разработке новых процессов или усовершенствовании существующих стремятся к созданию высокоинтенсивных аппаратов. Повышение интенсивности аппарата возможно, например, за счёт увеличения скорости процесса.

При анализе работы каталитических реакторов принято относить производительность аппарата в целом к единице объёма или массы катализатора, загруженного в реактор. Такую величину, численно равную количеству продукта, полученного с единицы объёма или массы катализатора, называют **производительностью катализатора**.

### **Степень превращения**

Чтобы охарактеризовать процесс, нужно знать, как полно используется сырьё, насколько глубоко протекает его химическое превращение. Это можно установить, если сопоставить количество вещества, вступившего в реакцию, с его исходным количеством. Например, протекает простая необратимая реакция типа



Допустим, что  $N_{Ao}$  – исходное количество вещества  $A$  (масса, объём, число моль), а  $N_A$  – количество вещества  $A$  после проведения процесса. Необходимо установить, насколько полно прошло химическое превращение вещества  $A$ . Для этого найдём количество прореагировавшего вещества  $A$ , оно будет равно  $N_{Ao} - N_A = \Delta N_A$  и отнесём его к первоначальному количеству вещества  $A$ . Полученная величина даёт долю вещества  $A$ ,

вступившего в химическую реакцию. Её обозначают через  $x_A$  и называют степенью превращения:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{\Delta N_A}{N_{A0}} \quad (3.4.)$$

**Степень превращения** – это отношение количества реагента, вступившего в реакцию, к его исходному количеству.

Степень превращения реагента показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе используется исходное сырьё или долю исходного реагента, вступившего в реакцию, и выражается в долях или процентах, т.е. пределы изменения степени превращения определяются соотношением

$$0 \leq x \leq 1$$

$$\text{или } 0\% \leq x \leq 100\%$$

Для разных процессов степень превращения называют степенью окисления, степенью конверсии, степенью полимеризации, степенью абсорбции и т.д.

Из уравнения (4) следует, что

$$N_A = N_{A0}(1 - x_A) \quad (3.5.)$$

Если реакция протекает без изменения объёма, то

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (3.6.)$$

где  $c_{A0}$  и  $c_A$  - концентрация исходного реагента  $A$  в начале и конце процесса.

Из уравнения (6) находим, что

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A) \quad (3.7.)$$

В тех случаях, когда объём реакционной смеси изменяется, в функциональную зависимость  $c=f(x_A)$  вводят относительное изменение объёма системы, выражаемое уравнением

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} = \frac{V_{x_A=1}}{V_{x_A=0}} - 1 \quad (3.8.)$$

где  $\varepsilon_A$  - относительное изменение объёма системы;  
 $V_{x_A=0}$  и  $V_{x_A=1}$  - объём реакционной смеси при  $x_A=0$  и  $x_A=1$  соответственно.

В частном случае – при линейном изменении объёма реакционной смеси во времени – зависимость объёма от степени превращения можно записать

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (3.9.)$$

С учетом уравнений (5) и (9) текущая концентрация исходного реагента может быть выражена в виде

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - x_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} \quad (3.10.)$$

Но

$$\frac{N_{A0}}{V_0} = c_{A0} \quad (3.11.)$$

поэтому

$$c_A = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (3.12.)$$

или

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} + c_A \varepsilon_A} \quad (3.13.)$$

Чаще всего в химической реакции участвует не один, а два реагента (или даже больше). Степень превращения может быть рассчитана по первому, второму или третьему реагенту, причём в общем случае не обязательно получаются равные результаты.

Рассмотрим реакцию (I)



Числа, показывающие количества молекул участвующих и получающихся в реакции веществ, называют стехиометрическими коэффициентами, а отношения этих чисел стехиометрическими отношениями. В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции изменения количеств веществ, участвующих в реакции  $\Delta n_i$ , связаны между собой следующими соотношениями:

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \frac{\Delta n_S}{s} \quad (3.14.)$$

Степени превращений реагентов  $A$  и  $B$ , участвующих в реакции (I):

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{\Delta n_A}{n_{A0}}; \quad x_B = \frac{n_{B0} - n_B}{n_{B0}} = \frac{\Delta n_B}{n_{B0}} \quad (3.15.)$$

Из уравнений (3.14) и (3.15) следует

$$x_B = \frac{\Delta n_B}{n_{B0}} = \frac{b \Delta n_A}{a n_{B0}} = \frac{b n_{A0} x_A}{a n_{B0}} \quad (3.16.)$$

или

$$x_B = \frac{n_{A0}/n_{B0}}{a/b} \cdot x_A \quad (3.17.)$$

Уравнение (3.17) устанавливает связь между степенями превращения реагентов  $A$  и  $B$  и позволяет рассчитать неизвестную степень превращения одного реагента, зная степень превращения другого.

Если

$$\frac{n_{A0}}{n_{B0}} = \frac{a}{b}$$

т.е. реагенты  $A$  и  $B$  взяты для проведения реакции в стехиометрическом соотношении (количества реагентов  $A$  и  $B$  относятся между собой как соответствующие этим веществам стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции), то степени превращения веществ  $A$  и  $B$  равны между собой:  $x_A = x_B$ .

Если

$$\frac{n_{A0}}{n_{B0}} > \frac{a}{b}$$

т.е. реагент  $A$  взят в избытке, то, как следует из уравнения (3.17),  $x_A < x_B$ .

Если же

$$\frac{n_{A0}}{n_{B0}} < \frac{a}{b}$$

т.е. взят в избытке реагент  $B$ , то  $x_A > x_B$ .

Следовательно, если один из реагентов (например, реагент  $B$ ) взят в избытке, то его степень превращения всегда будет меньше единицы  $x_B < 1$ , даже в том случае, когда  $x_A = 1$ .

На практике обычно в избытке берут более дешёвый реагент (например, воздух, воду и т.д.) с целью повышения степени использования более ценного сырья.

Не всегда возможно достичь полного использования реагента. Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным является состояние их химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная степень превращения  $x^*$

$$x^* = \frac{n_{A0} - n_A^*}{n_{A0}} = \frac{\Delta n_A^*}{n_{A0}} \quad (3.18.)$$

где  $n_A^*$  - количество реагента  $A$  в условиях равновесия;

$\Delta n_A^*$  - изменение количества реагента  $A$  к моменту наступления равновесия.

Используя степень превращения реагентов, можно определить количество продуктов  $R$  и  $S$ , образовавшихся в результате реакции (I). Если первоначальное количество продукта  $R$  равно нулю ( $n_{R0} = 0$ ), то

$$n_R = \Delta n_A \frac{r}{a} = n_{A0} x_A \frac{r}{a} \quad (3.19.)$$

или

$$n_R = \Delta n_B \frac{r}{b} = n_{B0} x_B \frac{r}{b} \quad (3.20.)$$

В качестве ключевого реагента, через степень превращения которого выражают количества продуктов, удобно брать реагент, взятый либо в недостатке, либо в стехиометрическом соотношении к другому реагенту.

Максимально возможное количество продукта  $R$ , которое может быть получено при проведении обратимой реакции, рассчитывают как равновесное количество этого продукта  $n_R^*$ :

$$n_R^* = n_{A0} x_A^* \frac{r}{a} \quad (3.21.)$$

Если реакционный объём  $V$  – постоянная величина ( $V = const$ ), то во всех приведённых выше соотношениях количества реагентов и продуктов могут быть заменены молярными концентрациями. Например,

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{\frac{n_{A0}}{V} - \frac{n_A}{V}}{\frac{n_{A0}}{V}} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (3.22.)$$

$$c_R = \frac{n_R}{V} = c_{A0} x_A \frac{r}{a} \quad (3.23.)$$

### Выход продукта

**Выход продукта** – это отношение количества полученного целевого продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции. Для продукта **R** выход  $\varphi_R$

$$\varphi_R = \frac{n_R}{n_{R,max}} \quad (3.24.)$$

Выход продукта выражается как доля от некоторой предельно возможной величины и изменяется в пределах

$$0 \leq \varphi \leq 1$$

$$0\% \leq \varphi \leq 100\%$$

Величина  $n_{R,max}$  зависит от типа осуществляемой химической реакции.

Для *необратимых реакций*  $A \rightarrow R$  максимально возможное количество продукта **R** будет получено, если весь реагент **A** вступит в реакцию. В данном случае  $n_{R,max} = n_{A0}(r/a)$  и

$$\varphi_R = \frac{n_R}{n_{A0} \cdot \frac{r}{a}} \quad (3.25.)$$

Так как в соответствии с уравнением (3.19)

$$n_R = n_{A0} x_A \frac{r}{a}$$

то

$$\varphi_R = \frac{n_{A0} x_A \cdot \frac{r}{a}}{n_{A0} \cdot \frac{r}{a}} = x_A \quad (3.26.)$$

т.е. для простых необратимых реакций выход продукта и степень превращения реагента совпадают. Однако для других типов химических реакций эти два критерия эффективности различаются.

Для *обратимых реакций*  $A \rightleftharpoons R$  максимально возможное количество продукта **R** определяется по уравнению (3.21) как равновесное количество продукта **R** при данных условиях осуществления реакции. Тогда с учётом уравнения (3.19)

$$\varphi_R = \frac{n_R}{n_R^*} = \frac{n_{A0} x_A \cdot \frac{r}{a}}{n_{A0} x_A^* \cdot \frac{r}{a}} = \frac{x_A}{x_A^*} \quad (3.27.)$$

Таким образом, для обратимых реакций выход продукта равен доле, которую составляет реально достигнутая степень превращения от равновесной для данных условий проведения реакции.

Чем выше выход продукта, тем экономичнее производство. Снижение выхода продукта может быть обусловлено загрязнённостью сырья, потерей сырья в процессе

транспортировки, негерметичностью аппаратуры, протеканием побочных реакций, обратимостью реакций.

## Селективность

Для сложных реакций, когда с одним и тем же исходным веществом могут происходить несколько химических превращений и получаться различные продукты реакции, оценивать ход процесса только по степени превращения недостаточно. Степень превращения может быть высокой, т.е. большая часть исходных веществ вступит в химическую реакцию, но не всегда это превращение приведёт к образованию нужных (целевых) продуктов. Наряду с целевыми могут образоваться и ненужные (побочные) продукты. Чем больше образуется целевых и меньше побочных продуктов, тем эффективнее протекает процесс. Для характеристики таких сложных процессов используют понятие селективности.

Рассмотрим две параллельно протекающие реакции, в которых наряду с целевым продуктом  $R$  получаются побочные продукты:



**Селективностью (избирательностью)** называется отношение количества исходного вещества, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного вещества, израсходованного на все реакции (и целевую, и побочные):

$$\Phi = \frac{\Delta n_{A,\text{цел}}}{\Delta n_{A,\Sigma}} \quad (3.28.)$$

Селективность выражается как доля от некоторой предельно возможной величины и изменяется в пределах

$$0 \leq \Phi \leq 1$$

$$0\% \leq \Phi \leq 100\%$$

Селективность по целевому продукту может быть выражена через количество полученного продукта  $R$  и количество реагента  $A$ , суммарно израсходованного на реакцию.

Для реакций (II) селективность по целевому продукту  $R$

$$\Phi_R = \frac{(a_1/r) \cdot n_R}{n_{A0} - n_A} \quad (3.29.)$$

**Селективностью (избирательностью)** называется отношение количества целевого продукта к общему количеству полученных продуктов. Знаменатель в уравнении (3.29) можно заменить через количество полученных продуктов целевой и побочной реакций с учётом стехиометрических соотношений:

$$n_{A0} - n_A = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Z}{z/a_2} = \frac{n_S}{s/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \dots \quad (3.30.)$$

тогда

$$\Phi_R = \frac{(a_1/r) \cdot n_R}{\frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Z}{z/a_2}} \quad (3.31.)$$

Очевидно, что для реакции, в которой побочные продукты не образуются, селективность равна единице. Между выходом целевого продукта, степенью превращения исходного реагента и селективностью существует простая связь. Рассмотрим её сначала на примере необратимых параллельных реакций (II). В соответствии с уравнением (3.25) выход продукта  $R$

$$\varphi_R = \frac{n_R}{n_{R,max}} = \frac{n_R}{n_{A0} \cdot \frac{r}{a_1}} \quad (3.32.)$$

Реально полученное количество продукта  $R$  можно выразить через селективность, пользуясь уравнением (3.29):

$$n_R = \Phi(n_{A0} - n_A) \frac{r}{a_1} = \Phi n_{A0} x_A \frac{r}{a_1} \quad (3.33.)$$

После подстановки уравнения (3.33) в уравнение (3.32) получим

$$\varphi_R = \frac{\Phi n_{A0} x_A \frac{r}{a_1}}{n_{A0} \frac{r}{a_1}} = \Phi x_A \quad (3.34.)$$

Если параллельные реакции обратимы, то максимально возможное количество продукта  $R$ , которое могло бы получиться при отсутствии побочной реакции, определяется условиями равновесия:

$$\varphi_R = \Phi \frac{x_A}{x_A^*} \quad (3.35.)$$

### **Себестоимость продукции**

**Себестоимость продукции** – это денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт единицы продукции.

Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, складываются из следующих статей:

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

Из себестоимости основного продукта обычно вычитают стоимость побочных продуктов, полученных из того же сырья. Учет себестоимости ведут по специальной форме, в которой отражаются все элементы себестоимости.

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости сильно изменяется для различных химических производств. Важнейшей статьёй в большинстве случаев являются затраты на

сырье; в среднем по химической промышленности они составляют 60...70% себестоимости. Топливо и энергия в среднем составляют около 10...15% себестоимости, однако в электрохимических и электротермических производствах электроэнергия представляет одну из главных статей расхода. Так, например, в производстве фосфора на электроэнергию приходится 40 % себестоимости. Заработная плата основных рабочих в химической промышленности невелика ввиду высокой степени механизации и автоматизации производственных процессов, она составляет в среднем лишь около 4% себестоимости. Однако в ряде химических производств зарплата превышает 20 % себестоимости.

В состав себестоимости включены амортизационные отчисления (что отражает влияние капитальных затрат) и все виды заработной платы (что отражает производительность труда), поэтому в первом приближении можно принять, что экономическая эффективность химического производства характеризуется себестоимостью продукции.

### *Качество продукции*

В большинстве случаев качество химических продуктов определяется их чистотой или содержанием в них основного вещества. Продукцией высшего сорта считают материалы, содержащие максимальное количество основного вещества и минимум примесей. Качество химического продукта, т.е. его состав и свойства, должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных или международных стандартах, где указывают основные показатели, характеризующие продукт. Требования к новым видам продуктов, на которые ещё не установлены стандарты, определяют техническими условиями.

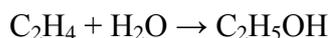
По мере совершенствования химико-технологических процессов, а также в связи с ужесточением экологических требований или по требованию потребителей химических продуктов стандарты систематически пересматривают.

### **3.1.3. Расчёт основных показателей ХТП**

#### *Расчёт выхода продукта*

**ПРИМЕР 1.** Рассчитайте выход этанола, если на получение 1 тонны этилового спирта было затрачено 0,69 тонн этилена.

**Решение.** Этанол получают при взаимодействии этилена с водой:



Молярные массы:  $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28 \text{ кг/кмоль}$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ кг/кмоль}$ .

Теоретически из 690 кг этилена можно получить

$$m_{\text{теор.}} = \frac{690 \text{ кг} \cdot 46 \text{ кг/кмоль}}{28 \text{ кг/кмоль}} = 1134 \text{ кг}$$

Практический выход этанола:

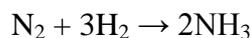
$$\varphi = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{1000 \text{ кг}}{1134 \text{ кг}} \cdot 100\% = 88\%$$

**Ответ:** выход этанола равен 88%.

### Расчёт степени превращения

**ПРИМЕР 2.** Массовая доля азота в каменном угле составляет 1,7%. В процессе коксования 1 тонны угля было получено 4,5 кг аммиака. Рассчитайте степень превращения азота в аммиак.

**Решение.** Запишем реакцию синтеза аммиака:



Молярные массы:  $M(\text{N}_2) = 28$  кг/кмоль;  $M(\text{NH}_3) = 17$  кг/кмоль.

В 1 тонне угля содержится  $1000 \cdot 0,017 = 17$  кг азота.

На получение 4,5 кг аммиака было затрачено азота:

$$m_{\text{N}_2} = \frac{4,5 \text{ кг} \cdot 1 \text{ кмоль} \cdot 28 \text{ кг/кмоль}}{2 \text{ кмоль} \cdot 17 \text{ кг/кмоль}} = 4 \text{ кг}$$

Степень превращения азота:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{прореаг.}}}{m_{\text{нач.}}} = \frac{4 \text{ кг}}{17 \text{ кг}} \cdot 100\% = 23,5\%$$

**Ответ:** степень превращения азота равна 23,5%.

### Расчёт производительности и интенсивности аппарата.

**ПРИМЕР 3.** В колонну для окисления твёрдого парафина загружают 40 тонн парафина, который занимает 75% объёма колонны (высота 10 метров, диаметр 2,5 метра). Процесс окисления длится в среднем 18 часов. Рассчитайте производительность колонны и интенсивность процесса окисления парафина.

**Решение.** Объём окислительной колонны:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \cdot H; \quad V = \frac{3,14 \cdot 2,5^2}{4} \cdot 10 = 49 \text{ м}^3$$

Полезный объём колонны составит  $V_{\text{пол.}} = 0,75 \cdot 49 = 36,8 \text{ м}^3$ .

Производительность колонны

$$\Pi = \frac{40 \cdot 1000 \text{ кг}}{18 \text{ ч}} = 2222,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Интенсивность процесса окисления парафина:

$$I = \frac{\Pi}{V_{\text{пол.}}} = \frac{2222,5 \text{ кг/ч}}{36,8 \text{ м}^3} = 60,4 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}$$

#### 3.1.4. Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Вычислите, сколько кг метанола можно получить из 1 тонны оксида углерода CO, если чистота исходного продукта составляет 98%, а потери метанола равны 13%.

**Задача 2.** Рассчитайте производительность в сутки резиносмесителя, если из его камеры каждые 10 минут выгружают 280 кг резиновой смеси.

**Задача 3.** Годовая производительность установки по производству уксусной кислоты составляет 20 тыс. тонн в год. Вычислите часовую производительность, если цех работает 365 дней в году, из них 32 дня отводятся на ремонты.

**Задача 4.** Продукционная башня имеет высоту 16 м и диаметр 5,5 м. Полезный объём башни составляет 85%. Производительность башни составляет 90 т в сутки. Рассчитайте интенсивность процесса.

**Задача 5.** На получение 1 тонны метанола расходуется 2500 м<sup>3</sup> синтез-газа. Рассчитайте выход метанола.

**Задача 6.** Рассчитайте, сколько можно получить формальдегида, если на процесс окисления подано 1,8 т метанола, степень конверсии метанола составляет 85%.

**Задача 7.** Рассчитайте производительность реактора по готовому продукту – уксусной кислоте. В реактор поступает 37000 м<sup>3</sup>/ч альдегидо-воздушной смеси с объёмной долей ацетальдегида 13,8%, селективность по уксусной кислоте 95%.

### 3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ЛЕЖАЩИХ В ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические реакции классифицируют по ряду общих признаков. В зависимости от того, какие признаки взяты за основу, существует несколько видов классификации химических реакций.

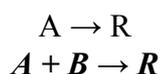
Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет фазовый состав реакционной системы. В зависимости от **фазового состава (агрегатного состояния)** реагентов и продуктов различают гомогенные и гетерогенные химические реакции.

В случае **гомогенных реакций** реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Например, окисление оксида азота  $NO$  кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газофазная реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) – жидкофазные.

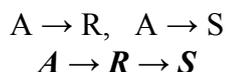
При протекании **гетерогенных реакций** по меньшей мере один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников реакции. Различают двухфазные системы газ – жидкость, газ – твердое вещество, жидкость – твердое вещество, жидкость – жидкость (две несмешивающиеся жидкости), твердое – твердое и различные варианты трехфазных реакционных систем. Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. Гетерогенные реакции происходят, в частности, при горении твердых жидких топлив, растворении металлов и минералов в кислотах.

Другим важным видом классификации является классификация по **механизму осуществления реакции**. Различают простые (одностадийные) и сложные (многостадийные) реакции.

**Простыми** называют реакции, для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (реакции, протекающие в одну стадию):



**Сложные** реакции включают в себя несколько параллельных и последовательных стадий (простых реакций):



Здесь примерами могут служить многие органические превращения; например, при нагревании метана до высоких температур (выше  $1000^\circ C$ ), кроме углерода (сажи) и водорода образуются также и разные углеводороды, в частности ацетилен. При крекинге нефтепродуктов протекает множество параллельных и последовательных реакций.

На практике одностадийные реакции встречаются очень редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, можно считать формально простыми. Это возможно в тех случаях, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

В зависимости от того, применяют или не применяют для изменения скорости реакции специальные вещества – **катализаторы**, различают **каталитические** и **некаталитические**

реакции и соответственно химико-технологические процессы. Подавляющее большинство химических реакций, на которых основаны промышленные химико-технологические процессы, – это каталитические реакции.

Химические реакции различают также *по тепловому эффекту*. При протекании *экзотермических* реакций, сопровождающихся выделением теплоты ( $Q > 0$ ), происходит уменьшение энтальпии реакционной системы ( $\Delta H < 0$ ); при протекании *эндотермических* реакций, сопровождающихся поглощением теплоты ( $Q < 0$ ), происходит увеличение энтальпии реакционной системы ( $\Delta H > 0$ ).

Химические реакции *по обратимости* подразделяют на *обратимые* и *необратимые*. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении. Обратимые реакции отличаются от необратимых тем, что продукты реакции способны вновь превращаться в исходные вещества.

С точки зрения *кинетики* химические реакции классифицируют по молекулярности реакций, либо по порядку реакций.

Классификация реакций по *молекулярности* учитывает, сколько молекул (частиц) одновременно участвует в элементарном акте реакции. По этому признаку различают моно-, би- и тримолекулярные реакции (таблица 3.1.).

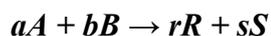
**Таблица 3.1. Классификация реакций по молекулярности**

Химические реакции		
Мономолекулярные	Бимолекулярные	Тримолекулярные
$A \rightarrow B$ <i>Изомеризация:</i> н-бутан $\rightarrow$ изобутан	$2A \rightarrow AA$ <i>Присоединение:</i> $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$	$2A + B \rightarrow D + F$  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$
	$A + B \rightarrow AB$ <i>Присоединение:</i> $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	
$A \rightarrow B + D$ <i>Разложение:</i> $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$2A \rightarrow B + D$ <i>Разложение:</i> $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко.
	$A + BB' \rightarrow AB + B'$ <i>Реакции обмена:</i> $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$ $NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2$	

Для простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакции в одном направлении и содержащих один химический этап, порядок реакции совпадает с её молекулярностью.

Чаще всего порядок реакции не совпадает с её молекулярностью, так как суммарное уравнение реакции, как правило, не может показать действительный механизм реакции, которая обычно протекает в несколько стадий. По порядку реакции подразделяют на реакции нулевого, первого, второго, третьего и дробного порядков.

*Порядком реакции* называется сумма показателей степеней у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. *Кинетическим уравнением* называется уравнение, связывающее скорость химической реакции и концентрации реагентов. Например, для реакции



скорость реакции

$$v = kc_A^a c_B^b$$

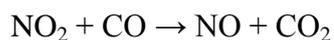
Различают частный и полный порядок реакции. Для приведённой выше реакции:

a – частный порядок по реагенту А;

b – частный порядок по реагенту В;

$N = a + b$  – полный порядок реакции

Для реакции



кинетическое уравнение

$$v = kc_{\text{NO}_2}^1 c_{\text{CO}}^1$$

1 - частный порядок по реагенту NO<sub>2</sub>;

1 – частный порядок по реагенту CO;

Реакция в целом является реакцией второго порядка (1 + 1).

При разработке химико-технологического процесса необходимо получить ответы на два вопроса:

- 1) Какое максимальное количество продукта можно получить из данного сырья?
- 2) Сколько времени потребуется для осуществления химического превращения, или, другими словами, как быстро протекает процесс, какова его скорость?

Ответ на первый вопрос даёт учение о химическом равновесии (статике процесса), ответ на второй вопрос – учение о скоростях химических реакций (химическая кинетика). Изучение равновесия и кинетики процесса имеет исключительное значение для химической технологии. Это позволяет выбрать наиболее выгодное сочетание параметров технологического режима. Для большинства процессов основными параметрами режима являются температура, давление, концентрация реагентов, применение катализатора.

### **3.3. РАВНОВЕСИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процесса уравниваются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующих системах остаётся неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса.

Равновесным считают состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризуемое неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Выход целевого продукта химического процесса определяется степенью приближения реакционной системы к состоянию устойчивого равновесия. Устойчивое равновесие отвечает следующим условиям:

- неизменность равновесного состояния системы во времени при постоянстве внешних условий;

- подвижность, т.е. самопроизвольное восстановление равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия;
- динамический характер, т. е. устойчивое сохранение равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процесса;
- возможность воздействия на состояние равновесия как со стороны прямой, так и со стороны обратной реакции;

### Константа равновесия

Количественно состояние равновесия в химической реакции описывается законом действующих масс:

*при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная.*

Эта постоянная величина называется константой равновесия  $K$ . При вычислении константы равновесия можно применять парциальные давления компонентов  $p_i$ , концентрации  $c_i$  или число моль  $n_i$ . Соответственно получают  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_n$ .

Рассмотрим выражения для констант равновесия на примере реакции



Если вещества  $A$ ,  $B$ ,  $R$  и  $S$  – газы, то

$$K_p = \frac{p_R^{*r} p_S^{*s}}{p_A^{*a} p_B^{*b}} = \text{const при } T = \text{const}$$

где  $p_i^*$  – равновесные парциальные давления  $i$ -го компонента.

Если за действующую массу принять равновесные концентрации  $c_i^*$ , то

$$K_c = \frac{c_R^{*r} c_S^{*s}}{c_A^{*a} c_B^{*b}} = \text{const при } T = \text{const}$$

а если равновесные числа молей  $n_i^*$ , то

$$K_n = \frac{n_R^{*r} n_S^{*s}}{n_A^{*a} n_B^{*b}} = \text{const при } T = \text{const}$$

если же равновесные мольные (молярные) доли  $x_i^*$ , то

$$K_x = \frac{x_R^{*r} x_S^{*s}}{x_A^{*a} x_B^{*b}} = \text{const при } T = \text{const}$$

Для реальных систем константу равновесия выражают через летучести  $f$  или активности  $a$ . Так, для рассматриваемой реакции

$$K_f = \frac{f_R^{*r} f_S^{*s}}{f_A^{*a} f_B^{*b}}; \quad K_a = \frac{a_R^{*r} a_S^{*s}}{a_A^{*a} a_B^{*b}}$$

Константы равновесия связаны между собой простыми соотношениями:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_p = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – молярная газовая постоянная;  $V$  – объём газовой смеси;  $p$  – общее давление газовой смеси;  $\Delta n$  – изменение числа моль газообразных веществ, участвующих в реакции ( $\Delta n = r + s - a - b$ ). При небольших давлениях при любых температурах

$$K_a = K_f = K_p = K_x p^{\Delta n} = K_n \left( \frac{p}{n_R + n_S + n_A + n_B} \right)^{\Delta n}$$

Если в реакции применяется большой избыток одного из реагирующих веществ (например, концентрация воды при гидролизе; парциальное давление кислорода при окислении на воздухе и т.п.), то концентрацию (парциальное давление) этого избыточного компонента можно считать величиной постоянной. Тогда выражение константы равновесия для рассматриваемой реакции при избытке компонента  $B$  будет иметь вид

$$K'_p = K_p p_B^{*b} = \frac{p_R^{*r} p_S^{*s}}{p_A^{*a}} = \text{const при } T = \text{const}$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Это уравнение применяют для приближённого определения неизвестной константы равновесия при температуре  $T$ :

$$K_T = K_{298} \exp \left[ -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

где  $K_{298}$  – константа равновесия при температуре 298К;  $\Delta H^0$  – тепловой эффект реакции.

Аналогичные рассуждения справедливы и для гетерогенного равновесия.

*В гетерогенных системах обратимыми называют такие процессы, в которых возможен самопроизвольный переход вещества или энергии из одной фазы в другую в обоих направлениях.*

Межфазное равновесие определяют на основе закона распределения вещества и правила фаз. Равновесной степенью превращения  $x^*$  называется степень превращения исходных веществ в продукты реакции, отвечающая состоянию устойчивого равновесия системы. Равновесная степень превращения характеризует глубину протекания процессов, степень приближения его результатов к оптимальным в данных условиях. Она функционально связана с константой равновесия, характер этой зависимости определяется порядком реакции. Так для реакции первого порядка

$$x^* = \frac{K_T}{1 + K_T}$$

где  $K_T$  – константа равновесия при температуре  $T$ .

### 3.3.1. Способы смещения равновесия

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий. Влияние изменения внешних условий на положение равновесия определяется принципом Ле Шателье – Брауна:

*если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то равновесие сместится таким образом, чтобы ослабить эффект воздействия.*

Смещение равновесия в сторону образования целевого продукта может быть достигнуто изменением температуры, давления и концентраций реагентов и продуктов реакции.

**Влияние температуры.** Для установления влияния температуры на сдвиг равновесия необходимо знать, является реакция экзо- или эндотермической. Для экзотермической обратимой реакции с ростом температуры уменьшается константа равновесия, и равновесие смещается в сторону исходных веществ, т.е. влево. Для эндотермической реакции повышение температуры вызовет увеличение константы равновесия, и равновесие сместится в сторону продуктов, т.е. вправо. Следует отметить, что с изменением температуры равновесие смещается тем сильнее, чем большим тепловым эффектом сопровождается та или иная реакция.

**Влияние давления.** Характер влияния давления на равновесие химических реакций определяется числом молей газообразных участников реакции. Повышение давления смещает равновесие в сторону уменьшения числа молей (объёма) газообразных веществ; и наоборот, понижение давления смещает равновесие в сторону увеличения числа молей (объёма) газообразных веществ. Чем большим изменением объёма (числа молей) сопровождается тот или иной процесс, тем больше чувствительность положения равновесия к изменениям давления.

**Влияние концентрации.** В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо вещества вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается. Поэтому введение избытка исходных веществ смещает равновесие вправо, т.е. в сторону образования продуктов. Кроме того, увеличивая концентрацию одного из реагентов (создавая его избыток) можно повысить степень превращения другого. Этим широко пользуются в химической технологии, добиваясь максимального превращения дорогостоящего компонента сырья. Во многих случаях сместить равновесие вправо можно и выводом продуктов из реакционной зоны – уменьшением концентрации продукта.

**Влияние инертного газа.** Введение инертного газа в систему при  $p=const$  подобно эффекту уменьшения общего давления. Если реакция протекает с уменьшением числа молей, разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых уменьшается число молей газообразных веществ, стремятся снизить накопление инертных газов в системе. Так, в производстве аммиака для поддержания высокого выхода аммиака в системе регулярно проводится продувка и добавление свежего газа.

В химической технологии обратимые процессы широко распространены. Выбирая условия проведения таких процессов, нужно в первую очередь руководствоваться требованием смещения равновесия в сторону образования продукта реакции. При этом следует учитывать, что для повышения равновесного выхода необходимо:

- снижать температуру для экзотермической реакции;

- повышать температуру для эндотермической реакции;
- повышать давление в реакциях, идущих с уменьшением объёма (числа моль газообразных веществ);
- понижать давление в реакциях, идущих с увеличением объёма (числа моль газообразных веществ);
- повышать концентрацию исходных реагентов;
- снижать концентрацию продуктов реакции.

Необходимо также учитывать, что для смещения равновесия следует менять (когда это возможно) одновременно несколько факторов, приводящих к увеличению выхода продукта.

### **3.4. СКОРОСТЬ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Цель любого химико-технологического процесса состоит в том, чтобы получить целевой продукт из имеющегося сырья с возможно более низкой себестоимостью. Для этого необходимо обеспечить минимальные расходные коэффициенты сырья, материалов, электроэнергии, воды, топлива. Для снижения расходных коэффициентов сырья технологический процесс необходимо вести так, чтобы степень превращения, выход целевого продукта и селективность (для сложных реакций) были возможно более высокими и достигались в возможно более короткое время, т.е. скорость процесса должна быть возможно более высокой. Это объясняется тем, что скорость характеризует интенсивность процесса, а интенсивность является одним из основных показателей, определяющих экономичность химического производства. Поэтому окончательный выбор условий можно сделать только после изучения кинетики процесса, которая изучает вопросы скорости химических превращений. Учитывая кинетику процесса, можно выбрать такие условия, при которых реакция будет протекать не только с высоким выходом продукта, но и с большой скоростью.

Для химической технологии важен конечный результат кинетических исследований - конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитывать скорость химической реакции при различных условиях ее проведения. Кинетические уравнения, содержащие необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений, являются первоосновой математической модели химического реактора. Без знания кинетических закономерностей невозможно правильно выбрать тип реактора и рассчитать его конструктивные размеры.

Вопросы изучения кинетики химических реакций, определения кинетических параметров подробно рассматриваются в руководствах по физической химии и химической кинетике. Здесь основное внимание будет обращено на практические приложения результатов кинетических исследований.

#### **3.4.1. Скорость гомогенных химических реакций**

**Скорость химической реакции** – это изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объёма.

Скорость реакции  $v$  принято выражать количеством (моль)  $n$  одного из реагентов или продуктов, прореагировавшим (или образовавшимся) в единицу времени  $\tau$  в единице реакционного пространства.

Для гомогенной химической реакции

$$v = \mp \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.36)$$

где  $V$  – реакционный объём.

Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции. Она всегда положительна, поэтому знак перед производной  $dn_i/dt$  определяется тем, является ли вещество исходным реагентом (тогда  $dn_i/dt$  отрицательна) или продуктом (тогда  $dn_i/dt$  положительна).

Если реакция протекает при постоянном объёме, скорость определяют как изменение молярной концентрации  $c_i$  в единицу времени:

$$v = \mp \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \mp \frac{dc_i}{dt} \quad (3.37)$$

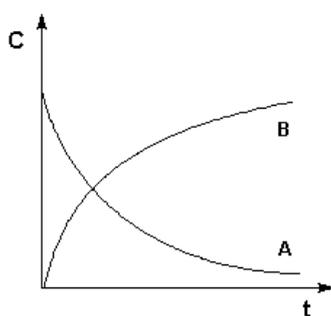
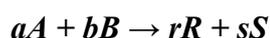


Рис. 3.1. Типичные кривые изменения концентраций веществ во времени для простых реакций типа  $A \rightarrow B$  (возрастание концентрации продукта и уменьшение концентрации исходного вещества).

Изменение концентрации исходного вещества и продукта реакции в течение процесса характеризуется кривыми, которые различны для простых и сложных реакций (рис. 3.1.). Для простых реакций, протекающих по схеме  $A \rightarrow B$ , концентрация исходного вещества  $c_A$  уменьшается во времени от начальной  $c_{A0}$  до нуля для необратимых процессов и до равновесной  $c_A^*$  для обратимых процессов. Соответственно концентрация продукта  $c_B$  увеличивается от нуля до соответствующей степени превращения  $x=1$  для необратимых процессов и до концентрации  $c_B^*$ , соответствующей равновесной степени превращения  $x^*$  для обратимых процессов.

Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



то изменение количеств реагентов и продуктов  $\Delta n_i$  в результате её протекания связаны между собой соотношениями

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \frac{\Delta n_S}{s}$$

Скорости реакции, определённые по изменению количества различных веществ в соответствии с уравнениями (3.36) или (3.37), количественно различаются между собой, если не равны стехиометрические коэффициенты у этих веществ. Для устранения этого неудобства скорость реакции определяют по уравнению:

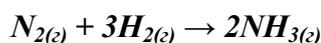
$$v = \mp \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \mp \frac{1}{i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (3.38.)$$

где  $i$  – стехиометрический коэффициент у вещества, по которому рассчитывают скорость реакции.

Тогда скорость приводится к общему знаменателю и независимо от того, по изменению какого конкретного реагента или продукта она определялась, будет численно одинакова, т.е.

$$v_A = v_B = v_R = v_S$$

Так, скорость реакции



может быть выражена соотношением:

$$v = -\frac{dc_{N_2}}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{dc_{H_2}}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dc_{NH_3}}{d\tau}$$

Экспериментально скорость химической реакции определяют, изучая изменение во времени концентрации некоторого реагента или продукта.

Численно скорость реакции выражают в единицах концентрации, отнесённых к единице времени, например в кмоль/(м<sup>3</sup>·ч); моль/(л·с) и т.д.

Большинство химических реакций относится к сложным, т.е. состоит из нескольких элементарных. Скорость таких процессов зависит не только от скорости прямой реакции, но и от скорости обратной и побочных реакций.

Скорости отдельных реакций различаются чрезвычайно сильно. Известны реакции, протекающие очень быстро, например, взаимодействие водорода с хлором на свету, реакции крекинга углеводородов. Другие же реакции, например, окисление железа, идут очень медленно.

### 3.4.2. Влияние различных факторов на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от различных факторов, прежде всего от природы реагирующих веществ. Под природой реагирующих веществ понимают тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей, строение кристаллической решётки, строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов и др. Кроме того, на скорость реакции существенно влияют концентрация реагентов, температура, давление, катализатор, степень перемешивания веществ.

Законы химической кинетики основаны на двух принципах (постулатах):

- *скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;*
- *суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.*

#### *Влияние концентрации взаимодействующих веществ*

Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов

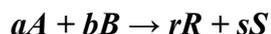
$$v = f(c_A, c_B, \dots, c_i)$$

называется *кинетическим уравнением реакции*.

В химической кинетике принято делить химические реакции на элементарные (одностадийные) и неэлементарные (сложные).

Элементарные реакции связаны с преодолением одного энергетического барьера при переходе от исходных веществ к продуктам реакции. Механизм такой реакции соответствует её стехиометрическому уравнению.

Кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции

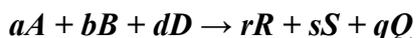


в соответствии с первым постулатом, основанном на законе действующих масс, имеет вид

$$v = kc_A^a c_B^b \tag{3.39.}$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $a$  и  $b$  – порядки реакции по  $A$  и  $B$  соответственно. Их сумма  $a + b = n$  называется общим порядком реакции. Для элементарных реакций частные порядки (порядки реакций по отдельным реагентам) равны соответствующим коэффициентам в уравнении реакции.

Сложную реакцию иногда удобно рассматривать как формально простую, т.е. считать, что она протекает в одну, а не в несколько стадий. Так можно поступить, если в условиях рассматриваемой задачи промежуточные продукты не обнаруживаются. Для формально простой реакции



кинетическое уравнение можно записать в следующем виде:

$$v = kc_A^a c_B^b c_D^d$$

где частные порядки  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$  находят экспериментально. В общем случае  $\alpha \neq a$ ,  $\beta \neq b$  и  $\delta \neq d$ , т.е. молекулярность и порядок реакции не совпадают.

Наряду с неэлементарными реакциями, которые можно рассматривать как формально простые, существует много сложных реакций, которые явно распадаются на стадии (продукты различных стадий образуются в значительных количествах). Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные. В качестве примера параллельных реакций можно привести окисление аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота (II) NO, или оксид азота (I) N<sub>2</sub>O, или азот N<sub>2</sub>. В последовательных реакциях продукт первой реакции является реагентом для второй и т.д. Примером таких реакций могут служить реакции расщепления углеводородов с длинной углеродной цепочкой на более мелкие молекулы.

В случае, если известен механизм сложной реакции (элементарные стадии, через которые она протекает), то

***скорость реакции по одному из веществ – её участников – равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.***

### **Влияние давления**

Концентрация вещества, находящегося в газообразном состоянии, увеличивается с повышением давления. Поэтому для реакций, протекающих с участием газообразных веществ, увеличение давления (равнозначное увеличению концентрации) приводит к повышению скорости реакции. Влияние давления увеличивается с возрастанием порядка реакции ( $v \sim p^n$ ). Всегда благоприятно применение давления для процессов, протекающих с уменьшением газового объёма, так как согласно принципу Ле Шателье – Брауна, повышение давления вызывает увеличение выхода продукта. Повышение давления уменьшает объём газовой смеси, в результате чего снижаются размеры аппаратов и сечения газопроводов. Небольшое повышение давления мало влияет на скорость процессов в жидкой фазе, однако скорости многих реакций в жидкой среде сильно увеличиваются при довольно высоких давлениях. Например, при высоких давлениях (несколько сотен МПа) скорость процессов полимеризации некоторых мономеров увеличивается в десятки раз.

### **Влияние температуры**

Для вступления в реакцию молекулы (атомы, радикалы) реагента должны обладать определённой минимальной энергией, называемой энергией активации.



Рис. 3.2. Энергия активации в экзотермической реакции

**Энергия активации элементарной реакции  $E_a$**  – это минимальный избыток энергии над средней внутренней энергией молекул, необходимый для того, чтобы произошло химическое взаимодействие (энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы при переходе из одного состояния реакционной системы в другое).

Доля активных молекул возрастает при увеличении температуры. Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.40.)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель (коэффициент, учитывающий частоту соударений, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры).

Химические реакции более чувствительны к изменению температуры в области более низких температур. Согласно **правилу Вант Гоффа** повышение температуры на 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза.

Чем выше энергия активации реакции, тем более чувствительна она к изменениям температуры.

Для сложных реакций увеличение температуры не только повышает их скорость, но и меняет ход процесса. Рассмотрим это на примере параллельных реакций:



Если энергия активации целевой реакции превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры скорость целевой реакции будет расти быстрее, чем скорость побочной реакции. Таким образом, при повышении температуры выход продукта **B** (за определённый период времени) возрастёт больше, чем выход продукта **D**, т.е. изменится соотношение между содержанием конечных продуктов **B** и **D**, или что тоже самое, увеличится селективность процесса. Наоборот, если энергия активации целевой реакции меньше, чем энергия активации побочной реакции, то для увеличения селективности температуру нужно понижать. Это необходимо учитывать, когда стремятся повысить выход того или иного продукта в сложной реакции.

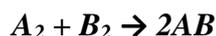
Рассмотрим, почему нагревание вызывает столь значительное ускорение химических превращений. Взаимодействие частиц делится на два этапа: активация и собственно превращение.

**Активация** – это сообщение частицам такого количества энергии, что при их соударении происходит разрыхление связей и образование веществ в активированном состоянии.

**Превращение** – образование из веществ в активированном состоянии продуктов реакции.

**Переходное состояние (активированный комплекс)** – группировка атомов, участвующих в элементарном акте химической реакции в момент преодоления системой энергетического барьера, разделяющего её начальное и конечное состояния.

Протекание элементарного акта может быть рассмотрено на примере газовой бимолекулярной реакции



Образование активированного комплекса требует затраты энергии (рис. 3.3.).

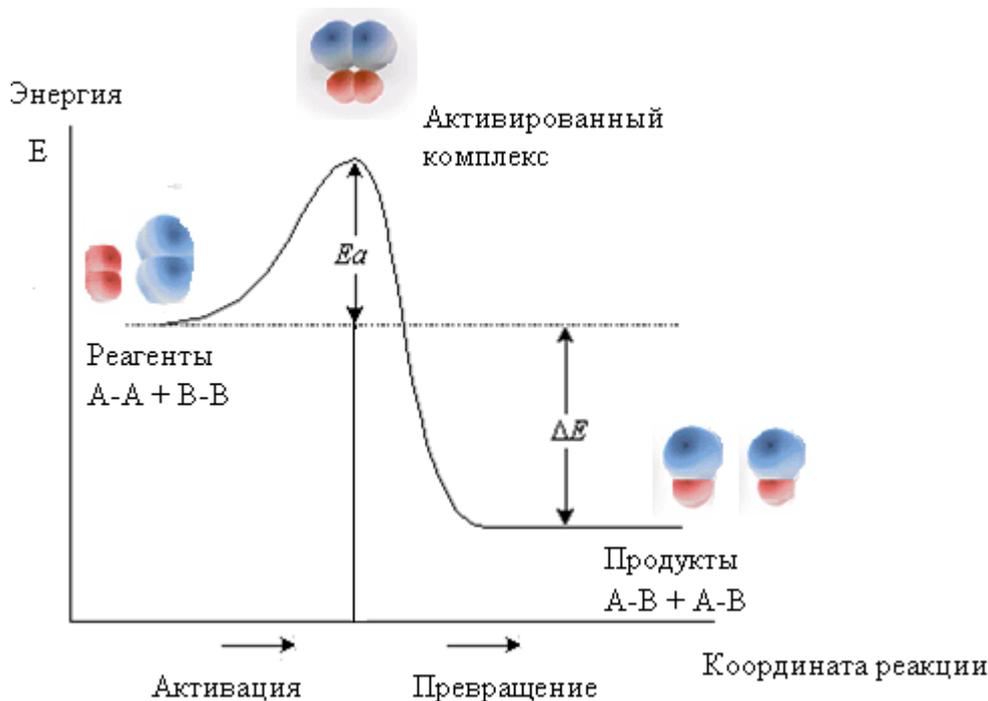


Рис. 3.3. Энергетическая диаграмма бимолекулярной реакции

Энергия активации является тем фактором, посредством которого на скорость реакции влияет природа реагирующих веществ. Для одних реакций она мала, для других - велика.

Если  $E_a < 40$  кДж/моль, то большая часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции. Скорость таких реакций велика, реакция протекает практически мгновенно.

Если  $E_a > 120$  кДж/моль, то лишь очень малая часть столкновений между частицами приводит к реакции. Скорость таких реакций мала.

Если значение энергии активации находится в интервале  $40 < E_a < 120$  кДж/моль, то реакция протекает с вполне измеримой скоростью.

**Таблица 3.2. Энергия активации реакций**

Скорость реакции	Значение энергии активации	Примеры
Медленные реакции	$E_a > 120$ кДж/моль	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ , $E_a = 180,5$ кДж/моль
Реакции со средней скоростью	$40 < E_a < 120$ кДж/моль	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ $E_a = 54,4$ кДж/моль
Быстрые реакции	$E_a < 40$ кДж/моль	$NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ $E_a = 15,5$ кДж/моль Реакции между ионами

Таким образом, реагировать будут только те молекулы, энергия которых для этого достаточна. Такие молекулы называются активными. Энергия активации  $E_a$  [кДж/моль] – энергия, которую нужно сообщить молекулам, чтобы превратить их в активные. Чем меньше энергия активации, тем больше скорость, и наоборот. Чем больше в системе активных молекул, тем скорость реакции больше. Один из путей увеличения числа активных молекул – нагревание.

Следует отметить, что для реакции между двумя молекулами с достаточной энергией активации необходима их определенная взаимная ориентация при соударении. Этот фактор действует во многих случаях, особенно при реакциях между сложными молекулами. Необходимость ориентации может заметно тормозить даже сравнительно простые реакции. Хорошо изученным примером является реакция  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ . Реакция происходит при простом соударении молекулы водорода и молекулы иода с одновременным образованием двух молекул иодоводорода. Однако, для того, чтобы такое простое соударение привело к образованию продукта, надо, чтобы ориентация молекулы была сходна с той, которая изображена на рис.3.4.а.

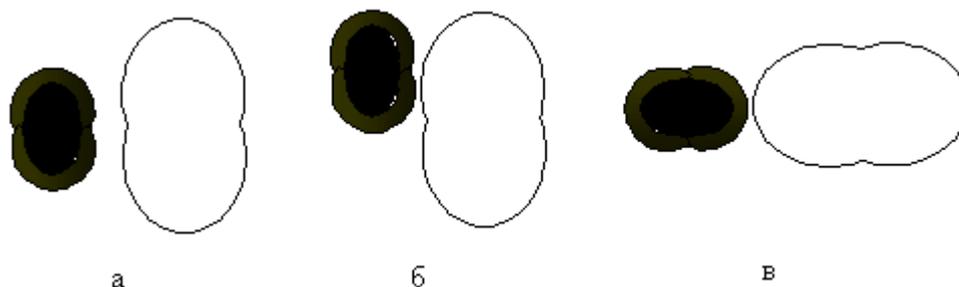


Рис. 3.4. Благоприятная (а) и неблагоприятная (б, в) ориентация молекул водорода и иода при столкновении.

Энергия активации этой реакции невелика, но скорость довольно мала. Это вызвано сравнительно жесткими геометрическими требованиями.

### *Влияние катализатора*

Из уравнения Аррениуса (3.5) видно, что принципиально возможен ещё один путь управления скоростью химической реакции – изменение величины энергии активации.

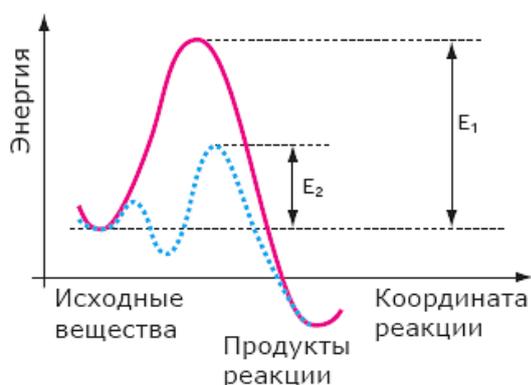


Рис.3.5. Энергетическая диаграмма некаталитической и каталитической реакции

Высота энергетического барьера тесно связана с механизмом реакции. Если изменить путь реакции, направив её к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и значение энергии активации. Такой путь возможен при применении катализаторов (рис. 3.5.).

Катализаторы могут не только ускорять химическую реакцию, но и направлять ход реакции. Например, из оксида углерода CO и водорода  $H_2$  в зависимости от применённого катализатора можно получить различные вещества: метанол, жидкие углеводороды.

## 3.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

### 3.5.1. Характеристика гомогенных химических процессов

Гомогенные процессы, т.е. процессы, протекающие в однородной среде, сравнительно редко встречаются в промышленности. Чисто гомогенную систему получить трудно, так как любое вещество содержит следы различных примесей, находящихся в другой фазе. Например, воздух из-за наличия в нём пылинок, капелек влаги и т.п. является гетерогенной средой. Поэтому лишь условно можно принять за гомогенные те процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе.

В гомогенных системах реакции, как правило, проходят гораздо быстрее, чем в гетерогенных. Для гомогенизации системы в промышленности нередко используют поглощение газов жидкостями, конденсацию паров, растворение или плавление твёрдых материалов и получают, таким образом, жидкую среду, в которой быстро протекают реакции. Иногда применяют испарение жидкостей или выделение из них в газовую фазу нужных компонентов и проводят реакции в газовой фазе. Так проводят многие реакции синтеза (полимеризация, обмен, присоединение, замещение), разложения (крекинг, пиролиз) и некоторые другие.

**Гомогенные процессы в газовой фазе** широко используют в технологии органических веществ и горении газообразного (парообразного) топлива. Гомогенно в газообразной фазе осуществляют хлорирование углеводородов для получения органических растворителей, ядохимикатов и разнообразных продуктов органического синтеза. В производстве моющих средств используется сульфохлорирование, т.е. одновременное действие оксида серы (IV)  $\text{SO}_2$  и хлора  $\text{Cl}_2$  на предельные углеводороды. Эта реакция также осуществляется в газовой фазе. Гомогенно в жидкой или паровой фазе осуществляют процессы нитрования. В газовой фазе протекают процессы пиролиза природных газов, нефтепродуктов.

**Гомогенные процессы в жидкой фазе** характеризуются большей интенсивностью, чем в газовой. В качестве примеров процессов, идущих в жидкой фазе, можно привести процессы нейтрализации водного раствора кислоты водным раствором щёлочи в технологии минеральных солей, образование сложных эфиров, процессы гидролиза. Жидкофазная полимеризация в растворах применяется в производстве органического стекла, лаков и некоторых смол.

### 3.5.2. Скорость гомогенных процессов

При проведении гомогенных процессов химические реакции протекают во всём объёме реакционной смеси. Если реагенты хорошо перемешаны, то диффузия не лимитирует общей скорости процесса. Гомогенные процессы, как правило, идут в *кинетической области*, т.е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции.

Как было сказано выше (раздел 3.4.2.), на скорость химической реакции влияют:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагентов;
- температура;
- давление (для процессов, протекающих в газовой фазе).

**Влияние концентрации реагентов.** Количественно скорость реакции описывается законом действующих масс:

*Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ с учётом коэффициентов уравнения реакции. Скорость реакции и концентрации связывает кинетическое уравнение.*

Для необратимой элементарной реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kc_A^a c_B^b \quad (3.41.)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;

$a$  и  $b$  – порядки реакции по реагентам соответственно  $A$  и  $B$ . Для элементарных реакций порядки реакций по отдельным реагентам равны соответствующим коэффициентам в уравнении реакции.

Скорость гомогенных процессов зависит от концентраций тех реагирующих веществ, которые входят в наибольшем количестве в уравнение реакции. Например, для реакции

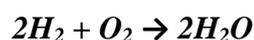


кинетическое уравнение можно записать как

$$v = kc_A^2 c_B$$

Повышение концентрации вещества  $B$  в 3 раза увеличивает скорость реакции тоже в 3 раза ( $3^1=3$ ), а повышение концентрации вещества  $A$  в 3 раза позволяет повысить скорость реакции в 9 раз ( $3^2=9$ ).

**Влияние температуры.** Температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций: с нагреванием скорость большинства реакций возрастает. Так, синтез воды из водорода и кислорода



при 20°C не идёт, при 500°C реакция протекает быстрее, а при 700°C осуществляется мгновенно, со взрывом.

При проведении необратимых реакций температура должна быть максимально допустимой (она ограничивается неустойчивостью материалов, разложением продуктов и сырья при повышенных температурах).

Для обратимых эндотермических реакций



С повышением температуры растут равновесный выход продукта и скорость реакции. Поэтому обратимы эндотермические реакции следует проводить при максимально возможной температуре.

Для обратимых экзотермических реакций



с повышением температуры растёт скорость процесса, но снижается равновесный выход. Поэтому нужно выбрать оптимальную температуру, при которой и выход продукта, и скорость процесса удовлетворительны. На практике обратимую экзотермическую реакцию начинают вести при высокой температуре и в ходе процесса снижают. Высокая температура в начале процесса обеспечивает высокую скорость реакции. При этом превращается основное количество исходных веществ. Снижение температуры в конце процесса уменьшает скорость реакции, но позволяет получить большой выход продукта.

**Влияние давления.** Давление влияет на скорость гомогенных процессов, протекающих в газовой фазе, особенно с уменьшением объёма. С увеличением давления пропорционально растут концентрации реагирующих веществ, а, следовательно, и скорость процесса в целом. Для необратимой реакции влияние давления зависит от порядка реакции:

$$v = \beta p^n$$

где  $\beta$  – коэффициент, зависящий от константы скорости реакции концентраций реагирующих веществ,  $n$  – порядок реакции. Таким образом, чем выше порядок реакции, тем целесообразнее применять давление.

Повышение давления выгодно ещё и потому, что позволяет уменьшить диаметр трубопроводов, размеры аппаратов, но при этом нужно увеличивать толщину их стенок. Давление на скорость реакций в растворах влияет очень мало.

**Влияние перемешивания.** Для большинства газовых реакций перемешивание не влияет на скорость процесса, так как каждая молекула газа в обычных условиях и без перемешивания испытывает огромное число столкновений в секунду. Для жидких гомогенных систем, в которых молекулярная диффузия происходит медленнее, перемешивание служит эффективным способом увеличения константы скорости реакции и общей скорости процесса.

### **3.6.ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

#### **3.6.1. Общая характеристика гетерогенных процессов**

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные процессы:

- газ - твердое; к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, возгонка, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив;
- жидкость – твердое; адсорбция, растворение, выщелачивание, кристаллизация;
- газ – жидкость; абсорбция, десорбция из жидкости, концентрирование растворов испарением растворителя, конденсация, перегонка жидких смесей - дистилляция, ректификация;
- несмешивающаяся система жидкость – жидкость; экстракция, эмульгирование;
- твердое – твердое; спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов;
- многофазные системы газ – жидкость – твердое и др.

Механизм гетерогенных процессов сложнее, чем механизм гомогенных процессов. Особенностью гетерогенных процессов является то, что прежде чем произойдёт химическая

реакция, должен осуществиться перенос реагентов из одной фазы к поверхности раздела фаз или в объём другой фазы. Перенос вещества происходит в результате диффузии, абсорбции, адсорбции, испарения и т.п. Гетерогенные процессы протекают на поверхности соприкосновения реагирующих фаз.

Сами по себе химические реакции могут протекать гомогенно, т.е. внутри одной из фаз, или гетерогенно, т.е. на границе раздела фаз. На границе раздела фаз протекают реакции между компонентами, один из которых находится в твёрдой фазе, а другой в газовой, жидкой или отдельной твёрдой фазе. Например, гетерогенным будет взаимодействие кислорода с твёрдым углем при горении угля. Реакция же окисления кислородом жидких углеводородов протекает как гомогенная, хотя реагенты и находятся в разных фазах. Жидкие горючие сгорают в паровой фазе, а гетерогенной в этом случае будет не химическая реакция, а предшествующая ей диффузионная стадия испарения жидкости с её зеркала.

Итак, гетерогенные процессы протекают в несколько стадий, Скорости отдельных могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима. Например, температура неодинаково влияет на скорости химической реакции и диффузии.

Под скоростью гетерогенного химического процесса понимают количество одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

где  $i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го реагента или продукта;  $F$  – реакционная поверхность.

Уравнение скорости гетерогенного ХТП можно записать и следующим образом:

$$v = KF_{уд}\Delta C$$

где  $K$  – коэффициент массопередачи (зависит от химической природы и физических характеристик реагентов, их агрегатного состояния, гидродинамики процессов, конструкции реактора и др.);  $F_{уд}$  – удельная поверхность контакта фаз, приходящаяся на единицу объёма или массы;  $\Delta C$  – движущая сила процесса (разность концентраций, давлений).

При анализе гетерогенных процессов выделяют два случая. В первом случае скорость химической реакции больше скорости диффузии, следовательно, диффузия будет лимитирующей стадией, и процесс протекает в *диффузионной области*. Во втором случае скорость химической реакции мала по сравнению со скоростью диффузионных процессов, и лимитирующей стадией будет химическая реакция. Такие гетерогенные процессы протекают в *кинетической области*.

Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно, например, отнести испарение, конденсацию, перегонку, растворение, экстрагирование, не сопровождающиеся химическими реакциями.

Газ и жидкость представляют собой текучие фазы с подвижной поверхностью. Это позволяет для построения моделей химического процесса всё многообразие гетерогенных систем свести к двум видам: газ (жидкость) – твёрдое (взаимодействие текучей и жёсткой фаз) и газ (жидкость) – жидкость (взаимодействие текучих фаз).

### 3.6.2. Гетерогенные процессы в системе газ (жидкость) - твёрдое вещество

Гетерогенные процессы в системе газ – твёрдое вещество очень распространены в промышленности. К ним относятся процессы горения твёрдых топлив, обжига различных руд, получения цемента. Системы газ - твердое встречаются при поглощении газо- или парообразных компонентов из газовых или паровых смесей твердыми поглотителями (адсорбция). Разновидностью данного процесса является ионообмен. Сюда же можно отнести процесс сушки твёрдых влажных материалов путем испарения содержащейся в них влаги при непосредственном контакте с потоком горячего газа; здесь происходит переход влаги из твердой фазы в газообразную.

С системами жидкость – твердое вещество мы встречаемся в процессах кристаллизации, т. е. выделения твёрдых веществ из растворов и расплавов, а также при извлечении растворенных веществ твёрдыми поглотителями (адсорбция).

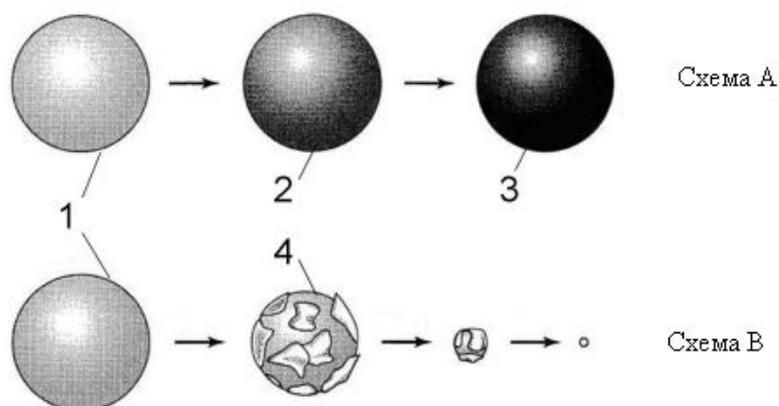
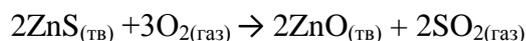
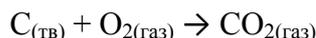


Рис. 3.6. Изменения частицы твёрдого вещества по мере её взаимодействия с газом или жидкостью. 1 – состояние частицы до реакции; 2 – не полностью прореагировавшая частица; 3 – полностью прореагировавшая частица, сохранившая размеры, прочность и твёрдость; 4 - образование в ходе реакции опадающей в виде хлопьев золы или газообразных продуктов приводит к уменьшению размеров частицы; частица уменьшается в объёме и исчезает после реакции.

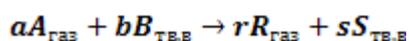
На рис. 3.6 показаны изменения твёрдой частицы в ходе реакции. Если твёрдая частица реагента переходит в твёрдый продукт или содержит большое количество примесей, остающихся в конце процесса в виде золы, то такая частица в ходе реакции практически не меняется в размерах (рис. 3.6. схема А). Например,



Если твёрдая частица в ходе реакции полностью превращается в газообразные или жидкие продукты, то она уменьшается в размерах и исчезает после реакции (рис.3.6. схема В). Например,



Для описания гетерогенных процессов в системе газ - твёрдое вещество используют кинетические модели. Наиболее распространёнными являются квазигомогенная модель и модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром). Рассмотрим эти модели на примере гетерогенной реакции



**Квазигомогенная модель** основана на представлении, что внешний газ проникает внутрь частицы и взаимодействует с веществом во всём объёме твёрдой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может достаточно свободно проникнуть внутрь твёрдой фазы, т.е. если частица твёрдого вещества пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленная. Внутренняя поверхность твёрдой частицы намного больше наружной, и реакция происходит в основном на внутренней поверхности. При этом скорость реакции одинакова на различных участках частицы. Таким образом, всё вещество постепенно превращается в продукты реакции.

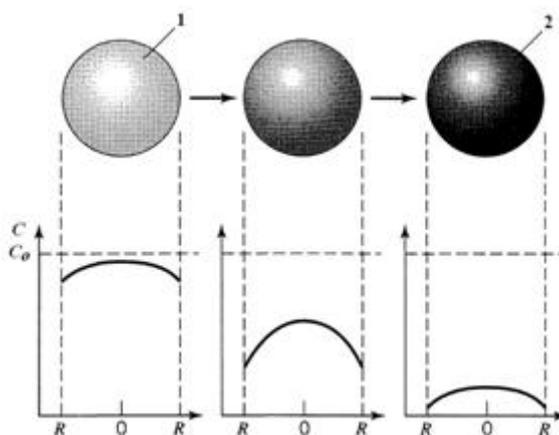


Рис. 3.7. Схематическое изображение твердой частицы в ходе гетерогенного процесса, описываемого квазигомогенной моделью: 1 – до реакции; 2 – почти полностью превращенная частица;  $C$  – концентрация твёрдого реагента в частице;  $R$  – радиус частицы.

На рис. 3.7. показано, как изменяется по объёму твёрдой фазы в разные моменты времени от начала реакции концентрация твёрдого реагента  $B$ , если процесс протекает в соответствии с квазигомогенной моделью. Эта модель достаточно хорошо отражает явления, протекающие при очень медленных реакциях, в которых участвуют сильно пористые тела.

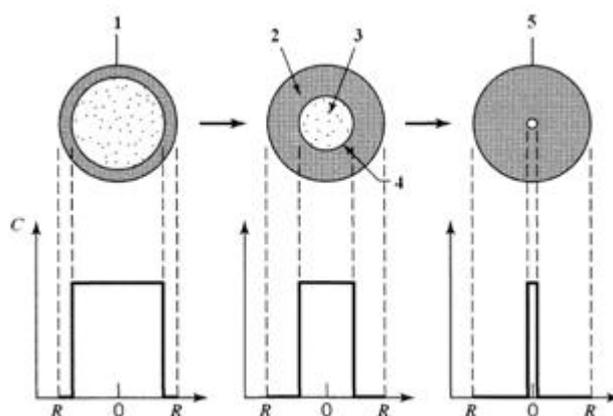


Рис. 3.8. Профиль изменения концентрации твёрдого реагента  $B$  по мере протекания гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции: а – до реакции; б – промежуточный момент реакции; в – почти полностью превращённая частица. 1- низкая степень превращения; 2- зола; 3- не взаимодействующее ядро частицы; 4- зона реакции; 5- высокая степень превращения;  $C$  – концентрация твердого реагента в частице;  $R$  – радиус частицы.

**Модель с фронтальным перемещением зоны реакции.** Согласно этой модели химическая реакция протекает на внешней поверхности частицы. Зона реакции постепенно продвигается

внутри частицы с образованием твердых и газообразных продуктов реакции. В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой.

Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют ещё *моделью с непрореагировавшим ядром*). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ, условно называемых "золой". Следовательно, в любой момент имеется невзаимодействующее ядро твердого материала, размер которого в ходе реакции постепенно уменьшается (рис. 3.8.).

Простое наблюдение за процессом горения угля, дров, брикетов, а также туго свернутого рулона бумаги дает представление о модели частицы с невзаимодействующим ядром. Эта модель является более распространённой, чем квазигомогенная модель.

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять элементарных стадий:

- 1) внешняя диффузия – подвод газообразного реагента  $A$  из потока газа к поверхности твёрдой частицы;
- 2) внутренняя диффузия – проникновение газообразного реагента через поры твёрдого продукта реакции (золы) к ядру твёрдого реагента;
- 3) собственно химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра;
- 4) внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой твёрдых продуктов (золы) обратно к поверхности частицы;
- 5) внешняя диффузия газообразных продуктов реакции через пограничный слой газа в основную массу газового потока.

В реальных условиях некоторые из указанных стадий обычно отсутствуют. Если, например, не образуются газообразных продуктов, и если реакция необратима, то две последние стадии можно исключить из рассмотрения.

Любая из этих стадий при определённых условиях может оказаться лимитирующей. Если лимитирующей является внешняя диффузия, то процесс протекает во внешнедиффузионной области. Если лимитирующей является внутренняя диффузия, то процесс протекает во внутريدиффузионной области. Если лимитирующей является химическая реакция, то процесс протекает в кинетической области. Если скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, то процесс протекает в переходной области.

Для воздействия на гетерогенный процесс важно выяснить лимитирующую стадию, т.е. определить область протекания ХТП.

### **3.6.3. Способы интенсификации гетерогенных процессов в системе газ - твёрдое вещество**

Исходя из модели частицы с непрореагировавшим ядром, рассмотрим три случая взаимодействия, когда процесс лимитируется внешней диффузией, внутренней диффузией, либо скоростью химической реакции.

Задача состоит в том, чтобы установить влияние различных факторов на интенсивность процесса. В данном случае интенсивность процесса характеризуют временем  $\tau$ , в течение которого сферическая частица твердого реагента  $B$  первоначального радиуса  $R_0$  прореагирует настолько, что ее радиус станет равным  $R$ , или же прореагирует полностью, когда  $R = 0$ .

**Процессы, протекающие во внешнедиффузионной области.** При протекании процесса во внешнедиффузионной области лимитирующей стадией является массопередача реагентов из потока газа к наружной поверхности раздела фаз. Массопередача (перенос вещества) осуществляется в результате конвекции (движения масс газа) и молекулярной диффузии (теплового движения молекул).

Признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области:

- сильное влияние скорости потока или интенсивности перемешивания на скорость процесса;
- слабое влияние температуры на скорость процесса.

На рис. 3.9. а изображен профиль изменения концентрации газообразного реагента *A*, отвечающий протеканию процесса во внешнедиффузионной области.

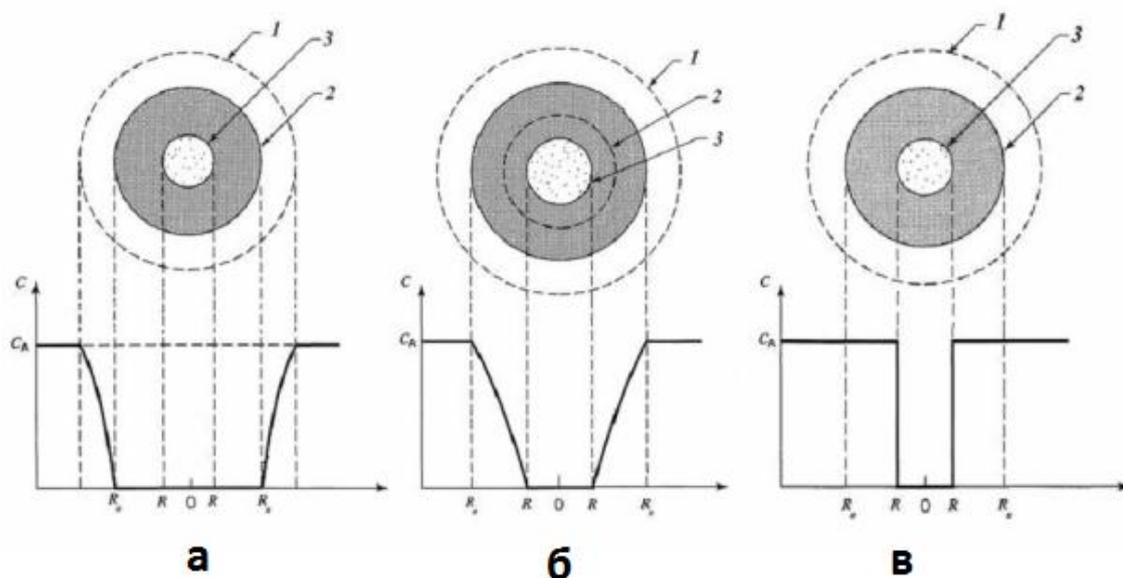


Рис. 3.9. Профиль изменения концентрации газообразного реагента *A*

Изменение концентрации газообразного реагента *A* в ходе реакции лимитируемой: а – внешней диффузией; б – внутренней диффузией; в – химической реакцией. 1 – пограничная газовая плёнка, окружающая частицу, с концентрацией реагента *A* ниже, чем в газовом потоке; 2 – слой твёрдых продуктов реакции (зола); 3 – уменьшающееся ядро непрореагировавшего реагента *B*;  $C_A$  – концентрация вещества *A* в окружающем газе; *R* – радиальная координата.

Так как в этом случае стадии, следующие за диффузией реагента *A* через пограничную газовую пленку не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению *A* через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента *B*, то можно принять, что концентрация реагента *A* на поверхности твердой частицы равна нулю и концентрационная движущая сила, равная  $C_A$ , неизменна в течение всего периода взаимодействия материала частицы с газом.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т.д. Закономерности диффузионных процессов описываются двумя законами Фика.

Согласно первому закону Фика скорость процесса, равную в этом случае скорости конвективной диффузии, можно выразить уравнением:

$$v_{\text{дифф}} = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta \Delta c_A$$

где  $v_{\text{дифф}}$  – скорость конвективной диффузии, т.е. количество газообразного реагента  $A$ , перенесённое вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;  $\Delta c_A$  – движущая сила процесса (изменение концентрации реагента  $A$  на расстоянии  $\delta$  – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток);  $\beta$  – коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока

$$\beta = \frac{D}{\delta}$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии.

Повысить скорость внешней диффузии можно, увеличивая движущую силу  $\Delta c_A$ , либо коэффициент массоотдачи. Для увеличения коэффициента массоотдачи нужно повышать линейную скорость газового потока, обтекающего твёрдую частицу, увеличивать перемешивание реагентов, менять вязкость, плотность и другие физические свойства среды, от которых зависит скорость диффузии.

**Процессы, протекающие во внутридиффузионной области.** В этом случае лимитирующей стадией является диффузия реагентов или продуктов реакции в порах твёрдой частицы.

Признаки протекания процесса во внутридиффузионной области:

- сильная зависимость скорости процесса от диаметра частиц твёрдого материала;
- незначительное влияние температуры на скорость процесса.

В этом случае концентрация газообразного реагента  $A$  меняется от  $C_A$  до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (рис. 3.9. б).

Скорость внутренней диффузии в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$v_{\text{вн.дифф.}} = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = D_{\text{эфф}} \frac{dc_A}{dR} = \frac{D_{\text{эфф}}}{\Delta R} \Delta c_A \quad (3.42.)$$

где  $D_{\text{эфф}}$  – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твёрдого вещества, извилистость пор и т.д.;  $\Delta R = R_0 - R$ ;  $R_0$  – начальный внешний радиус твёрдой частицы;  $R$  – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Интенсивность процесса, протекающего во внутридиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения твёрдого вещества, т.к. радиус частицы входит в уравнение скорости (3.6). Повысить скорость внутридиффузионной стадии можно, уменьшая размер твёрдой частицы (измельчением), а также увеличивая средний диаметр пор и повышая давление (с ростом давления увеличивается движущая сила процесса диффузии  $\Delta c_A$ ).

**Процессы, протекающие в кинетической области.** Лимитирующей стадией является стадия химической реакции, и скорость процесса в целом зависит от её скорости, так как скорости внешней и внутренней диффузии велики.

Признаки протекания процесса в кинетической области:

- сильная зависимость скорости процесса от температуры;
- независимость скорости процесса от линейной скорости газа и интенсивности перемешивания, а также от размера пор.

Если химическая реакция необратима (например, реакция горения твёрдых тел), концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от исходной концентрации  $C_A$  до нуля, т.е. до его полного израсходования (рис. 3.8. в).

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики:

$$v_p = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = kC_A^n$$

Скорость химической стадии может быть увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента (как и в случае предыдущих стадий), либо же, главным образом вследствие роста константы скорости реакции  $k$ , что достигается повышением температуры.

### 3.6.4. Гетерогенные процессы в системе газ-жидкость (газожидкостные реакции)

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической промышленности. С системами газ - жидкость мы встречаемся в процессах выделения из газовых смесей одного или нескольких компонентов путем их растворения в жидкостях (очистка газовых смесей). Этот процесс перехода газовой фазы в жидкую называется *абсорбцией*; обратный переход называется *десорбцией*. К газожидкостным процессам относятся испарение жидкостей, перегонка жидких смесей (дистилляция и ректификация), пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза, полимеризация в газовой фазе с образованием жидких полимеров и т.п.

**Газожидкостные реакции** – это гетерогенные процессы, включающие химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой – в жидкой.

Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом.

Газожидкостные реакции широко используются в химической технологии. Примеры процессов данного типа:

- 1) абсорбция газообразного аммиака раствором азотной кислоты в производстве аммиачной селитры



- 2) абсорбция диоксида углерода водными растворами моноэтаноламина с целью очистки синтез-газа в производстве аммиака



- 3) галогенирование, нитрование, сульфирование углеводородов и многие другие процессы.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. В этом случае к ним можно применить закономерности массопередачи.

## Массопередача между газом и жидкостью

Растворимость газа в жидкости подчиняется закону Генри: концентрация газа, растворённого в жидкости, пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости.

Основными условиями эффективного проведения этих процессов, при которых достигаются высокие степень превращения и селективность, а также устойчивость процесса, являются обеспечение хорошего контакта фаз.

Контакт фаз достигается перемешиванием.

Перемешивание (увеличение поверхности контакта фаз) может осуществляться различными способами:

- 1) барботаж газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), газ диспергирован в жидкости; пузырьки газа служат своеобразными перемешивающими агентами (рис. 3.10);

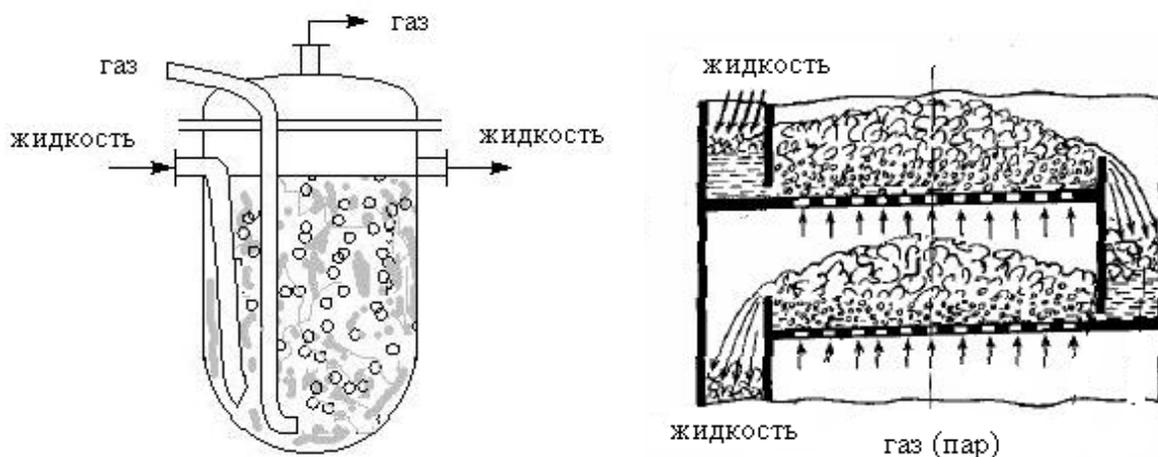


Рис. 3.10. Барботаж газа (пара) через жидкость

- 2) распыление жидкости в виде капель или струй в газовом потоке, жидкость диспергирована в газе (рис. 3.11.);

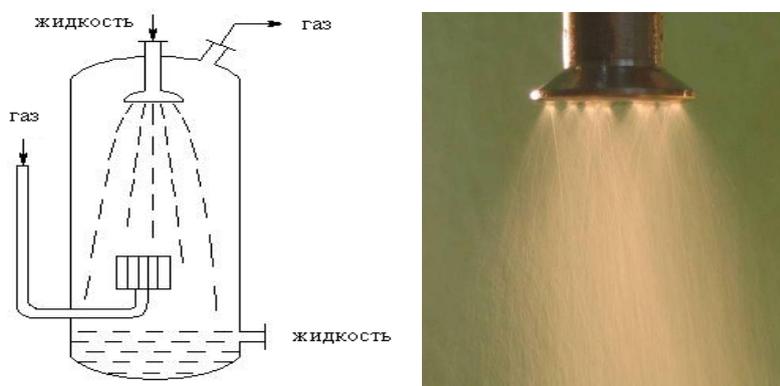


Рис. 3.11. Распыление жидкости

- 3) плёночное течение; жидкость плёнкой стекает по поверхности, поток газа проходит вдоль неё (рис. 3.12.);

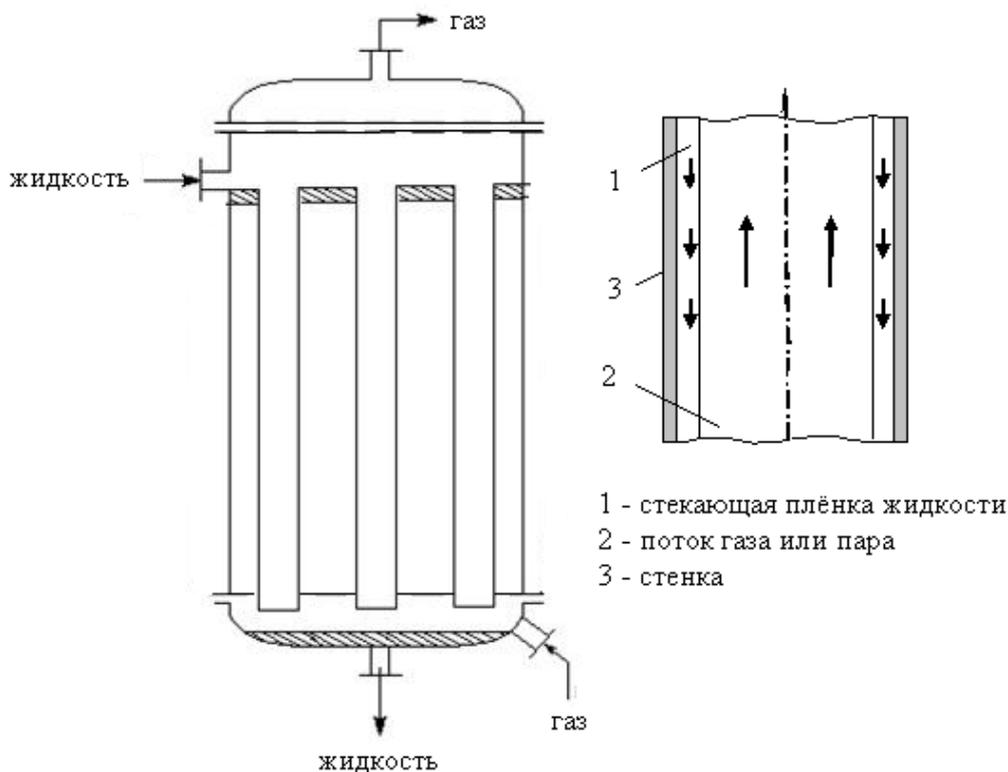


Рис. 3.12. Плёночное течение жидкости

4) жидкость стекает по насадке в виде нерегулярной плёнки, газ проходит в свободном пространстве насадки (рис. 3.13.);

5) попутный газожидкостный поток; потоки газа и жидкости движутся в одном направлении (рис. 3.14.);

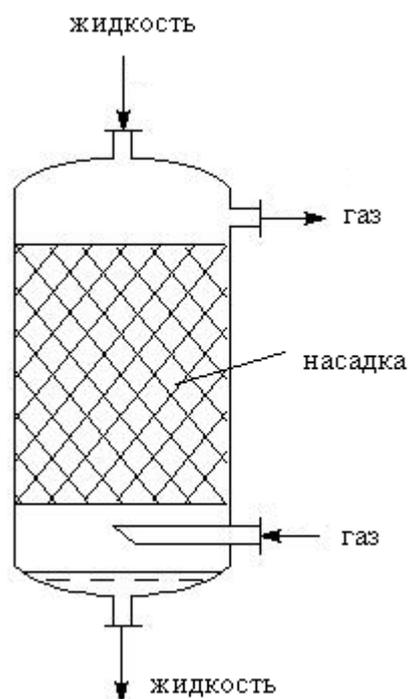


Рис. 3.13. Стеkanie жидкости по насадке

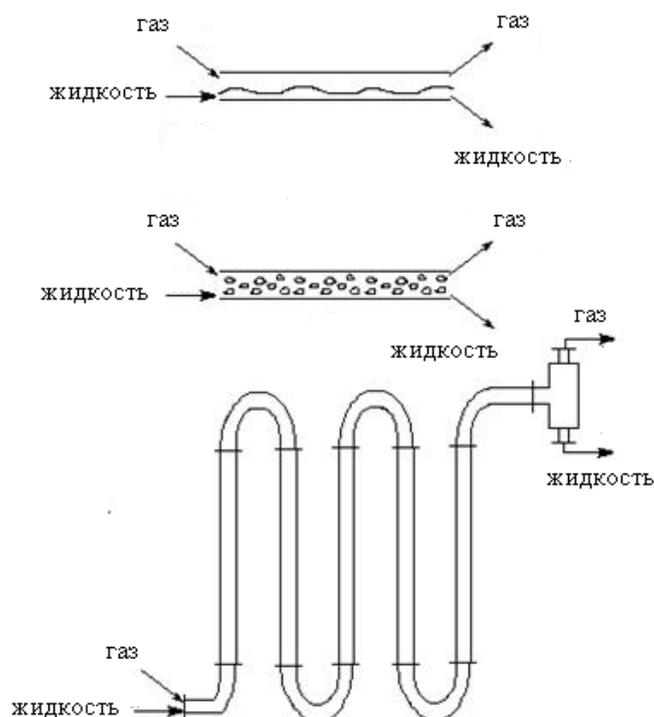


Рис. 3.14. Попутный газовый поток

5) перемешивание механическими мешалками (рис. 3.15.);

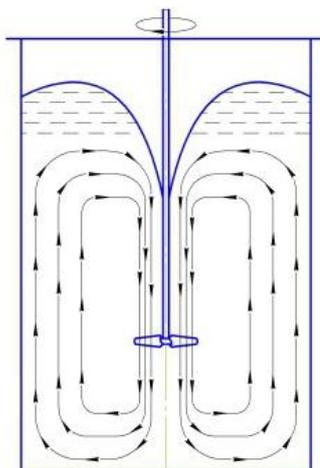


Рис. 3.15. Схема перемешивания

Схема процесса взаимодействия газа с жидкостью может быть представлена плёночной моделью (рис. 3.16.).

Согласно плёночной модели потоки газа и жидкости соприкасаются, и у поверхности контакта газа и жидкости образуется плёнка (диффузионный слой) толщиной  $\delta$ . Исходные реагенты содержатся в газе и в жидкости. Компоненты газа переносятся через поверхность раздела фаз за счёт молекулярной диффузии. Химическая реакция протекает в пограничной диффузионной плёнке. Продукты реакции остаются в жидкости или могут перейти в газ. В диффузионном режиме лимитирующим является перенос вещества из газа в жидкость.

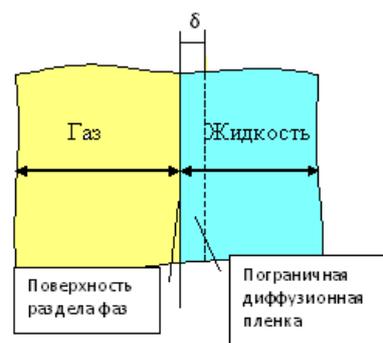


Рис. 3.16. Схематическое изображение плёночной модели взаимодействия газа с жидкостью.

При отсутствии химической реакции между растворимым компонентом А (газом) и растворителем (жидкостью) концентрация компонента А в диффузионной плёнке будет меняться линейно (рис. 3.17.а)

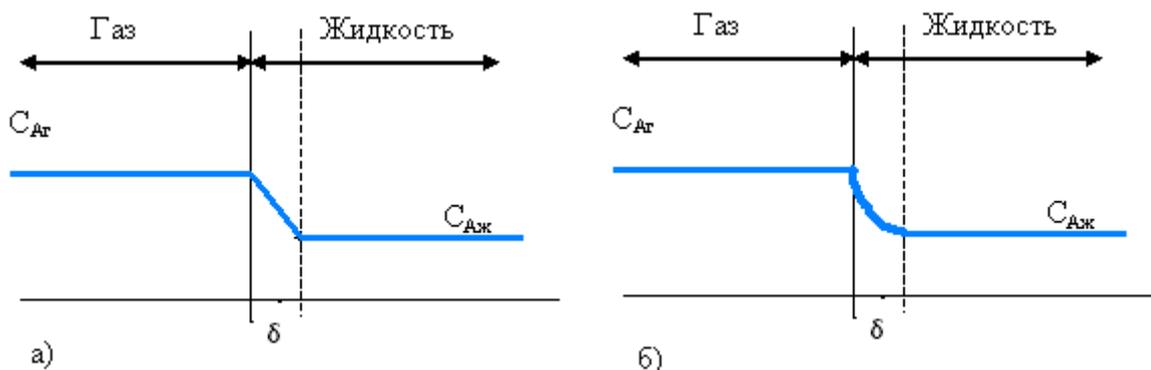


Рис. 3.17. Профиль изменения концентрации растворимого компонента А при отсутствии реакции (а) и при наличии реакции (б).

Тогда скорость процесса можно выразить уравнением массоотдачи для молекулярной диффузии:

$$v_A = \frac{D}{\delta} (c_{A,газ} - c_{A,жидк}) = \beta_{ж} (c_{A,газ} - c_{A,жидк})$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $\beta_{ж} = D/\delta$  – коэффициент массоотдачи в диффузионной плёнке,  $c_{A,газ}$  – концентрация компонента А в газовой фазе,  $c_{A,жидк}$  – концентрация компонента А в жидкой фазе.

При химической реакции между растворимым реагентом А и веществом В, находящимся в жидкой фазе,



уменьшение концентрации реагента А в пограничной плёнке происходит не только вследствие диффузионных процессов, но и в связи с расходом его на реакцию. Профиль концентрации в пограничном слое вследствие этого искривляется (рис. 3.17.б). В результате произойдёт увеличение скорости переноса вещества из газовой фазы в жидкую:

$$v_A = \varepsilon \frac{D}{\delta} (c_{A,газ} - c_{A,жидк}) = \varepsilon \beta_{ж} (c_{A,газ} - c_{A,жидк}) = \beta'_{ж} (c_{A,газ} - c_{A,жидк})$$

где  $\beta'_{ж} = \varepsilon \beta_{ж}$  – коэффициент массоотдачи при наличии химической реакции,  $\varepsilon$  – коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость абсорбции при наличии реакции в жидкой фазе.

Плёночная модель газожидкостных реакций лишь приближённо описывает гетерогенный процесс в системе газ-жидкость. В действительности изменение концентрации растворимого реагента происходит не только внутри тонкой плёнки, но и в основной массе потока. Однако, как показала практика, количественные расчёты, выполненные на основе плёночной модели, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей.

**Влияние температуры.** Соотношение, описывающее влияние температуры на растворимость газа, описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_{A,T_1}}{K_{A,T_2}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

где  $K_{A,T_1}$  и  $K_{A,T_2}$  – коэффициенты абсорбции соответственно при температуре  $T_1$  и  $T_2$ ,  $\Delta H$  – изменение энтальпии при растворении 1 моль газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Коэффициентом абсорбции  $K_A$  называют объём газа, приведённого к нормальным условиям ( $T = 273K$ ,  $p = 1$  атм), растворённого в единице объёма растворителя при данной температуре и парциальном давлении газа 1 атм.

Растворимость газа (моль/л) выражается через коэффициент абсорбции:

$$\text{растворимость} = \frac{K_A}{22,4}$$

где 22,4 – мольный объём газа при нормальных условиях.

Обычно при растворении газа происходит выделение тепла. В соответствии с принципом Ле Шателье это должно приводить к уменьшению растворимости газа (уменьшению

коэффициента абсорбции). По этой причине газы могут быть легко удалены из раствора при кипячении.

**Выводы.** Для увеличения скорости гетерогенных процессов необходимо:

- увеличивать поверхность контакта фаз (независимо от области протекания процесса);
- увеличивать движущую силу процесса (независимо от области протекания процесса), для чего
  - а) повышать концентрацию исходных веществ (давление в газовой фазе);
  - б) уменьшать концентрацию продуктов;
- увеличивать коэффициент массопередачи, для чего
  - а) при протекании процесса в кинетической области повышать температуру, концентрации реагирующих веществ;
  - б) при протекании процесса в диффузионной области повышать скорость потоков, увеличивать перемешивание и т.д.

### 3.6.5. Вопросы для самоконтроля по темам «Основные показатели ХТП», «Скорость ХТП», «Равновесие ХТП»

- Из каких основных стадий состоит химико-технологический процесс?
- Дайте определение степени превращения, выхода продукта, селективности. В каких пределах они изменяются?
- Что называется производительностью, мощностью, интенсивностью?
- Сформулируйте основные условия устойчивого равновесия. Что характеризует химическое равновесие?
- Сформулируйте принцип Ле Шателье - Брауна. Каким образом он помогает предсказать влияние температуры и давления на состояние равновесия химической реакции?
- Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?
- Какие реакции называются простыми? Сложными?
- Что такое молекулярность реакции? Как классифицируют реакции по молекулярности? Приведите примеры.
- Что такое порядок реакции? Как его определяют?
- Какие реакции называются гомогенными. Примеры.
- От каких факторов зависит скорость гомогенных реакций?
- Какие процессы относятся к гетерогенным? Перечислите стадии гетерогенного процесса. Назовите области протекания гетерогенного процесса.

- Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов?
- Что понимают под лимитирующей стадией процесса? Какие стадии могут быть лимитирующими при протекании процесса в системе газ – твёрдое тело?
- Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса?
- Предложите пути интенсификации гетерогенных ХТП.
- Каталитические химико-технологические процессы

### **3.7. ЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Каталитические процессы используются в промышленности очень широко. В присутствии катализаторов химические реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при более низких температурах, что экономически выгодно.

Промышленный катализ лежит в основе самых разнообразных химических производств.

**Нефтепереработка и нефтехимия.** В настоящее время более 80% нефти перерабатывают с использованием каталитических процессов. На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация, алкилирование углеводородов. Из твёрдого и газообразного топлива при помощи катализаторов можно получать жидкие моторные топлива.

**Органический синтез.** Без катализаторов невозможно осуществление большинства процессов органического синтеза – процессов окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации и др.

При помощи катализаторов получают исходные вещества для основного и тонкого органического синтеза, мономеры для синтеза высокомолекулярных веществ. Например, каталитические процессы применяются в производстве метанола, этанола, формальдегида, ацетальдегида, уксусной кислоты и других органических продуктов.

**Получение важнейших неорганических продуктов.** Катализ применяется в производстве серной кислоты, водорода, аммиака, азотной кислоты.

**Фармацевтическая промышленность.** Без катализаторов не обходится получение многих лекарств, витаминов, биологически активных веществ и т.п.

**Пищевая промышленность.** Каталитическое гидрирование жидких растительных масел является основой производства маргарина.

**Водородная энергетика.** В последние годы катализаторы стали применять для решения энергетических задач. Весьма перспективным является создание топливных элементов для экономичного преобразования энергии топлива в электрическую энергию.

**Природоохранная деятельность.** Основным направлением в экологическом катализе является очистка выбросов промышленных производств и выхлопных газов автомобилей от вредных веществ.

Наиболее актуальными проблемами являются удаление оксидов серы и азота из отходящих газов промышленных предприятий, каталитическая очистка отходящих газов дизельных двигателей от сажи, разработка катализаторов окисления летучих органических соединений.

Первостепенное внимание уделяется созданию каталитических процессов очистки сточных вод и питьевой воды от загрязнений, в частности, удалению из воды нитратов.

Основное значение катализа заключается в том, что катализаторы делают возможными многие химические реакции, позволяют осуществлять их с меньшими энергетическими затратами, при более низких температурах и давлениях.

Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно осуществить процессы в желаемом направлении и с нужной скоростью.

### 3.7.1. Гомогенный катализ

Гомогенный катализ используют для промышленного получения:

- спиртов - гидратацией олефинов в присутствии кислот (серной, фосфорной);
- нитробензола и других нитросоединений - нитрованием ароматических соединений в присутствии серной кислоты;
- уксусной кислоты - карбонилированием метанола в присутствии комплексов родия;
- терефталевой кислоты - окислением пара-ксилола в присутствии солей кобальта;
- бензойной кислоты – окислением толуола в присутствии солей кобальта и марганца и др.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (жидкой или газовой), между катализатором и реагентами отсутствует поверхность раздела фаз.

По фазовому состоянию гомогенные каталитические процессы делят на газофазные и жидкофазные. Газофазный гомогенный катализ применяется сравнительно редко. Катализаторами в растворах служат кислоты (ионы  $H^+$ ), основания (ионы  $OH^-$ ), ионы металлов ( $Me^+$ ,  $Me^{2+}$ ,  $Me^{3+}$ ), а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов. Гомогенные каталитические реакции широко распространены в природе. Синтез и расщепление белков, превращение крахмала в глюкозу и другие процессы в биологических объектах совершается в присутствии биокатализаторов – ферментов.

**Таблица 3.3. Примеры газофазного и жидкофазного катализа**

Гомогенный катализ	
Газофазный	Жидкофазный
Окисление диоксида серы оксидами азота $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{NO} SO_3$	Кислотный гидролиз сложных эфиров $CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$
Разложение ацетальдегида, катализируемое парами иода $CH_3CHO \xrightarrow{I_2, газ} CH_4 + CO$	Окисление толуола до бензойной кислоты в присутствии солей марганца или кобальта $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O][Co^{2+}, Mn^{2+}]} C_6H_5COOH + H_2O$
Окисление метана в формальдегид, ускоряемое оксидами азота $CH_4 + O_2 \xrightarrow{NO} HCHO + H_2O$	Гидратация этилена в производстве этанола в присутствии серной кислоты $C_2H_4(раствор) + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OH$

Скорость гомогенной каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора

Основным недостатком гомогенного катализа является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси, в результате чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им.

### 3.7.2. Общие представления о катализе

**Каталитическими** называют процессы, которые протекают в присутствии катализатора.

**Катализаторы** – это вещества, которые увеличивают скорость реакции. Катализатор многократно участвует в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но по окончании каталитического акта восстанавливает свой химический состав. Таким образом, сам катализатор в реакции не расходуется и в состав конечных продуктов не входит (рис. 3.18.).

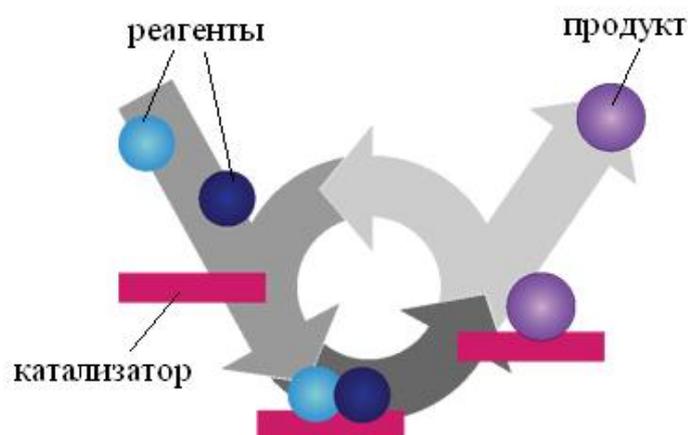


Рис. 3.18. К определению катализатора.

**Механизм действия катализатора.** Катализатор направляет реакцию по другому пути, который требует меньших затрат энергии (рис. 3.19).

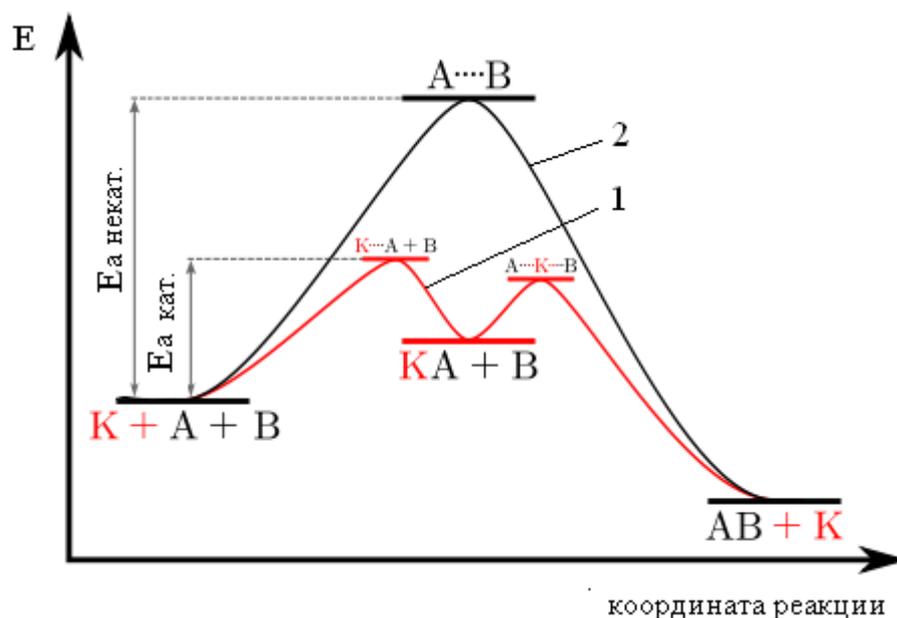
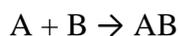


Рис. 3.19. Энергетические диаграммы каталитической (1) и некаталитической (2) реакции.

Причиной низкой скорости реакций является высокий энергетический барьер (высокая энергия активации), который должны преодолеть молекулы прежде, чем вступить в реакцию. Наиболее высокая точка энергетической кривой соответствует энергетически неблагоприятному переходному состоянию (рис. 3.19. 2). Катализатор снижает энергию активации и направляет реакцию по другому пути (рис. 3.19. 1).

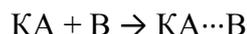
Влияние катализатора можно пояснить на условном примере. Допустим, протекает одностадийная реакция с энергией активации  $E_{a \text{ некат.}}$



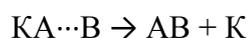
Ход реакции на энергетической диаграмме (рис. 3.19.) изображён кривой 2. Из-за высокой энергии активации эта реакция протекает очень медленно. В присутствии катализатора К механизм реакции изменяется, она протекает через несколько последовательных стадий (кривая 1). На первой стадии образуется промежуточный активированный комплекс КА:



Затем активированный комплекс реагирует со вторым реагентом В с образованием комплекса катализатора и продукта:



Последней стадией является разложение комплекса  $KA \cdots B$  с образованием продукта АВ и высвобождением катализатора для нового каталитического цикла:



Каждая из этих стадий характеризуется своими значениями энергии активации, но высота каждого из этих энергетических барьеров ниже энергии активации некаталитической реакции.

Например, пероксид водорода в водном растворе медленно разлагается на воду и кислород по уравнению:



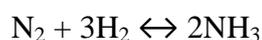
Энергия активации этой реакции составляет 75,6 кДж/моль. В присутствии катализатора – ионов трёхвалентного железа  $Fe^{3+}$  – энергия активации уменьшается до 54,6 кДж/моль. Биологические катализаторы – ферменты – тоже ускоряют эту реакцию. В присутствии фермента каталазы энергия активации данной реакции уменьшается до 20 кДж/моль, и скорость реакции увеличивается в  $10^8$  раз по сравнению с некаталитической реакцией. Так, при обработке царапин или ран раствором пероксида водорода поверхность раны моментально покрывается пузырьками выделяющегося кислорода. Кислород в момент выделения обладает бактерицидными свойствами.

Катализатор не изменяет ни энергии реагентов, ни энергии продуктов, следовательно, не влияет на состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции. Он лишь ускоряет достижение равновесия при данной температуре.

Одну и ту же реакцию разные катализаторы ускоряют по-разному:

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$E_a$ , кДж/моль
Без катализатора	186
Катализатор Au	105
Катализатор Ag	59

Некоторые химические реакции без катализаторов практически неосуществимы из-за слишком большой энергии активации. Например, энергия активации реакции синтеза аммиака



составляет 280 кДж/моль. Для преодоления такого высокого энергетического барьера реагенты необходимо было бы нагреть до температур выше 1000°C. Но даже при таких температурах и высоких давлениях равновесная степень превращения очень мала. На практике процесс проводят в присутствии железного катализатора. Энергия активации снижается до 160 кДж/моль, и процесс протекает с достаточно высокой скоростью при температурах 400-500°C.

В сложных процессах катализаторы могут избирательно ускорять какую-то одну нужную реакцию. Например, при осуществлении крекинга нефтепродуктов используют селективно действующие цеолитные катализаторы, которые направляют процесс в сторону получения высококачественного бензина.

В некоторых реакциях катализатором является продукт. Скорость таких реакций со временем не уменьшается, а увеличивается, т.к. растёт количество продукта. Такие реакции называют *автокаталитическими*.

Каталитические процессы подразделяют на две большие группы: гомогенные и гетерогенные. Наибольшее распространение в промышленности получили гетерогенно-каталитические процессы с использованием твёрдых катализаторов.

Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

### 3.7.3. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ с участием твёрдых катализаторов широко применяется в химической промышленности. Некоторые примеры таких процессов приведены в таблице. 3.4.

**Таблица 3.4. Примеры промышленных гетерогенно-каталитических процессов**

Производство	Каталитический процесс
Окисление диоксида серы до триоксида в производстве серной кислоты	$2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{V_2O_5} 2SO_3$
Получение водорода конверсией природного газа в производстве аммиака	$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{Ni} 3H_2 + CO$
Синтез аммиака	$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Fe} 2NH_3$
Окисление аммиака в производстве азотной кислоты	$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 4NO + 6H_2O$
Производство метанола из синтез-газа	$CO + 2H_2 \xrightleftharpoons{Zn-Cr} CH_3OH$
Окисление метанола в производстве формалина	$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} HCHO + H_2O$

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности раздела фаз. При использовании твёрдых катализаторов границей раздела фаз служит поверхность катализатора. Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора.

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности катализатора – это сложный процесс, который протекает через несколько элементарных стадий:

- 1) диффузия реагирующих веществ из потока к поверхности зерна катализатора – внешняя диффузия;
- 2) диффузия реагентов в порах зерна катализатора – внутренняя диффузия;
- 3) адсорбция молекул реагента на поверхности катализатора; при этом образуется активированный комплекс реагенты - катализатор;
- 4) собственно химическая реакция – перегруппировка атомов с образованием поверхностного комплекса продукты – катализатор;
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов в порах зерна катализатора – внутренняя диффузия;
- 7) диффузия продуктов от поверхности зерна катализатора в поток.

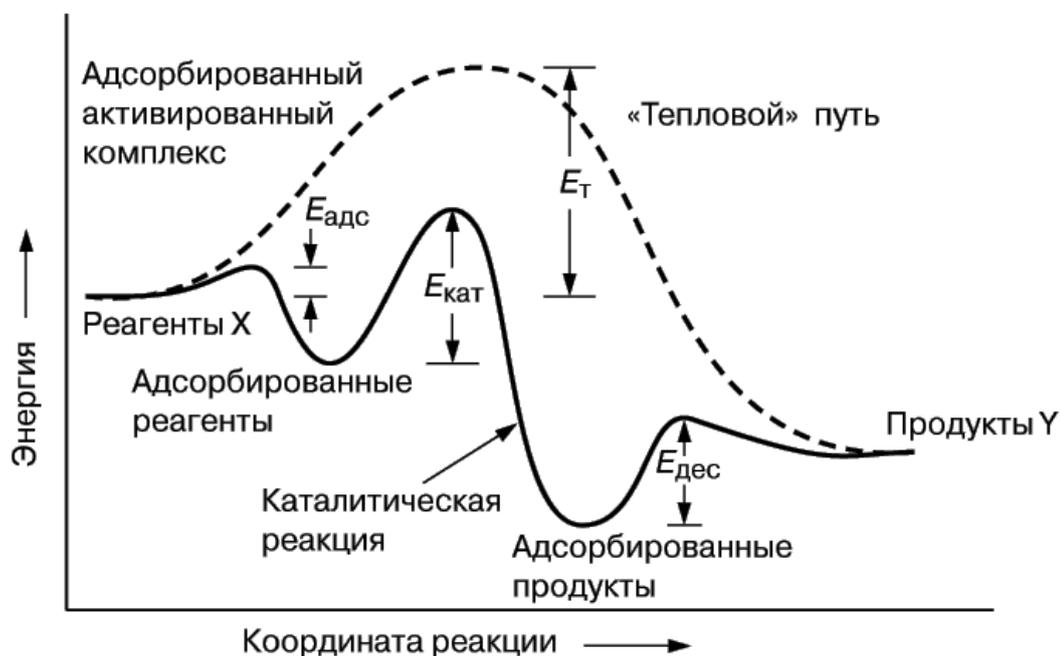


Рис. 3.20. Энергетическая диаграмма гетерогенно-каталитической реакции.

Общая скорость гетерогенно-каталитического процесса лимитируется наиболее медленной стадией. Скорости отдельных стадий определяются параметрами технологического режима. Наибольшее значение имеет температура процесса. Для эндотермических реакций выход продукта увеличивается с повышением температуры, поэтому температуру нужно максимально повышать. Для обратимых экзотермических реакций с повышением температуры равновесный выход продукта уменьшается, а действительный выход увеличивается при понижении температуры. Для каждого катализатора существует оптимальная температура, при которой выход продукта наибольший. Сложным может быть влияние температуры на каталитические процессы, в которых повышение температуры вызывает протекание нежелательных побочных реакций. В этом случае необходимо анализировать влияние температуры на каждую реакцию в отдельности.

Применение давления является одним из способов повышения выхода при осуществлении обратимых каталитических реакций, идущих с уменьшением объёма газообразных продуктов реакции, например, в процессах синтеза аммиака и метанола.

Важной технологической характеристикой каталитического процесса является **время контактирования** (соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором. Время контактирования рассчитывают по формуле:

$$\tau = \frac{V_{kat}}{V}$$

где  $V_{kat}$  - свободный объём катализатора, м<sup>3</sup>;  $V$  - объём реагирующей смеси, проходящей через катализатор за секунду, м<sup>3</sup>/с.

Величина, обратная времени контактирования, называется объёмной скоростью газа.

С увеличением времени контактирования выход продукта обратимой каталитической реакции растёт. Чем активнее катализатор, тем меньше время контакта, необходимое для достижения заданного выхода продукта.

Если каталитический процесс протекает в диффузионной области, то увеличить общую скорость процесса можно перемешиванием реагирующей смеси с катализатором. На практике для этого используют «кипящий» или псевдооживленный слой катализатора и другие приёмы.

Важнейшим параметром технологического режима, специфичном для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в реакторы исходной смеси, т.е. отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор. **Отравление катализатора** – это частичная или полная потеря активности в результате воздействия веществ - контактных ядов.

**Контактные яды** – это вещества, под действием которых катализатор полностью или частично теряет свою активность. Контактные яды могут отравлять катализатор обратимо и необратимо. При *обратимом отравлении* активность катализатора снижается лишь на время присутствия ядов в поступающей смеси. Если удалить яды из реакционной смеси, активность катализатора восстанавливается. При *необратимом отравлении* активность катализатора восстановить не удаётся. Отравленный катализатор подлежит замене.

Действие ядов специфично для данного катализатора. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, особенно благородные металлы.

К числу наиболее распространённых контактных ядов для металлических катализаторов относятся вещества, содержащие кислород (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>), серу (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, меркаптаны и др.) соединения мышьяка, селена и другие.

Для предохранения катализаторов от отравления реакционную смесь предварительно очищают от контактных ядов.

#### 3.7.4. Свойства твёрдых катализаторов

Подбор катализаторов для проведения промышленных процессов является сложной задачей. Катализаторы очень специфичны по отношению к различным химическим реакциям.

Промышленные твёрдые катализаторы представляют собой сложную смесь, которая называется **контактной массой**. Контактная масса состоит из трёх основных компонентов: собственно катализатора, промоторов и носителя (рис.).

**Катализатор** (каталитически активное вещество) – вещество, ускоряющее химическую реакцию; чаще всего это металлы или оксиды металлов.

**Промоторы или активаторы** – это вещества, повышающие активность катализатора. Они могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью. Например,

каталитическая активность пятиоксида ванадия  $V_2O_5$  по отношению к реакции окисления диоксида серы повышается в сотни раз при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов; введение 2-3%  $Al_2O_3$  в катализатор синтеза аммиака существенно повышает его активность.



Рис. 3.21. Состав контактной массы

**Носитель или трегер** – пористое инертное вещество, на которое наносят каталитически активное вещество и промотор. В качестве носителей используют активированный уголь, пемзу, керамику, силикагель, ионообменные смолы, полимеры и др. Носитель определяет термическую и химическую стойкость, стабильность работы и продолжительность службы катализатора в конкретных условиях каталитического процесса, а также стоимость товарного катализатора.

Контактные массы изготовляют в виде гранул разной формы, колец Рашига и Палля, сетчатых цилиндров и т.д. (рис.).



Рис. 3.22. Контактные массы

К катализаторам предъявляют определённые требования. Катализатор должен иметь высокую активность.

**Активность катализатора** – это мера ускоряющего действия на данную реакцию. Активность катализатора можно определить как отношение констант скорости каталитической и некаталитической реакций:

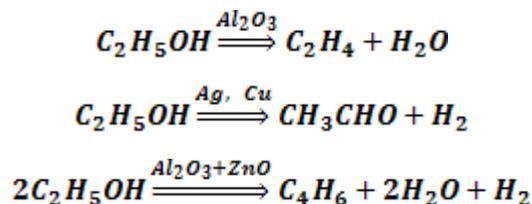
$$A = \frac{k_{\text{кат.}}}{k_{\text{некат.}}}$$

Активность будет тем выше, чем больше снижается энергия активации в присутствии катализатора.

Катализатор должен обладать селективностью по отношению к данной реакции.

**Селективность (избирательность) катализатора** – это свойство катализатора ускорять одну целевую реакцию из нескольких возможных. Если одновременно протекает несколько

параллельных реакций, то можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например, в присутствии оксида алюминия  $Al_2O_3$  этанол разлагается на этилен и воду; в присутствии серебра или меди протекает реакция дегидрирования этанола с образованием уксусного альдегида; в присутствии смешанного катализатора  $Al_2O_3 + ZnO$  идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадиена:



Катализатор должен иметь низкую температуру зажигания.

Температура зажигания – это минимальная температура, при которой катализатор имеет достаточную активность. Например, температура зажигания ванадиевого катализатора равна 380-420 °С. При увеличении температуры выше температуры зажигания происходит резкое увеличение скорости реакции. С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания. Это позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реагентов и облегчает пуск аппаратов.

Катализатор должен быть термостойким.

**Термостойкость** – это устойчивость катализатора к действию высоких температур; его способность не спекаться и не разрушаться при высоких температурах.

Катализатор должен быть прочным.

Механическая прочность – это способность катализатора не разрушаться при загрузке, выгрузке, транспортировке и т.п.

Катализатор должен быть стойким к действию контактных ядов.

Средний срок службы катализаторов составляет 3-5 лет.

Катализатор должен иметь пористую структуру.

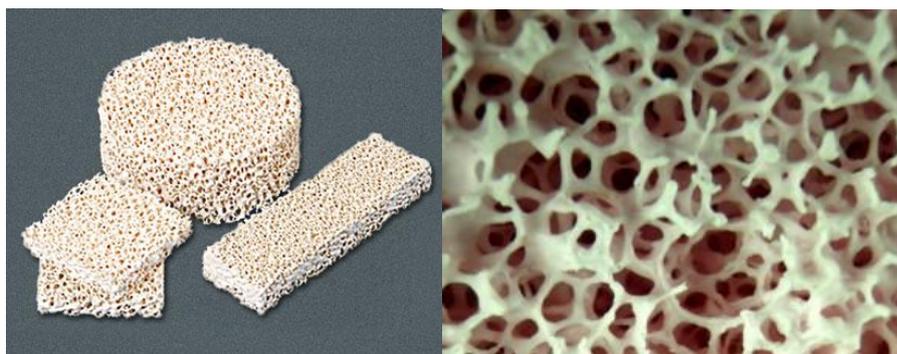


Рис. 3.23. Пористая структура носителя.

Каталитическая реакция протекает в основном на поверхности пор катализатора. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность, а, следовательно, тем больше скорость процесса.

### 3.7.5. Вопросы для самоконтроля по теме «Каталитические процессы»

- Что такое катализ? Какие две основные его разновидности известны?
- Какие вещества называют катализаторами?
- В чём заключается механизм действия катализатора?
- Через какой кинетический параметр влияет катализатор на скорость реакции?
- Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?
- Укажите отличительные особенности гомогенного и гетерогенного катализа.
- Что такое контактная масса и из чего она состоит?
- Перечислите основные технологические характеристики катализатора.

## 3.8. ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 3.8.1. Общая характеристика химико-технологических систем

Современное химическое предприятие представляет собой сложную химико-технологическую систему (рис. 3.24).

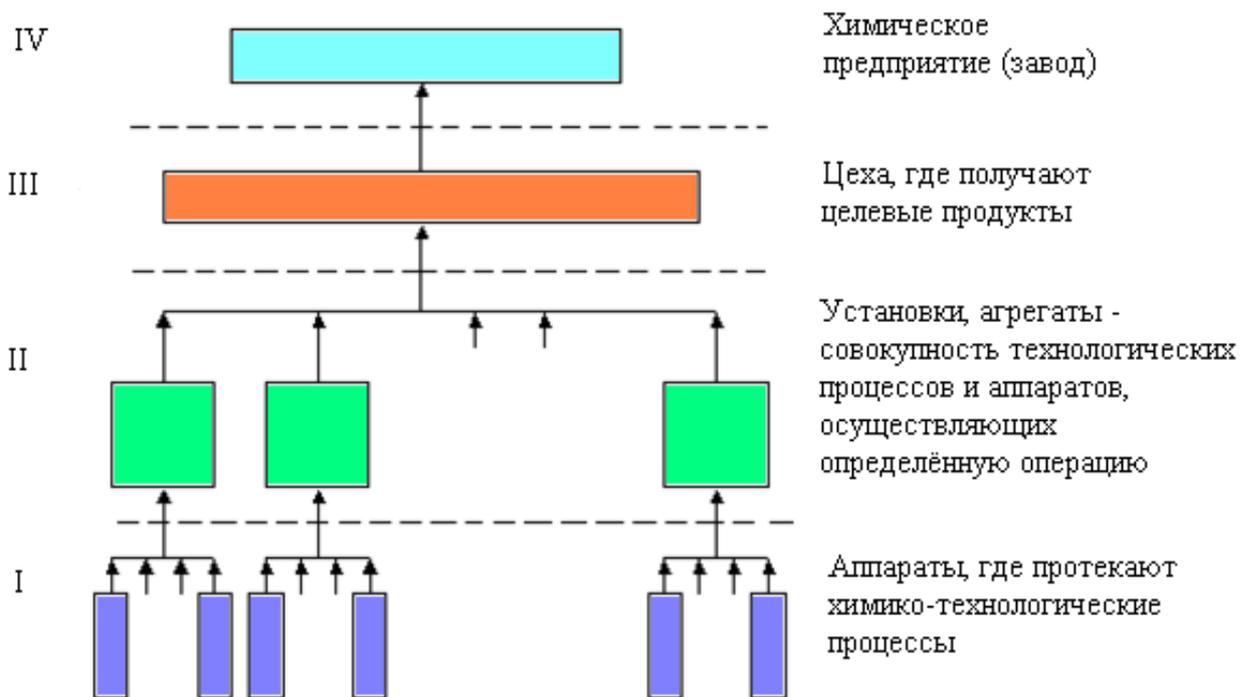


Рис. 3.24. Структура химического производства

*Первую, низшую ступень* структуры составляют типовые химико-технологические процессы – химические, тепловые, механические, гидродинамические, диффузионные и др. Эти процессы осуществляются в соответствующих аппаратах.

*Вторая ступень структуры* - это агрегаты и установки, представляющие взаимосвязанную совокупность типовых технологических процессов и аппаратов, осуществляющих определённую операцию.

*Третья ступень* включает различные цеха, где получают целевые продукты. Кроме основных цехов, производство может включать и вспомогательные цеха, связанные с функционированием основных цехов. Например, ремонтно-механический цех, цех водоподготовки, электроцех и пр.

*Четвёртая ступень* – химическое предприятие в целом.

Различные уровни структуры химического предприятия связаны между собой отношениями соподчинённости. Кроме того, существует взаимосвязь и между элементами внутри одного и того же уровня.

Общая структура химического производства включает в себя определённые функциональные части (рис. 3.25.)

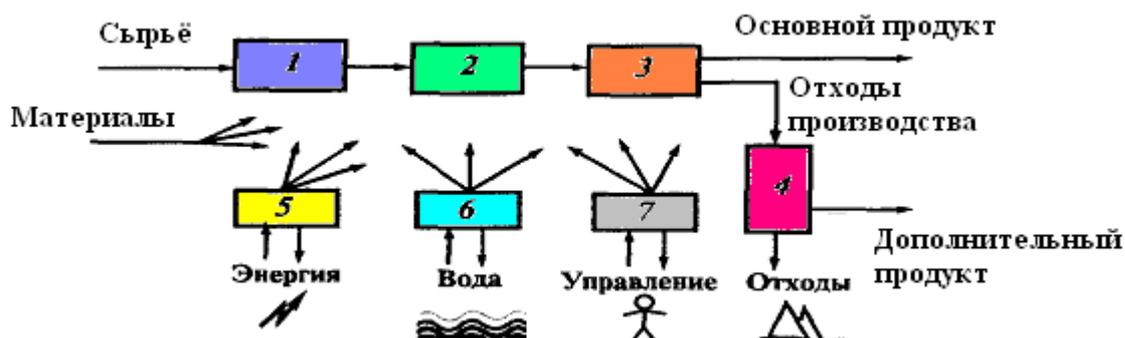


Рис. 3.25. Функциональные элементы химического производства. 1 – подготовка сырья; 2 – химическая переработка сырья; 3 – выделение основного продукта; 4 – санитарная очистка и утилизация отходов; 5 – энергетическая система; 6 – водоподготовка; 7 – система управления.

Подготовка сырья (поз.1) заключается в его предварительной обработке – измельчении, очистке от примесей, смешивании компонентов и т.д. Подготовленное сырьё проходит ряд превращений (поз.2), в результате чего образуется целевой продукт. В связи с тем, что превращение сырья в готовый продукт может быть неполным, и могут образовываться побочные продукты, необходимо выделять основной продукт из образовавшейся смеси и очищать его от примесей (поз.3). Выделение целевых продуктов осуществляется ректификацией, адсорбцией, выпариванием, кристаллизацией и т.д.

Отходы производства или побочные продукты могут содержать как вредные компоненты, которые опасно выбрасывать в окружающую среду, так и полезные, которые нецелесообразно выбрасывать. Поэтому важным элементом химического производства является санитарная очистка отходящих газов, сточных вод и утилизация отходов производства (поз.4).

Химическая промышленность потребляет довольно много энергии, чтобы обеспечить переработку сырья в продукты. Поэтому энергетическая система является необходимым элементом химического производства (поз.5). Часто химические превращения сопровождаются выделением энергии (экзотермические реакции). Энергетическая система должна не только распределять энергию по стадиям производства, но и по возможности рационально использовать выделяющееся тепло реакций.

Кроме энергии в химическом производстве используются вспомогательные материалы. К ним относятся, например, катализаторы, сорбенты, растворители и т.п. Особое место занимает вода. Она используется как для технологических целей, так и вспомогательных операций, а также для выработки пара. Подготовка воды – очень важная и сложная часть химического производства (поз.6).

Химическое производство невозможно эксплуатировать без системы управления (поз.7). Она обеспечивает контроль за состоянием производства, проведением процесса при оптимальных условиях, защиту от аварийных ситуаций, пуск и остановку сложной системы.

Химическое производство должно удовлетворять следующим требованиям:

- получение целевого продукта с наименьшими затратами;
- безопасность и надёжность эксплуатации;
- экологическая безопасность;
- максимальное использование сырья, материалов, энергии.

Производство химических продуктов складывается из ряда химических и физических процессов, которые могут происходить одновременно или последовательно в различных аппаратах. Систему аппаратов с различным функциональным назначением, связанных между собой материальными и энергетическими потоками и действующих как единое целое с целью выпуска товарной продукции, называют *химико-технологической системой (ХТС)*. Отдельные аппараты являются элементами ХТС. Связи между аппаратами – трубопроводы, по которым передаются материальные и тепловые потоки (технологические потоки). Технологические потоки характеризуются параметрами состояния - *технологическими параметрами*. К ним относятся расход, температура, давление, концентрации компонентов, рН, и др. От параметров ХТС зависит выход и качество продукции, эксплуатационные затраты.

### 3.8.2. Способы отображения структуры ХТС

Структуру ХТС, т.е. все аппараты и способ их соединения между собой, отображают с помощью:

- технологических схем;
- функциональных или блок-схем;

*Технологической схемой производства* называют последовательное описание или изображение процессов и соответствующих им аппаратов. На этой схеме все аппараты представлены в виде условных стандартных изображений, по которым можно получить информацию об устройстве аппаратов. Аппараты связаны технологическими потоками, которые изображают линиями со стрелками, указывающими направление потоков.

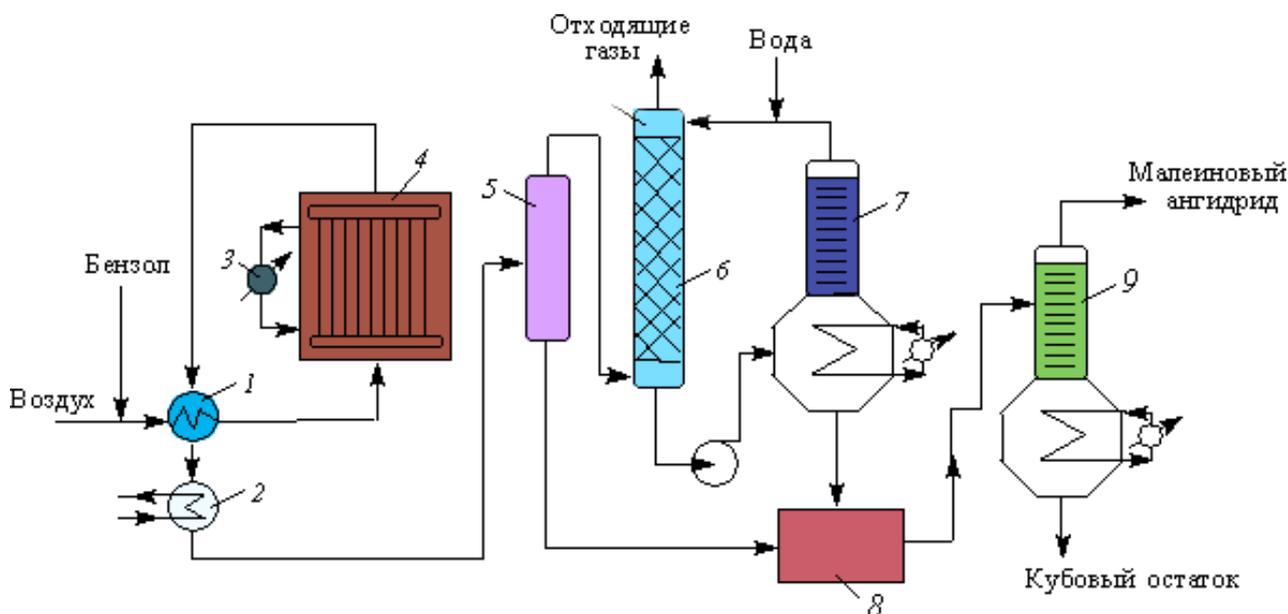


Рис. 3.26. Технологическая схема производства малеинового ангидрида.

1 – теплообменник; 2 – дегидрататор; 3- котёл-утилизатор; 4 – контактный аппарат; 5 - сепаратор; 6 – скруббер; 7 – дегидрататор; 8 – ёмкость для малеинового ангидрида-сырца; 9 – ректификационная колонна.

В качестве примера на рис. 3.26. приведена технологическая схема производства малеинового ангидрида. На технологической схеме могут быть данные о веществах, участвующих в процессе, и о параметрах процесса. По схеме можно судить о типах и способах соединения аппаратов, о последовательности отдельных технологических процессов. В некоторых случаях аппараты изображают с соблюдением масштаба, чтобы

получить представление об их габаритах и конструкции. Технологические схемы дают наиболее полное представление о процессе.

**Функциональная или блок-схема** отображает все элементы ХТС в виде блоков, имеющих входы и выходы материальных и тепловых потоков. Технологические связи между блоками обозначены линиями со стрелками. По схеме можно определить, какие операции совершаются на данном производстве и в какой последовательности.

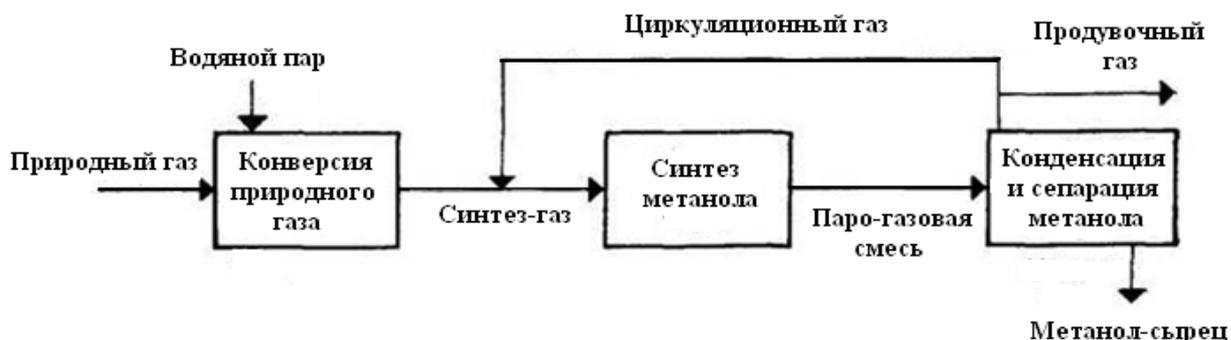


Рис. 3.27. Функциональная схема получения метанола-сырца.

Схемы химико-технологических систем принято делить на два основных типа:

- схемы с открытой цепью;
- циклические (циркуляционные, замкнутые, круговые) схемы;

**Схема с открытой цепью** состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты проходят лишь один раз (рис. 3.28.). Схемы с открытой цепью характерны для производственных процессов, в которых происходит практически полное превращение исходных веществ в готовый продукт. Примером схемы с открытой цепью могут служить схемы производства серной и азотной кислот, простого суперфосфата и других продуктов.



Рис. 3.28. Схема с открытой цепью

Если в процессе производства реакция практически не доходит до конца, то после выделения конечного продукта из реакционной смеси непрореагировавшие исходные вещества снова возвращаются в реакционный аппарат, предварительно при этом смешиваясь со свежими порциями исходных веществ. Такие процессы производства называются циркуляционными или замкнутыми.

**Циклическая схема** (рис. 3.29) предусматривает многократное возвращение в реакционный аппарат непрореагировавших реагентов вплоть до достижения заданной степени превращения исходных веществ.

Циклические схемы используют в производствах, основанных на обратимых реакциях, по условиям равновесия в которых за один проход через реактор не может быть достигнута высокая степень превращения сырья. Типичными примерами таких производств являются синтез аммиака, синтеза спиртов (рис. 3.27.) и другие.



Рис. 3.29. Циклическая схема

Применяют также комбинированные схемы, в которых одни реагенты последовательно проходят через все стадии процесса, а другие циркулируют в системе. Примером может служить производство кальцинированной соды аммиачным способом (циркуляция аммиака).

### 3.8.3. Периодические и непрерывные процессы

По способу организации технологические процессы делят на периодические, непрерывные и полунепрерывные.

**Периодические процессы** осуществляют следующим образом: исходные вещества загружают в аппарат, затем проводится реакция, по окончании которой полученный продукт выгружают из аппарата. Затем процесс повторяется. Таким образом, процесс складывается из чередующихся циклов: загрузка – химические или физические превращения – разгрузка.

Главные недостатки периодического процесса: простой основного технологического оборудования во время загрузки сырья и выгрузки продукта, непостоянство технологического режима в начале и конце цикла переработки. Вследствие этого периодические процессы, как правило, являются малопроизводительными. Периодическим способом производят смолы, лаки, клеи, многие органические красители, взрывчатые вещества и некоторые другие продукты химической технологии.

**Непрерывные процессы** осуществляют таким образом, что подача сырья и отбор конечных продуктов производятся непрерывно без остановки аппарата и системы в целом. Производственный процесс останавливают лишь для ремонта и чистки аппаратуры. Примерами непрерывных процессов являются производство серной кислоты, синтез аммиака, газификация топлива, прямая перегонка нефти, производство цемента и другие.

Непрерывные процессы имеют значительные преимущества перед периодическими:

- 1) отсутствуют простои аппаратуры;
- 2) нет перерывов в выпуске конечной продукции;
- 3) более высокая производительность;
- 1) устойчивее режим переработки;
- 2) более высокое качество продукции;
- 3) возможность полной автоматизации процесса;
- 4) возможность более полно использовать вторичные энергетические ресурсы.

В связи с этим по возможности периодические процессы заменяют непрерывными. Однако при проведении медленных реакций и малых производительностях периодические процессы оказываются более предпочтительными, чем непрерывные.

В **полунепрерывных процессах** сочетаются непрерывные и периодические стадии. К таким процессам относится, например, коксохимическое производство, при котором процесс

коксования угля осуществляется периодически, а процесс переработки коксового газа – непрерывно.

### 3.8.4. Типы технологических связей

Аппараты ХТС соединены между собой технологическими связями. Различают следующие типовые соединения аппаратов: последовательное, параллельное, обводное (байпасное), рециркуляционное.

**Последовательное соединение аппаратов** характеризуется тем, что весь технологический поток, выходящий из предыдущего аппарата, поступает полностью в последующий аппарат, т.е. выходящий из данного аппарата поток является входящим для последующего аппарата (рис. 3.30.). При этом технологический поток проходит через каждый аппарат только один раз, т.е. не возвращается в него.

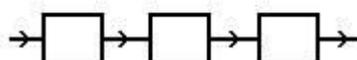


Рис. 3.30. Последовательная технологическая связь.

Последовательное соединение реакторов используют в случаях, когда степень превращения в одном реакторе невелика. В каждом из реакторов происходит увеличение степени превращения и соответственно растёт суммарная степень превращения. На рис. 3.31. и 3.32. изображены батарея и каскад реакторов с мешалками.

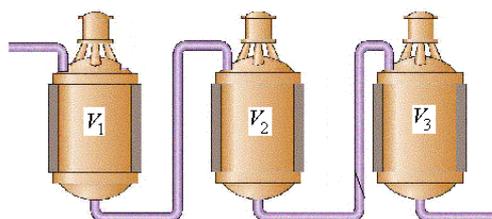


Рис. 3.31. Схема последовательного соединения реакторов (батарея).

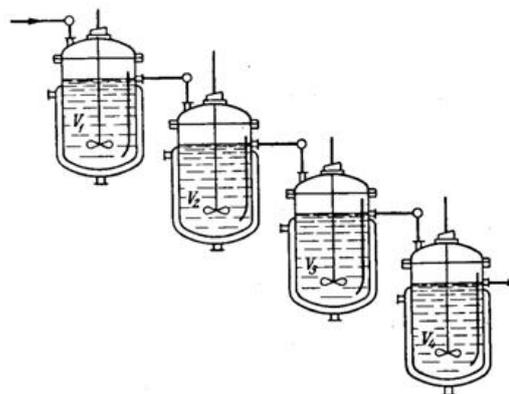


Рис. 3.32. Каскад реакторов с мешалками.

Последовательное соединение удобно, если нужно провести химическое превращение в несколько стадий, причём на каждой стадии необходимо подбирать оптимальную температуру. Каждый реактор (ступень) работает в определённых температурных условиях, между ступенями происходит промежуточный теплообмен (подогрев или охлаждение).

Последовательное соединение применяют также в случае, если необходимо провести технологический процесс с выделением какого-либо компонента после каждой стадии.

Последовательно соединёнными могут быть не только реакторы, но и ступени внутри одного реактора. Примером может служить полочный контактный аппарат для окисления диоксида серы в производстве серной кислоты.

При **параллельном соединении аппаратов** технологический поток разделяется на несколько более мелких потоков, поступающих в различные аппараты системы (рис. 3.33). Выходящие из этих аппаратов потоки могут объединяться в один поток, а могут выходить из системы отдельно. Через каждый аппарат поток проходит один раз. Параллельное соединение аппаратов позволяет увеличить производительность по сырью при сохранении неизменной степени превращения.

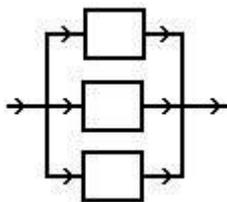


Рис. 3.33. Параллельная технологическая связь

При одновременном получении на базе одного исходного вещества двух или нескольких промежуточных продуктов, идущих на производство одного целевого продукта, также удобно параллельное соединение.

Параллельное соединение применяют и тогда, когда необходимо увеличить надёжность производства и обеспечить возможность его работы с минимальной производительностью. В случае необходимости параллельные линии могут быть отключены по экономическим соображениям или для ремонта.

При **обводном или байпасном соединении** через ряд последовательно соединённых аппаратов проходит только часть потока, другая часть обходит один или несколько аппаратов, а затем соединяется с основной частью потока (рис. 3.34.).



Рис. 3.34. Обводное или байпасное соединение аппаратов

При байпасном соединении направления главного и побочного потоков совпадают, каждый проходит через какой-либо аппарат только один раз.

Байпас широко используют для создания оптимального температурного режима при проведении обратимых экзотермических реакций. Температуру процесса регулируют смешением главного горячего потока с холодным байпасным потоком.

При байпасном соединении вследствие уменьшения потока, идущего через реактор, увеличивается время пребывания в реакторе и, следовательно, степень превращения сырья в продукты.

**Рециркуляционное соединение (рецикл)** характеризуется наличием обратного технологического потока в системе последовательно соединённых аппаратов. Обратный поток связывает выход одного из последующих аппаратов с входом одного из предыдущих (рис. 3.35.). Обратный поток может обогнуть как один аппарат, так и несколько. Схемы с рециклом относятся к замкнутым схемам.

Типичным примером такого процесса служит синтез аммиака.



Рис. 3.35. Обратная технологическая связь (рецикл)

Применение рецикла позволяет решить ряд технологических проблем. Прежде всего, это максимальное использование сырья для реакторов с неполным превращением (например, в производстве аммиака степень превращения сырья за один проход через реактор составляет около 20%). Из главного потока реагентов, выходящего из реактора и содержащего небольшое количество целевого продукта, выделяют этот продукт, а непрореагировавшее сырьё в виде обратного потока вновь возвращается в реактор для повторного превращения. Этим достигается высокая суммарная степень превращения сырья.

Для многих процессов удобно вести химическое превращение с избытком одного из реагентов. После превращения избыток остаётся неиспользованным, и для его возврата в процесс также выгодно организовать рецикл. Наглядным примером такого проведения процесса может служить производство карбамида.

С применением рециркуляции проводят регенерацию многочисленных вспомогательных веществ, используемых при проведении процесса – растворителей, сорбентов, катализаторов и т.п.

Рециркуляцию применяют во многих современных химических процессах, поскольку она позволяет осуществлять более полное превращение сырья, сводить к минимуму выход побочных продуктов, проводить реакции с большой скоростью.

### 3.8.5. Материальный и тепловой балансы

Для анализа технологического процесса, сравнения различных способов производства и схем, выбора реакторов и других аппаратов, при проектировании нового производства проводят технологические расчёты. Для этого составляют материальный и тепловой балансы.

**Материальный баланс** основан на законе сохранения массы. Применительно к химико-технологическому процессу это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход):

$$\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$$

Где  $\sum m_{\text{приход}}$  - суммарная масса исходных веществ;

$\sum m_{\text{расход}}$  - суммарная масса конечных продуктов процесса.

Любое химическое производство можно рассматривать как совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства.

Для составления материального баланса полезно использовать схемы, отражающие перемещение и превращения всех материальных участников процесса.

Так для реакции

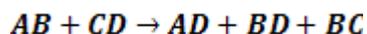


схема материальных потоков может быть представлена следующим образом (рис. 3.36):

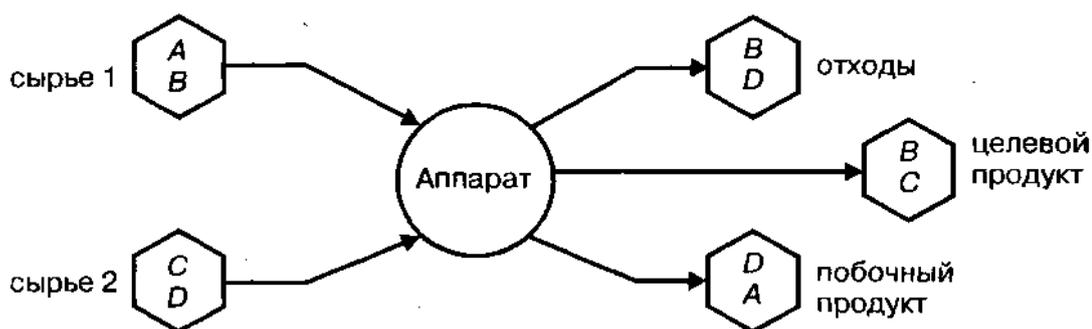


Рис. 3.36. Схема материальных потоков технологического процесса

Материальный баланс составляют по уравнению химической реакции с учётом параллельных и побочных реакций. Сырьё подчас имеет сложный состав, содержит основной компонент и примеси. Статьями прихода являются массы полезного компонента сырья и примесей в сырье; статьями расхода – массы целевого продукта, побочных продуктов, отходов производства и потерь.

Материальный баланс составляют на единицу массы целевого продукта, или на отдельный аппарат, или на единицу времени (час, год). Обычно для периодических процессов баланс составляют на одну операцию, для непрерывных процессов – на единицу времени. Кроме баланса по всем веществам используют баланс по отдельным компонентам. Результаты расчёта материального баланса оформляют в виде таблицы.

Исходя из условия сохранения массы, цифры в местах, отмеченных знаком  $\nu$ , должны совпадать. Однако из-за округления полученных результатов эти данные могут немного отличаться.

На основе материального баланса рассчитывают расходные коэффициенты, определяют размеры аппаратов, устанавливают оптимальные значения параметров технологического режима.

Таблица 3.5. Материальный баланс

Приход				Расход			
Вещество	Количество			Вещество	Количество		
	кг	$m^3$	%		кг	$m^3$	%
A				A(остаток)			
D				B(остаток)			
C				R			
				S			
Итого	$\nu$			Итого	$\nu$		

**Тепловой баланс** основан на законе сохранения энергии. Применительно к химико-технологическим системам этот закон формулируется следующим образом: количество тепла, поступившего на технологическую операцию (приход) равно расходу тепла в той же операции:

$$\sum q_{\text{приход}} = \sum q_{\text{расход}}$$

где  $\sum Q_{\text{приход}}$  - суммарный приход тепла;

$\sum Q_{\text{расход}}$  - суммарный расход тепла.

Тепловой баланс составляют на основании данных материального баланса, тепловых эффектов химических реакций и физических превращений, протекающих в аппарате, с учётом подвода тепла извне и отвода его с продуктами реакции и через стенки аппарата (рис. 3.37.).



Рис. 3.37. Схема теплового баланса

Тепло, вносимое сырьём и уносимое продуктами (теплосодержание веществ), рассчитывают по формуле:

$$Q = m \cdot c \cdot t$$

где  $m$  – масса вещества,  $c$  – его теплоёмкость,  $t$  – температура.

Тепловой эффект химических реакций  $Q_p$  или изменение энтальпии реакции  $\Delta H_p$  рассчитывают по закону Гесса, причём  $Q_p = -\Delta H_p$ :

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}$$

Значения энтальпии продуктов реакции и исходных веществ берут из таблиц.

Теплоту фазовых переходов  $Q_{\text{ф.п.}}$  рассчитывают по формуле:

$$Q_{\text{ф.п.}} = m \cdot q$$

где  $m$  – масса вещества,  $q$  – удельная теплота соответствующего фазового перехода (испарения, конденсации, растворения, кристаллизации и др.).

Подвод и отвод теплоты в системе рассчитывают по формуле:

$$Q = m \cdot c \cdot (t_k - t_n)$$

где  $m$  – масса теплоносителя,  $c$  – теплоёмкость теплоносителя,  $t_n$  и  $t_k$  – начальная и конечная температура теплоносителя.

Потери тепла в окружающую среду через стенки аппарата рассчитывают по формуле теплопередачи через стенку:

$$Q_{\text{пот}} = K \cdot F \cdot (t_{\text{стенки}} - t_{\text{о.с.}}) \cdot \tau$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи,  $F$  – поверхность теплообмена,  $t_{\text{стенки}}$  и  $t_{\text{о.с.}}$  – температура стенки аппарата и температура окружающей среды,  $\tau$  – время.

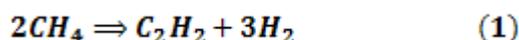
Таблица теплового баланса имеет вид, аналогичный таблице материального баланса.

### 3.8.6. Пример расчёта материального баланса

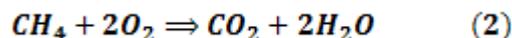
**ЗАДАЧА.** Составить материальный баланс получения ацетилена методом окислительного пиролиза метана. На процесс подано  $10500 \text{ м}^3/\text{ч}$  смеси, в которой мольное соотношение  $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0,63:1$ . Селективность по ацетилену составляет 32%.

**Решение.**

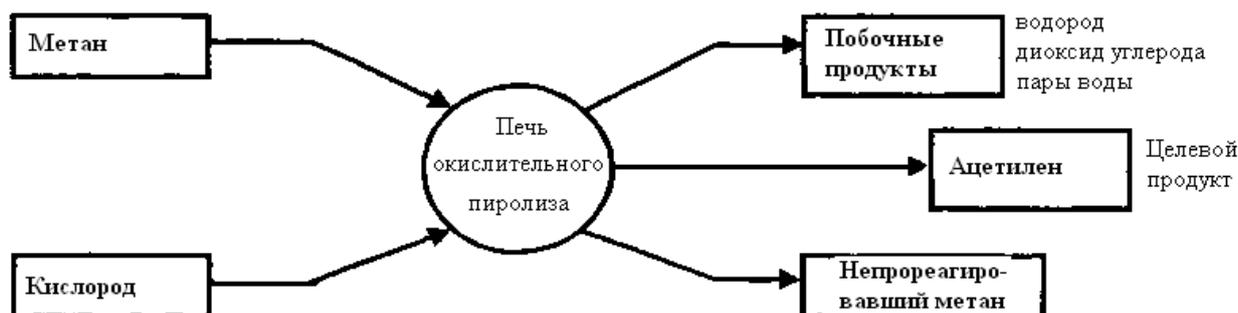
Процесс получения ацетилена описывается уравнением реакции:



Кроме того, происходит горение метана по реакции:



Составим схему материальных потоков:



Расчёт ведём по приведённым выше уравнениям реакций.

Определим объёмы компонентов в составе подаваемой на процесс смеси, зная, что соотношение  $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0,63:1$ .

Объём кислорода:

$$\frac{10500 \cdot 0,63}{1,63} = 4058,3 \text{ м}^3/\text{ч}$$

По массе это составляет:

$$\frac{4058,3 \cdot 32}{22,4} = 5797,6 \text{ кг/ч}$$

Объём метана в смеси составляет:

$$10500 - 4058,3 = 6441,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

По массе это составит:

$$\frac{6441,7 \cdot 16}{22,4} = 4601,2 \text{ кг/ч}$$

По уравнению реакции (1) рассчитаем массу образовавшегося ацетилена и водорода. На процесс подано 4601,2 кг/ч метана. В ацетилен превращается 32% метана от общей массы (по условию). Масса образовавшегося ацетилена составит:

$$\frac{4601,2 \cdot 0,32 \cdot 26}{2 \cdot 16} = 1196,3 \text{ кг/ч}$$

Объём ацетилена равен:

$$\frac{1196,3 \cdot 22,4}{26} = 1030,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

При этом образуется водорода:

$$\frac{4601,2 \cdot 0,32 \cdot 3 \cdot 2}{2 \cdot 16} = 276,1 \text{ кг/ч}$$

Объём водорода:

$$\frac{276,1 \cdot 22,4}{2} = 3092,0 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Масса метана, не перешедшего в ацетилен, составит:

$$4601,2 - 4601,2 \cdot 0,32 = 3128,8 \text{ кг/ч}$$

По уравнению реакции (2) определим массу метана, сгоревшего в токе 5797,6 кг/ч кислорода:

$$\frac{5797,6 \cdot 16}{2 \cdot 32} = 1449,4 \text{ кг/ч}$$

Масса метана, не вступившего в реакцию горения, составит:

$$3128,8 - 1449,4 = 1679,4 \text{ кг/ч}$$

По объёму это составит:

$$\frac{1679,4 \cdot 22,4}{16} = 2351,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Рассчитаем массы и объёмы образовавшихся продуктов реакции:

диоксида углерода

$$\frac{5797,6 \cdot 44}{2 \cdot 32} = 3985,8 \text{ кг/ч}$$

$$\frac{3985,8 \cdot 22,4}{44} = 2029,1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

паров воды

$$\frac{5797,6 \cdot 2 \cdot 18}{2 \cdot 32} = 3261,2 \text{ кг/ч}$$

$$\frac{3261,2 \cdot 22,4}{18} = 4058,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Полученные данные сводим в таблицу. Из таблицы 3.6. видно, что масса веществ, поступивших в процесс равна массе веществ на выходе из процесса, т.е. материальный баланс сошёлся.

**Таблица 3.6. Сводная таблица материального баланса получения ацетилен**

Приход			Расход		
Статьи прихода	кг/ч	м <sup>3</sup> /ч	Статьи расхода	кг/ч	м <sup>3</sup> /ч
1. Газовая смесь, в том числе:			1. Продукты реакции, в том числе:		
метан CH <sub>4</sub>	4601,2	6441,7	ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1196,3	1030,7
кислород O <sub>2</sub>	5797,6	4058,3	водород H <sub>2</sub>	276,1	3092,0
			диоксид углерода CO <sub>2</sub>	3985,8	2029,1
			пары воды H <sub>2</sub> O	3261,2	4058,4
			2. Непрореагировавший метан CH <sub>4</sub>	1679,4	2351,2
<b>ИТОГО</b>	<b>10398,8</b>	10500,0	<b>ИТОГО</b>	<b>10398,8</b>	12561,4

### 3.8.7. Технологический режим

Под *технологическим режимом* понимают совокупность параметров процесса производства, обеспечивающих выпуск готовой продукции требуемого качества.

Основными параметрами технологического режима являются температура, давление, расход сырья и материалов, допустимое содержание примесей в сырье, влажность материалов, концентрация, уровень pH, объёмная скорость, время нахождения реагентов в реакторе и другие. Параметры технологического режима могут быть постоянными в течение всего технологического процесса или только в определённый период времени.

Нормы технологического режима зафиксированы в технологическом регламенте.

Выбор технологического режима работы относится к числу наиболее важных решений, принимаемых в процессе проектирования производства и в процессе его эксплуатации.

При необходимости технологический режим пересматривают (например, при введении дополнительных стадий производства или при исключении какой-либо стадии, использовании новых катализаторов и пр.).

### **3.9. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ**

Технологическая документация является тем основанием, без которого невозможно осуществлять производство готовой продукции и управление процессом производства.

**Технологической документацией** называют документы, которые регламентируют производственный процесс. К технологическим документам химического производства относятся технологический регламент и различного рода инструкции.

**Технологический регламент** – это основной внутренний документ химического предприятия, предназначенный для описания технологических процессов. Технологический регламент определяет оптимальный технологический режим, порядок проведения операций технологического процесса, обеспечивающий выпуск продукции требуемого качества, безопасные условия эксплуатации производства, а также выполнение требований по охране окружающей среды.

Технологический регламент производства является основным рабочим документом для инженерно-технического персонала и рабочих, занятых на данном производстве.

Технологический регламент разрабатывают для технологического процесса производства определённого вида продукта (или полупродукта) заданного качества. Соблюдение всех требований регламента является обязательным, так как гарантирует качество выпускаемой продукции, рациональное и экономичное ведение технологического процесса, сохранность оборудования, исключение возможности возникновения аварий и загрязнения окружающей среды, безопасность ведения процесса.

Различают постоянные и временные технологические регламенты. Постоянные регламенты разрабатывают для освоенных производств. Временные регламенты разрабатывают для новых технологий и для производств, в технологию которых внесены существенные изменения.

#### ***Содержание регламента.***

Технологический регламент состоит из следующих разделов:

- общая характеристика производства;
- характеристика производимой продукции;
- характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов, энергоресурсов;
- описание технологического процесса и чертёж технологической схемы производства;
- материальный баланс;
- нормы расхода сырья, материалов, энергоресурсов, образования отходов производства;
- контроль производства и управление технологическим процессом;
- возможные неполадки в работе и способы их устранения;
- охрана окружающей среды;
- безопасная эксплуатация производства;

- перечень обязательных инструкций;
- спецификация оборудования.

### ***Содержание разделов технологического регламента.***

*Раздел «Общая характеристика производства».* В этом разделе должны быть указаны полное наименование производства, год ввода в эксплуатацию, мощность производства (проектная и достигнутая), количество технологических линий, метод производства, а также предприятие (организация) выполнявшие проект. Кроме того, в этом разделе должны быть сведения о реконструкции производства.

*Раздел «Характеристика производимой продукции».* В разделе указывают техническое наименование продукта, наименование стандарта или технических условий, в соответствии с требованиями которых выпускают продукцию, а также сами технические требования к продукции. Здесь же приводят основные физико-химические свойства выпускаемой продукции, области применения, карты безопасности.

*Раздел «Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов».* Здесь приведены данные, характеризующие исходное сырьё, материалы, полупродукты и энергоресурсы.

*Раздел «Описание технологического процесса и схемы».* В данном разделе приводится сущность процесса с указанием основных и побочных реакций, тепловых эффектов, температур, давления, объёмных скоростей, типов катализаторов, рецептур и прочих показателей. Описание технологической схемы производится по стадиям технологического процесса, начиная с поступления и подготовки сырья и кончая отгрузкой готового продукта. В описании указывают основные технологические параметры процесса, используемое технологическое оборудование, системы регулирования, сигнализаций и блокировок технологических параметров, ссылки на чертёж технологической схемы, включённой в состав регламента. Особое внимание уделяется параметрам, влияющим на обеспечение качества продукции и безопасность процесса.

*Раздел «Материальный баланс».* Материальный баланс составляют на единицу времени (час), на единицу выпускаемой продукции, на один производственный поток или на мощность производства. Баланс выполняют в виде схемы с указанием всех входящих и выходящих потоков и таблицы. Материальный баланс пересматривают только в случае включения в технологический процесс или исключения из него каких-либо операций или стадий.

*Раздел «Нормы расхода сырья, материалов, энергоресурсов и образования отходов».* Нормы обычно приводят в виде таблицы. Перед таблицей указывают учётную единицу выпускаемой продукции (кг, т, тыс. м<sup>3</sup>).

*Раздел «Контроль производства и управление технологическим процессом».* Системы контроля, автоматического и дистанционного управления, системы противоаварийной автоматической защиты, а также системы связи должны обеспечивать точность поддержания технологических параметров, надёжность и безопасность проведения технологических процессов. Данные контроля производства и управления по всем стадиям технологического процесса приводят в виде таблицы. В таблице приводится перечень систем сигнализации, блокировок, автоматического контроля и регулирования, дистанционного управления процессом или отдельными агрегатами с указанием величин контролируемых параметров (с допустимыми отклонениями), технических характеристик приборов, точек расположения и видов контроля. Для взрывоопасных технологических процессов указывают системы

противоаварийной автоматической защиты, предупреждающие возникновение аварийной ситуации и обеспечивающие безопасную остановку или перевод процесса в безопасное состояние по заданной программе. Часто перечень систем сигнализации и блокировок, а также сведения об аналитическом контроле выделяют в отдельные таблицы.

*Раздел «Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации».* В разделе перечисляются основные возможные неполадки в технологическом процессе производства, указываются возможные причины неполадок и действия персонала по их устранению.

*Раздел «Охрана окружающей среды».* В разделе содержится перечень всех газообразных выбросов, жидких сбросов в окружающую среду, а также твёрдых отходов производства. Даются их наименование, источники образования (аппарат, стадия), характеристика, периодичность, химический состав, физические показатели. Для используемых отходов указывают, где они используются и в каких количествах. Для неиспользуемых отходов указывают метод обезвреживания или очистки и место складирования или сброса.

*Раздел «Безопасная эксплуатация производства».* В разделе указывают опасности производства, возможные неполадки и аварийные ситуации, способы их предупреждения и локализации, меры безопасности, которые нужно соблюдать при эксплуатации производства. Раздел должен быть согласован со службой охраны труда и техники безопасности.

*Раздел «Перечень обязательных инструкций».* В разделе приводится перечень инструкций, которыми нужно руководствоваться при ведении технологического процесса. К ним относятся пусковые инструкции, инструкции по технике безопасности, охране труда и противопожарной безопасности, план ликвидации аварий, инструкция по подготовке оборудования к ремонту и приёму оборудования из ремонта, инструкция по остановке на капитальный ремонт и пуску производства после капитального ремонта, инструкция по проведению ремонта оборудования, инструкция по всем рабочим местам в соответствии со штатным расписанием (должностная инструкция). Все обязательные инструкции разрабатываются предприятием на основании утверждённого технологического регламента.

*Раздел «Спецификация оборудования».* Данные по оборудованию обычно приводят в виде таблицы. В таблице указывают тип, марку, габариты, поверхность теплообмена, ёмкость и прочие характеристики.

*Чертёж технологической схемы производства.* Технологическая схема производства составляется по одной технологической линии. На схему наносят аппараты, коммуникации, систему управления и регулирования, точки контроля и регулирования технологических параметров производства, а также сигнализации и блокировки. На схеме должны быть указаны номера позиций и наименования аппаратов. Допускается составление отдельных схем по стадиям производства.

Соблюдение требований технологического регламента позволяет выпускать качественную продукцию в условиях безопасности процесса как для работников предприятия, так и для окружающей среды.

### 3.9.1. Вопросы для самоконтроля по теме «Принципы организации ХТП», «Технологическая документация», «Материальный баланс»

- Что называют химико-технологической системой?
- Изобразите и опишите структуру химического производства.
- Какие функциональные элементы включает в себя химическое производство?
- Каким требованиям должно удовлетворять химическое производство?
- Что понимают под технологической схемой производства?
- Что отображает функциональная или блок-схема производства?
- Приведите примеры технологической и блок-схемы для различных производств (например, производство аммиака, карбамида, термическая переработка сланца и т.д.).
- Какие виды технологических связей существуют между аппаратами ХТС?
- В каких случаях в химических производствах целесообразно применять последовательное соединение реакторов?
- Что даёт параллельное соединение реакторов? Когда его применяют?
- Какая технологическая связь называется байпасом? В каких случаях применяют байпас?
- Что такое рецикл? В каких случаях используют схемы с рециклом? Какой эффект даёт применение рециклов?
- Принципы составления материального и теплового балансов.
- Что понимают под технологическим режимом? Почему нужно строго соблюдать нормы технологического режима?
- Что такое технологический регламент? Назовите и кратко охарактеризуйте основные разделы технологического регламента.
- **Задача 1.** Составить материальный баланс производства этилового спирта методом прямой гидратации этилена. Состав исходной парогазовой смеси (в % по объёму): этилен – 60, водяной пар – 40. Степень гидратации этилена равна 5%. Расчёт вести на 1 тонну спирта.
- **Задача 2.** Составить материальный баланс контактного аппарата для окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Объём поступающей смеси 58500 м<sup>3</sup>/ч. Состав смеси (% объёмные): аммиак – 10,0, кислород – 19,0, азот – 71,0. Степень окисления аммиака равна 96,0%.
- **Задача 3.** Составить материальный баланс и определить состав продуктов полного сгорания (в объёмных процентах) 1500 т мазута следующего состава (массовые %): углерод – 86,0, водород – 14,0. Расход воздуха на процесс горения теоретический.
- **Задача 4.** Составить материальный и тепловой баланс процесса сжигания серы в печи производительностью 3000 кг/ч по сере. Степень окисления серы равна 95%. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,2$ .

## 4. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ

### 4.1. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

Химический состав природных вод разнообразен. Воды Мирового океана отличаются от пресных степенью минерализации. В тоже время воды морей могут различаться как по химическому составу, так и по степени минерализации. Состав пресных вод зависит от условий его формирования. Сравнение качества воды различных водных объектов выполняется в соответствии с классификацией природных вод.

#### *Классификация природных вод*

В природных водах, используемых для бытовых целей, обычно присутствуют анионы и катионы, от которых в основном и зависят вкусовые и санитарно-гигиенические свойства воды. Поэтому природные воды в основном классифицируют по степени минерализации и по химическому составу.

#### *Классификация по степени минерализации*

Природные воды представляют собой собственно воду - химическое соединение кислорода и водорода - и растворенные в ней вещества, обуславливающие ее химический состав и свойства.

В воде растворяются твердые, жидкие и газообразные вещества, которые делятся на три группы:

- хорошо растворимые (в 100 г воды растворяется более 10 г вещества);
- плохо растворимые, или малорастворимые (в 100 г воды растворяется менее 1 г вещества);
- практически не растворимые (в 100 г воды растворяется менее 0,01 г вещества).

Минерализацией называют сумму содержащихся в воде минерал веществ. Минерализацию пресных вод принято выражать в миллиграммах на литр (мг/л) или граммах на литр (г/л), соленых вод рассолов - в граммах на литр или процентах (%). В зависимости от практического применения существует несколько видов классификации природных вод по степени минерализации. Наиболее часто используется классификация, представленная в таблице 1.

Таблица 4.1. Классификация вод по степени минерализации

Наименование вод	Минерализация, г/кг
Пресные	1,0
Солоноватые	1,0 - 25,0
С морской соленостью	25,0 - 50,0
Рассолы	50,0 и выше

#### *Классификация по химическому составу*

В подавляющем большинстве случаев солевой состав природных вод определяется катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и анионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Эти ионы называются главными ионами воды или макрокомпонентами; они определяют химический тип воды. Остальные ионы присутствуют в значительно меньших количествах и называются микрокомпонентами; они не определяют химический тип воды.

Классификация природных вод по химическому составу, предложенная О. А. Алекиным (рис. 4.1), считается наиболее приемлемой для вод, используемых в питьевых и хозяйственно-бытовых целях. В ее основу положены два принципа: преобладающих ионов и соотношения между ними.



Рис.4.1. Классификация природных вод по химическому составу

По преобладающему аниону воды делятся на три класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные.

Воды каждого класса делятся, в свою очередь, по преобладающему катиону на три группы:

- кальциевую,
- магниевую
- натриевую.

Каждая группа подразделяется на 4 типа по соотношению содержащихся в воде ионов (в эквивалентах). При этом класс природных вод обозначается символом соответствующего аниона: C —  $\text{HCO}_3^-$ , S —  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl —  $\text{Cl}^-$ ; группа: символом катиона:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; тип - римской цифрой.

#### ***Факторы, влияющие на химический состав воды***

Химический состав природной воды определяет предшествующая ему история, т.е. путь, совершенный водой в процессе своего круговорота. Количество растворенных веществ в такой воде будет зависеть, с одной стороны, от состава тех веществ, с которыми она соприкасалась, с другой - от условий, в которых происходили эти взаимодействия. Влиять на химический состав воды могут следующие факторы: горные породы, почвы, живые организмы, деятельность человека, климат, рельеф, водный режим, растительность, гидрогеологические и гидродинамические условия и пр.

Рассмотрим лишь некоторые факторы, влияющие на состав воды.

Почвенный раствор и фильтрующиеся через почву атмосферные осадки способны усиливать растворение пород и минералов. Это одно из важнейших свойств почвы, влияющее на формирование состава природных вод, является результатом увеличения концентрации

диоксида углерода в почвенном растворе, выделяющегося при дыхании живых организмов и корневой системы в почвах и биохимическом распаде органических остатков. Вследствие этого концентрация  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе возрастает от 0,033 %, свойственных атмосферному воздуху, до 1 % и более в почвенном воздухе (в тяжелых глинистых почвах концентрация  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе достигает иногда 5-10 %, придавая тем самым раствору сильное агрессивное действие по отношению к породам).

Другим фактором, усиливающим агрессивное действие фильтрующейся через почву воды, является органическое вещество - почвенный гумус, образующийся в почвах при трансформации растительных остатков. В составе гумуса в качестве активных реагентов прежде всего, следует назвать гуминовые и фульвокислоты и более простые соединения, например органические кислоты (лимонная, щавелевая, уксусная, яблочная и др.), амины и т.п.

Почвенный раствор, обогащаясь органическими кислотами и  $\text{CO}_2$ , во много раз ускоряет химическое выветривание алюмосиликатов, содержащихся в почвах. Аналогично вода, фильтрующаяся через почву, ускоряет химическое выветривание алюмосиликатов и карбонатных пород, подстилающих почву. Известняк легко образует растворимый (до 1,6 г/л) гидрокарбонат кальция:



Соли попадают в водоёмы и в результате деятельности человека. Так, хлоридами натрия и кальция зимой посыпают дороги, чтобы растапливать лёд. Весной вместе с талой водой хлориды стекают в реки. Треть хлоридов в реках европейской части России привнесена туда человеком. В реках, на которых стоят крупные города, эта доля гораздо больше.

Рельеф местности косвенно влияет на состав воды, способствуя вымыванию солей из толщи пород. Глубина эрозионного вреза реки облегчает поступление в реку более минерализованных грунтовых вод нижних горизонтов. Этому же способствуют и другие виды депрессий (речные долины, балки, овраги), улучшающие дренирование водосбора.

Климат же, создает общий фон, на котором происходит большинство процессов, влияющих на формирование химического состава природных вод. Климат, прежде всего, определяет баланс тепла и влаги, от которого зависит увлажненность местности и объем водного стока, а следовательно, и разбавление или концентрирование природных растворов и возможность растворения веществ или выпадения их в осадок.

Огромное влияние на химический состав воды и его изменение с течением времени оказывают источники питания водного объекта и их соотношение. В период таяния снега вода в реках, озерах и водохранилищах имеет более низкую минерализацию, чем в период, когда большая часть питания осуществляется за счет грунтовых и подземных вод.

Это обстоятельство используют при регулировании наполнения водохранилищ и сброса из них воды. Как правило, водохранилища наполняют в период весеннего половодья, когда приточная вода имеет меньшую минерализацию.

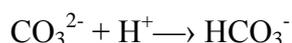
#### **4.1.1. Растворимые и слаборастворимые соли в природных водах**

Катионный и анионный состав пресных вод, определяется наличием в осадочных породах хорошо растворимых минералов. Поэтому в воде присутствуют катионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ; и  $\text{SO}_4^{2-}$ . В таблице 4.2. представлены ионы, наиболее часто встречающиеся в природных водах.

**Таблица 4.2. Ионы, наиболее часто встречающиеся в природных водах**

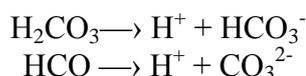
Катион		Анион	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Водород	H <sup>+</sup>	Гидроксильный	ОН <sup>-</sup>
Натрий	Na <sup>+</sup>	Бикарбонатный	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Аммоний	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Хлоридный	Cl <sup>-</sup>
Кальций	Ca <sup>2+</sup>	Сульфатный	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Магний	Mg <sup>2+</sup>	Нитритный	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Железо (двух- и трехвалентное)	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Нитратный	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Барий	Ba <sup>2+</sup>	Силикатный	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Алюминий	Al <sup>3+</sup>	Ортофосфорный	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Калий	K <sup>+</sup>	Фторидный	F <sup>-</sup>

Ионы кальция и магния с карбонатным ионом CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (продукт второй степени диссоциации угольной кислоты) образуют малорастворимые соединения - так называемые соли жесткости. Эти соединения представлены в природе в виде известняков, мелов, мраморов, кальцитов, доломитов и других минералов, содержащих карбонаты кальция и магния. В то же время гидрокарбонатные ионы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (продукт первой степени диссоциации угольной кислоты) образуют хорошо растворимые соединения с ионами кальция и магния. Карбонатные ионы присоединяют ион водорода и превращаются в гидрокарбонатный ион:



При высоких концентрациях водородных ионов (высокой кислотности соответствует низкое значение pH - меньше 6) происходит растворение карбонатов, поэтому в природных водах могут присутствовать гидрокарбонатные ионы, карбонатные ионы, а также катионы жесткости Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>

Между этими составляющими существует строгое равновесие, которое связано с содержанием в воде углекислого газа, катионов жесткости и гидрокарбонатных ионов. Угольная кислота имеет две степени диссоциации:



и существует, в основном, в виде углекислого газа, концентрация которого определяется парциальным давлением CO<sub>2</sub> в атмосфере и его растворимостью в соответствии с таблицей растворимости газов. В зависимости от содержания в природной воде различных форм угольной кислоты природная вода имеет различное значение водородного показателя.

Правильно также и другое положение: концентрация водородных ионов определяет соотношение между гидрокарбонатными HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и карбонатными CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ионами.

Динамическое равновесие между углекислым газом, анионами угольной кислоты, ионами кальция и нерастворимым карбонатом кальция в какой-то степени может быть пояснено рис.4.2.

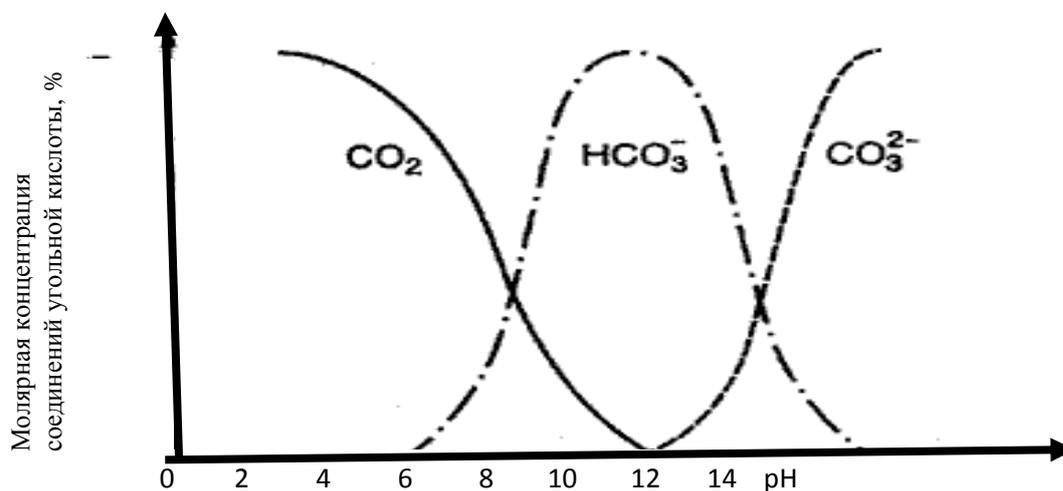


Рис.4.2. Динамическое равновесие между углекислым газом, анионами угольной кислоты, ионами кальция и нерастворимым карбонатом кальция

Из рис.4.2. видно, что при снижении кислотности раствора концентрация водородных ионов снижается, pH раствора повышается и приобретает щелочную реакцию. Гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые после взаимодействия с ионами кальция образуют растворимый карбонат кальция. Происходит осаждение кристаллической фазы карбоната кальция. И, наоборот, при повышенной кислотности воды карбонатные ионы переходят в бикарбонатные, что приводит к растворению карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>.

#### 4.1.2. Газы в природной воде

Если налить в стакан холодную воду из-под крана и поставить в тёплое место, на стенках появятся пузырьки газа. Газы были растворены в холодной воде и выделились при нагревании (поскольку растворимость газов при нагревании уменьшается). Это кислород, азот и углекислый газ. Растворимость газа в воде обычно падает с повышением температуры, что связано с повышением кинетической энергии молекул газа, способствующей преодолению сил притяжения молекул воды. Все природные воды представляют газовые растворы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород O<sub>2</sub> и двуокись углерода CO<sub>2</sub>, а в подземных - сероводород H<sub>2</sub>S и метан CH<sub>4</sub>. Иногда CO<sub>2</sub> в значительных количествах может насыщать также воды глубоких горизонтов. Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот N<sub>2</sub>.

##### *Кислород (O<sub>2</sub>)*

В природных водах присутствуют также растворенные газы. В основном это газы, которые диффундируют в воды из атмосферы воздуха, такие как кислород, углекислый газ, азот. Но в то же время в подземных водах или водах нецентрализованных источников водоснабжения, в минеральных и термальных водах могут присутствовать сероводород, радиоактивный газ радон, а также инертные и другие газы.

Кислород находится в природной воде в виде растворенных молекул. Кислород, являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Кислород поступает в воду в результате происходящих в природе процессов фотосинтеза и из атмосферы. Расходуется кислород на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов. Концентрация растворенного кислорода в природных водах колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л, при интенсивном фотосинтезе, в

полдень, возможна и более высокая концентрация). Вследствие зависимости концентрации кислорода в поверхностных водах от целого ряда факторов его концентрация значительно меняется в течение суток, сезона и года. Так как потребление кислорода сравнительно мало зависит от суточных изменений солнечной радиации, а фотосинтез всецело определяется ею, то в течение дня происходит накопление кислорода, а в темное время суток расходование его. Кислород необходим для существования большинства организмов, населяющих водоемы. Как сильный окислитель кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков.

*Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>)* находится в воде главным образом в виде растворенных молекул газа CO<sub>2</sub>. Однако часть их (около 1 %) вступает во взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту:



Обычно же не разделяют CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и под диоксидом углерода подразумевают их сумму (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). В природных водах источником диоксида углерода являются, прежде всего, процессы окисления органических веществ, происходящие с выделением CO<sub>2</sub> как непосредственно в воде, так и в почвах и илах, с которыми соприкасается вода. К ним относятся дыхание водных организмов и различные виды биохимического распада и окисления органических остатков. В некоторых подземных водах важным источником диоксида углерода являются вулканические газы, выделяющиеся из недр земли, происхождение которых связано с дегазацией мантии и со сложными процессами метаморфизации осадочных пород, протекающими в глубинах под влиянием высокой температуры. Поэтому часто в подземных водах и источниках глубинного происхождения наблюдается высокое содержание диоксида углерода. Поглощение водой диоксида углерода из атмосферы имеет более важное значение для воды морей и океана и менее значимо для вод суши. Уменьшение содержания диоксида углерода прежде всего происходит при фотосинтезе. При очень интенсивном фотосинтезе, когда отмечается полное потребление газообразного CO<sub>2</sub>, последний может быть выделен из ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



Диоксид углерода расходуется также на растворение карбонатов:



Наименьшая концентрация CO<sub>2</sub> наблюдается в поверхностных водах, особенно минерализованных (моря, соленые озера), наибольшая - в подземных и загрязненных сточных водах. В реках и озерах концентрация CO<sub>2</sub> редко превышает 20-30 мг/л.

*Растворенный молекулярный азот (N<sub>2</sub>)* - наиболее постоянный газ в природных водах. В высшей степени химически устойчивый и биологически трудно усвояемый, азот, будучи занесен в глубинные слои океана или подземные воды, меняется главным образом лишь под влиянием физических условий (температура и давление). Растворенный в поверхностных водах азот имеет преимущественно воздушное происхождение. Наряду с этим в природе широко распространен азот биогенного происхождения, возникающий в результате денитрификации.

*Газ метан (CH<sub>4</sub>)* относится к числу наиболее распространенных газов в подземных водах. В газовой фазе подземных вод почти всегда количественно преобладает азот, двуокись углерода или метан. Основным источником образования метана служат дисперсные органические вещества в породах. Метан и тяжелые углеводороды, нередко встречаются в значительных концентрациях в глубинных подземных водах закрытых структур, связанных с

нефтеносными месторождениями. В небольшой концентрации метан наблюдается в природных слоях озер, где он выделяется из ила при разложении растительных остатков, а также в океанических донных отложениях в районах высокой биологической продуктивности.

**Газ сероводород ( $H_2S$ )** является одним из продуктов распада белкового вещества, содержащего в своем составе серу, и поэтому скопление его часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. В нижних частях глубоких озер и морей, где отсутствует водообмен, часто образуется сероводородная зона. При парциальном давлении сероводорода в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно. Кроме того, он окисляется кислородом, растворенным в воде. В реках сероводород наблюдается лишь в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водной толщи. Присутствие сероводорода в природных незагрязненных поверхностных водах - сравнительно редкое явление. Гораздо чаще сероводород присутствует в подземных водах, изолированных от поверхности и в сильно загрязненных поверхностных водах, в которых он служит показателем сильного загрязнения и анаэробных условий.

## 4.2. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОДЫ

### *Мутность и прозрачность*

Мутность воды вызвана присутствием тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения.

Мутность чаще всего измеряют в нефелометрических единицах мутности НЕФ (NTU) для небольших значений в пределах 0–40 НЕФ (NTU), например, для питьевой воды. В условиях большой мутности обычно применяется измерение единиц мутности по формазину (ЕМФ). Пределы измерений – 40–400 ЕМФ. Индикатор по НЕФ (NTU) – рассеивание излучения, по ЕМФ – ослабление потока излучения.

**Таблица 4.3. Характеристика вод по прозрачности**

Прозрачность	Единица измерения, см
Прозрачная	Более 30
Маломутная	Более 25 до 30
Средней мутности	Более 20 до 25
Мутная	Более 10 до 20
Очень мутная	Менее 10

Наряду с мутностью, особенно в случаях, когда вода имеет незначительные окраску и мутность, и их определение затруднительно, пользуются показателем «прозрачность». Мера прозрачности – высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в воду белую пластину определенных размеров (диск Секки) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа (шрифт Снеллена). Результаты выражаются в сантиметрах (таблица 4.3.).

### *Запах воды*

Характер и интенсивность запаха природной воды определяют органолептически. По характеру запахи делят на две группы:

- естественного происхождения (живущие и отмершие в воде организмы, загнивающие растительные остатки и др.) (таблица 4.4.);
- искусственного происхождения (примеси промышленных и сельскохозяйственных сточных вод).

**Таблица 4.4. Запахи естественного происхождения**

Обозначение запаха	Характер запаха	Примерный род запаха
А	Ароматический	Огуречный, цветочный
Б	Болотный	Илистый, тинистый
Г	Гнилостный	Фекальный, сточный
Д	Древесный	Запах морской щепы, древесной коры
З	Землистый	Прелый, запах свежеспаханной земли, глинистый
П	Плесневый	Затхлый, застойный
Р	Рыбный	Запах рыбьего жира, рыбы
С	Сероводородный	Запах тухлых яиц
Т	Травянистый	Запах скошенной травы, сена
Н	Неопределенный	Запахи естественного происхождения, не подходящие под предыдущие определения

Интенсивность запаха оценивают в шестибальной шкале. Характеристика вод по интенсивности запаха приведена в таблице 4.5.

**Таблица 4.5. Характеристика вод по интенсивности запаха**

Интенсивность запаха, баллы	Характеристика	Описательные определения
0	Запаха нет	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но обнаруживаемый им, если указать на него
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением
5	Очень сильный	Запах сильный настолько, что делает воду непригодной для питья

Запахи второй группы (искусственного происхождения) называют по определяющим запах веществам: хлорный, бензиновый и т.д.

### **Вкус и привкус**

Интенсивность вкуса и привкуса определяется также по шестибальной шкале – таблица 4.6..

Различают четыре вида вкусов: *солёный, горький, сладкий, кислый*.

Качественную характеристику оттенков вкусовых ощущений – привкуса – выражают описательно: хлорный, рыбный, горьковатый и так далее.

**Таблица 4.6. Характеристика вод по интенсивности вкуса**

Оценка вкуса и привкуса, баллы	Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса
0	Нет	Вкус и привкус не ощущаются
1	Очень слабая	Вкус и привкус сразу не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при тщательном тестировании
2	Слабая	Вкус и привкус замечаются, если обратить на это внимание
3	Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде
4	Отчетливая	Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья
5	<b>Очень сильная</b>	<b>Вкус и привкус настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению</b>

Наиболее распространенный соленый вкус воды чаще всего обусловлен растворенным в воде хлоридом натрия, горький – сульфатом магния, кислый – избытком свободного диоксида углерода и т.д.

### *Цветность*

Показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений, выражается в градусах платино-кобальтовой шкалы и определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа, колеблется от единиц до тысяч градусов – таблица 4.7.

**Таблица 4.7. Характеристика вод по цветности**

Цветность	Единицы измерения, градус платино-кобальтовой шкалы
Очень малая	До 25
Малая	Более 25 до 50
Средняя	Более 50 до 80
Высокая	Более 80 до 120
Очень высокая	Более 120

### *Минерализация*

**Минерализация** – суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ. Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах. Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Их удельная электропроводность варьирует от 30 до 1500 мкСм/см.

**Минерализация подземных вод** и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/л до сотен г/л (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Удельная электропроводность атмосферных осадков с минерализацией от 3 до 60 мг/л составляет значения 10–120 мкСм/см. Природные воды по минерализации разделены на группы (таблица 4.8.). Предел пресных вод – 1 г/кг – установлен в связи с тем, что при минерализации более этого значения вкус воды неприятен – соленый или горько-соленый.

**Таблица 4.8. Характеристика вод по минерализации**

Группа воды	Единицы измерения, г/кг
Пресные	До 1
Солоноватые	Более 1 до 25
Соленые	Более 25 до 50
Рассолы	Более 50

### *Жесткость*

Жесткость воды обуславливается наличием в воде ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ), стронция ( $\text{Sr}^{2+}$ ), бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ), железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ), марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Но общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других перечисленных ионов – и даже их суммы. Поэтому под жесткостью понимают сумму количеств ионов кальция и магния – общая жесткость, складывающаяся из значений карбонатной (временной, устраняемой кипячением) и некарбонатной (постоянной) жесткости (рис.3).



Рис. 4.3. Общая жесткость

Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. Однако при значении жесткости воды более 9 ммоль/л нужно учитывать содержание в воде стронция и других щелочноземельных металлов.

По стандарту ИСО 6107-1-8:1996, включающему более 500 терминов, жесткость определяется, как способность воды образовывать пену с мылом.

Международные своды нормативов качества воды не нормируют жесткость воды – только отдельно содержание в воде ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ): нормы качества питьевой воды Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), такие же нормы Европейского Союза (ЕС), стандарты ИСО, а также Национальные нормы питьевой воды США. По значению общей жесткости природные воды делят на группы – таблица 4.9.

**Таблица 4.9.Классификация воды по жесткости**

Группа воды	Единица измерения, ммоль/л
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	Более 1,5 до 4,0
Средней жесткости	Более 4 до 8
Жесткая	Более 8 до 12
Очень жесткая	Более 12

### *Щелочность*

**Щелочностью** воды называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов (выражена в ммоль/л), вступающих в реакцию с соляной или серной кислотами с образованием хлористых или сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Виды щелочности приведены на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Виды щелочности

Щелочность природных вод, рН которых обычно < 8,35, зависит от присутствия в воде бикарбонатов, карбонатов, иногда и гуматов.

Щелочность других форм появляется в процессах обработки воды. Так как в природных водах почти всегда щелочность определяется бикарбонатами, то для таких вод общую щелочность принимают равной карбонатной жесткости.

### **Органические вещества**

Спектр органических примесей очень широк (рис. 4.5.)

**Группа растворенных примесей:** гуминовые кислоты и их соли – гуматы натрия, калия, аммония; некоторые примеси промышленного происхождения; часть аминокислот и белков;

**Группа нерастворенных примесей:** фульвокислоты (соли) и гуминовые кислоты и их соли – гуматы кальция, магния, железа; жиры различного происхождения; частицы различного происхождения, в том числе микроорганизмы.

Гуминовые кислоты ( $C_{60}H_{52}O_{24}(COOH)_4$ , С-52-58%, Н-3,3-4,8%,  $O_2$ -34-39%), которые в водоёмах в основном присутствуют в коллоидной степени дисперсности. Водород карбоксильных групп  $COOH$  способен замещаться катионитами, образуя соли - гуматы. Гуминовые кислоты замещаются катионами, образуя соли – гуматы. Гуминовые кислоты могут образовывать с железом и алюминием комплексные соединения.

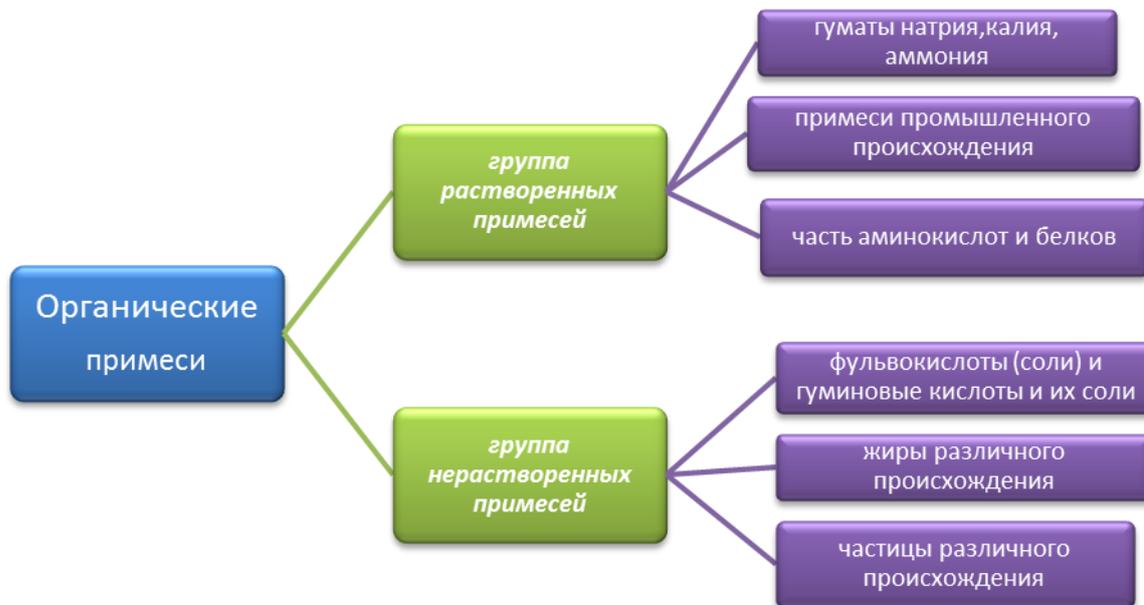


Рис. 4.5. Примеси в воде

Коллоидные соединения фульвокислот (С-45-48%, Н-5,2-6%, О<sub>2</sub>-43-48%). Легко растворяются в воде и щелочах. Они образуют с натрием, калием, кальцием, аммонием и двухвалентным железом растворимые в воде соли.

Присутствие органических веществ в природных водах обуславливает их цветность, ослабление прозрачности, иногда запах, специфический привкус, биологическое потребление кислорода. Наиболее окрашенными являются гуминовые кислоты, наименее-истинно растворённые фульвокислоты.

Органические вещества затрудняют реагентную очистку воды из-за сорбции коллоидов на частицах шламowego фильтра осветлителей, препятствует их укрупнению и осаждению.



Рис. 4.6. Виды окисляемости

Повышенное содержание органических веществ отрицательно отражается и на работе анионитовых фильтров установок по химическому обессоливанию воды.

Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях, называется **окисляемостью**.

Существует несколько видов окисляемости воды (рис.4.6.): *перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая*. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству реагента, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды



Рис. 4.7. Соотношение органических и неорганических примесей в поверхностных и подземных водах

Окислители могут действовать и на неорганические примеси, например, на ионы  $Fe^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ , но соотношение между этими ионами и органическими примесями в поверхностных водах существенно сдвинуто в сторону органических примесей, то есть «органики» в решающей степени больше (рис.4.7.). В подземных водах (артезианских) это соотношение – обратное, то есть органических примесей гораздо меньше, чем указанных ионов. Для природных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость (перманганатный индекс)

**Окисляемость перманганатная** измеряется мгО/л, если учитывается масса иона кислорода в составе перманганата калия, пошедшего на окисление «органики», или мг  $KMnO_4$ /л, если оценивается количество перманганата калия, пошедшего на окисление «органики» – таблица 4.10.

Таблица 4.10. Характеристика вод по перманганатной окисляемости

Величина окисляемости	Единица измерения, мгО/л
Очень малая	До 4
Малая	Более 4 до 8
Средняя	Более 8 до 12
Высокая	Более 12 до 20
Очень высокая	Более 20

### Водородный показатель (pH)

**Величина pH** – один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Если рассматривать воду без примесей, то физическая сущность pH может быть описана следующим образом.

Вода, хотя и весьма незначительно (приблизительно одна миллионная часть молекул), диссоциирует на ионы водорода  $H^+$  и гидроксила  $OH^-$  по уравнению:



Воду в зависимости от pH рационально делить на семь групп (рис.4.8.).

до 3	• Сильнокислая
Более 3,0 до 5,0	• Кислая
Более 5,0 до 6,5	• Слабокислая
Более 6,5 до 7,5	• Нейтральная
Более 7,5 до 8,5	• Слабощелочная
Более 8,5 до 9,5	• Щелочная
Более 9,5	• Сильнощелочная

Рис. 4.8. Классификация воды по значению pH

### *Тяжелые металлы*

Тяжелые металлы выделяются из общей группы металлов по специфической вредности для живых организмов.

Понятие «тяжелые металлы» не относится к строго определенным. Разные авторы в составе группы тяжелых металлов указывают разные химические элементы. В экологических публикациях в эту группу включают около 40 элементов с атомной массой более 50 атомных единиц.

Н.Ф. Реймерс относит к тяжелым металлы с плотностью более  $8 \text{ г/см}^3$ , выделяя при этом подгруппу благородных металлов. Таким образом, к собственно «тяжелым» отнесены медь, никель, кадмий, кобальт, висмут, ртуть, свинец.

Группа специалистов, работающая под патронажем Европейской экономической комиссии ООН и занимающаяся мониторингом выбросов в окружающую природную среду тяжелых металлов, включает в эту группу также цинк, мышьяк, селен, сурьму. Есть и другие классификации.

Питьевая вода, подаваемая водопроводом, не должна содержать более 0,05 мг/л мышьяка, 1 мг/л меди, 5 мг/л цинка и 0,1 мг/л свинца.

#### **4.2.1. Требования к качеству питьевой воды**

Запах и привкус при температуре  $20^\circ\text{C}$  должны быть не более 2 баллов;

Цветность по платиново-кобальтовой шкале должна быть не более 20°;

Мутность - не более 1,5 мг/л;

Содержание железа - не более 0,3 мг/л;

Содержание марганца - не более 0,3 мг/л;

Содержание фтора - 0,7-1,5 мг/л;

Общая жесткость воды должна быть не более 7 мг-экв/л.

В воде допускается содержание:

- свинца - не более 0,1 мг/л,
- мышьяка - 0,05 мг/л,
- меди - 1 мг/л,
- цинка - 5 мг/л,
- полиакриламида - 2 мг/л,
- нитратов - 10 мг/л,
- остаточного алюминия - 0,5 мг/л.

Общее число бактерий при посеве 1 мл неразбавленной воды, определяемое числом колоний, 24-часового выращивания при 37°C должно быть не более 100, а число кишечных палочек в 1 л воды - не более 3 (коли-титр не менее 300). Активная реакция рН при осветлении и умягчении воды должна быть не менее 6,5 и не более 8,5. При хлорировании воды должны отсутствовать хлорфенольные запахи. Оптимальная температура хозяйственно-питьевой воды 7-10°C. Предельно допускаемая температура воды 35°C. (<https://www.riigiteataja.ee/akt/13256473>)

#### **4.2.2. Требования к качеству воды для промышленных нужд**

Существует три основных вида потребления технической воды на промышленных предприятиях:

- от 70 до 90% воды используется на промышленных предприятиях в качестве хладагента, охлаждающего продукцию в теплообменных аппаратах, или для защиты отдельных элементов установок и машин от чрезмерного нагрева. Эта вода нагревается, но не загрязняется охлаждающей продукцией.
- от 5 до 13% технической воды используется для очищения продукции или сырья от примесей, а также в качестве транспортирующей среды. Эта вода загрязняется и нагревается, если материалы, с которыми она контактирует, имеют повышенную температуру.
- от 10 до 20% технической воды теряется за счет испарения или входят в состав произведенной продукции.

Качество воды, используемой на производстве, устанавливается в зависимости от назначения воды и требований технологического процесса с учетом перерабатываемого сырья, применяемого оборудования и готового продукта производства. Вода должна быть безвредна для здоровья человека при возможном контакте с ней и не должна обладать отрицательными органолептическими свойствами при открытой системе водоснабжения. В табл. 4.11 приведены примерные требования к качеству воды, используемой в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий. Эти требования имеют условный характер, так как они в значительной степени зависят от типа теплообменного оборудования, температуры

воды, температура охлаждаемого продукта или оборудования, характера взвешенных и растворенных веществ и др.

**Таблица 4.11. Нормативы качества воды, используемой для охлаждения**

	Охлаждающие системы водоснабжения			Охлаждающие системы водоснабжения	
	Прямоточного	Оборотного		Прямоточного	Оборотного
Содержание, мг/л			SO <sup>2-</sup>	680	200
Al <sup>3+</sup>	—	0,1	SiO <sub>2</sub>	50	50
Mn <sup>2+</sup>	—	0,5	Жесткость общая мг-экв/л	16	2,6
Ca <sup>2+</sup>	200	50	Щелочность общая, мг-экв/л	10	0,4
Mg <sup>2+</sup>	—	500	Солесодержание мг/л .	1000	500
Cl <sup>-</sup>	600	24	pH	5-8,3	6,5-8,5

*Для охлаждения действующих агрегатов*, например конденсаторов паровых турбин тепловых электростанций, холодильников доменных и мартеновских печей и т. д. Эта вода должна быть освобождена от избытка взвешенных веществ, которые, осаждаясь, засоряют охлаждающие устройства. Содержание взвеси в воде, направляемой в холодильники на металлургических заводах, должно отвечать более строгим требованиям, которые дифференцируются в зависимости от типа холодильника. Отложение взвеси в холодильниках приводит к их засорению, снижению теплопередачи и прогоранию. Это может привести к недовыплавке металла из-за простоев, связанных с ремонтом холодильников. Взвесь загрязняет также трубки конденсаторов паровых турбин тепловых электростанций и сопла брызгальных бассейнов для охлаждения воды.

Используемая для охлаждения жидких и конденсации газообразных продуктов в теплообменных аппаратах и для охлаждения оборудования вода не должна создавать механических и солевых отложений, коррозии металла и биологических обрастаний теплообменного оборудования; не должна разрушать конструктивные материалы сооружений систем водоснабжения.

При использовании жесткой воды на стенках паровых котлов образуется твердая накипь, что приводит к снижению теплопроводности стенок и перерасходу топлива. Присутствие в воде растворенного кислорода и уголекислоты служит основной причиной коррозии стали. В паровых котлах вследствие высокой температуры воды явления коррозии усиливаются. Реакция питательной воды для котлов должна быть слабощелочной, так как кислая вода вызывает коррозию

*Для питания котлов*. Вода должна быть в большей или меньшей степени (в зависимости от типа котлов) освобождена от взвеси, солей жесткости и растворенного кислорода. Питательная вода для современных котлов высокого давления (баранных и прямоточных) должна быть полностью умягчена, обескремнена, обескислорожена; она должна иметь минимальный плотный остаток.

*Для очистки выпускаемого продукта*, например для протравления стали, очистки текстиля, пищевых продуктов и т. д., когда вода подлежит той или иной предварительной обработке в зависимости от ее технологического назначения.

*Для перемещения материала*. Вода используется, например, в бумажной промышленности для транспортирования сырой бумажной массы в виде водной суспензии к бумажной материи.

*Как составная часть выпускаемой продукции*, например на консервных заводах, в производстве пива и т. д. Для этих предприятий вода подвергается такой же тщательной очистке, как и в городских водопроводах.

*Для устранения промышленных отходов*, например для разбавления и нейтрализации израсходованных кислот и щелочей. Качество воды, применяемой для этих целей, не имеет существенного значения.

В зависимости от изменения качества воды в процессе ее использования оборотное водоснабжение подразделяется на:

- «чистые циклы» - для воды, которая при использовании только нагревается;
- «грязные циклы»- для воды, которая только загрязняется;
- «смешанные циклы»- для воды, которая при использовании одновременно и нагревается, и загрязняется.

Для промышленных предприятий 1-й группы техническая вода регламентируется предельной температурой используемой воды. Оптимальное значение около 15<sup>0</sup>С.

Вода, используемая как среда для отмывания и гидротранспортировки материалов, освобождается только от грубодисперсной смеси. Это относится к потребителям 2-й группы.

Для потребителей 3-й группы вода должна быть химически очищенной и общее содержание солей в ней не должно превышать 100...2000 мг/кг в зависимости от давления вырабатываемого пара.

Практически все потребители технической воды не предъявляют особых требований к ее цвету, запаху, привкусу и содержанию бактерий.

Для тушения пожаров и внутренних возгораний используется вода практически любого качества.

Так, для подпитки охлаждающих систем оборотного водоснабжения вместо речных вод можно использовать биологически очищенные сточные воды с доочисткой их на фильтрах с зернистой загрузкой, иногда с применением коагулянтов. Нормативы качества воды, используемой для охлаждения, приведены в таблице 4.12.

**Таблица 4.12. Нормативы качества воды, используемой для охлаждения**

Показатели	Размерность	Охлаждающие системы водоснабжения	
		Прямоточного	Оборотного
<b>Al<sup>3+</sup></b>	мг/л	—	0,1
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	мг/л	—	0,5

Ca <sup>2+</sup>	мг/л	200	50
Mg <sup>2+</sup>	мг/л	—	500
СГ	мг/л	600	24
SO <sup>2-</sup>	мг/л	680	200
SiO <sub>2</sub>	мг/л	50	50
<b>Жесткость общая</b>	мг-экв/л	16	2,6
<b>Щелочность общая</b>	мг-экв/л	10	0,4
<b>Солесодержание</b>	мг/л	1000	500
<b>рН</b>	-	5-8,3	6,5-8,5

В системах оборотного водоснабжения карбонатная жесткость воды, используемой как хладоноситель, не должна превышать  $J_k$  2,8...3,0 мг-экв/л, а допустимая концентрация взвеси принимается в зависимости от скорости движения воды в охлаждающих аппаратах. Эти потребители не допускают повышения содержания показателей приведенных в таблице 4.13

**Таблица 4.13. Нормативы качества воды, используемой для охлаждения**

Показатели	Размерность	Содержание
<b>механических примесей</b>	мг/л	Не более 50...100
<b>сульфатов</b>	мг/л	Не более 40 мг/л
<b>сероводорода</b>	мг/л	Не более 0,5
<b>масла</b>	мг/л	Не более 1...2
<b>кислорода</b>	мг/л	Не более 4...6
<b>сухого остатка</b>	мг/кг	Не более 1000

Охлаждающая вода не должна содержать сероводорода и железа и должна обладать карбонатной жесткостью, не превышающей 2-7 мг-экв/л.

#### **4.2.3. Требования к качеству технологической воды**

Воду, применяемую для очистки выпускаемого продукта, а также как средство перемещения материала, подвергают различной обработке в зависимости от технологии производства. В кожевенном производстве жесткая вода вызывает перерасход дубильных веществ, в текстильном - понижает качество тканей, делая их грубыми, и затрудняет их окраску. Ряду производств, например отбельно-красильным фабрикам, нужна вода с низкой цветностью. Содержание в воде железа недопустимо при производстве целлюлозы и особенно вискозы, так как вызывает появление желтых ржавых пятен на выпускаемой продукции. Еще более высокие требования предъявляются к воде, используемой в некоторых химических производствах. Так, при изготовлении люминофоров и полупроводников общее содержание солей (в воде не должно превышать 0,2 мг/л, в том числе железа не более 0,05 мг/л).

**Цементные заводы.** Вода в производстве расходуется на охлаждение оборудования (компрессоров, подшипников вращающихся печей, мельниц), приготовление шлама, охлаждение клинкера в холодильнике, охлаждение отходящих газов, а также на нужды

котельной и поливку территории. Система водоснабжения – оборотная и с повторным использованием сточных вод.

**Известковые заводы.** В производстве вода используется для охлаждения цилиндров компрессоров, подшипников агрегатов, балок печей, очистки аспирационного воздуха в циклонах. При мокром способе производства извести вода расходуется также на приготовление шлама. В производстве известняковой муки вода используется только для охлаждения подшипников шахтных мельниц. Система водоснабжения прямоточная и оборотная. К воде, используемой для технологических нужд (приготовление шлама), специальные требования не предъявляются.

**Заводы гипса.** Вода в производстве гипса расходуется только на охлаждение компрессоров и подшипников шахтных мельниц. Система водоснабжения – оборотная и прямоточная.

**Предприятия силикатного (автоклавного) бетона.** Вода расходуется на приготовление бетона, алюминиевой суспензии, отделку изделий, мокрое пылеулавливание, охлаждение конденсата и оборудования и другие цели.

Система водоснабжения – оборотная и прямоточная. Имеются три водопроводные сети: оборотной, свежей технической и питьевой воды.

**Предприятия силикатного кирпича.** Вода в производстве кирпича расходуется на приготовление технологического пара и силикатной массы, охлаждение оборудования, мокрую очистку аспирационного воздуха и другие цели. Система водоснабжения – оборотная и прямоточная.

### 4.3. ВОДОПОДГОТОВКА

Этапы, техническое оснащение, а также использование вспомогательных материалов в подготовке воды определяются, главным образом, сферой ее использования. Как уже было описано выше, вода может быть широко использована в промышленности и в быту. В зависимости от целевого назначения воду различают на питьевую и промышленную.

Подготовка питьевой воды заключается, главным образом, в удалении патогенных микроорганизмов, поэтому большое значение имеют методы обеззараживания воды. В свою очередь, подготовка промышленных вод зависит от требований к качеству предъявляемых на конкретных производствах.



Рисунок 4.9. Этапы водоподготовки

При этом большое значение уделяется удалению солей жесткости и предназначенным для этого методам. Как видно из схемы, представленной на рис 4.9, подготовка питьевой и промышленной воды начинается с механической очистки. Затем при необходимости на станциях подготовки питьевой воды используют методы устранения повышенной жесткости, а для подготовки промышленной воды – это ключевой и обязательный этап. Далее осветленная вода на станции подготовки питьевой воды в обязательном порядке подвергается обеззараживанию, в то время как для подготовки промышленной воды предназначена дегазация.

#### 4.3.1. Механическая очистка

Механическая очистка начинается на стадии водозабора пресной воды. Водозабор является первым звеном сложной системы водоснабжения, обеспечивающим питание всех водопотребителей. Занимая головное положение в системе, водозабор играет определяющую роль в ее функционировании.

Современный водозабор для водоснабжения крупного города представляет собой сложный комплекс инженерных сооружений, оснащенных энергетическим и механическим

оборудованием, системой автоматического и телемеханического управления. Такой водозабор должен работать бесперебойно при любых условиях забора воды, существенно изменяющихся по сезонам года. В общем виде система водоснабжения включает водозаборные сооружения, насосные станции, сооружения водоподготовки, емкости для хранения и водоводы.

Механическая очистка, т. е. удаление

- нерастворенных примесей,
- взвешенных частиц глины,
- песчинок,
- ржавчины и т. п.

Механическая очистка может осуществляться методами

- отстаивания
- осаждения
- фильтрации

### *Отстаивание*

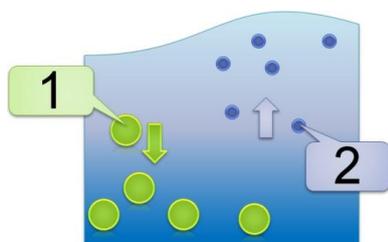


Рис.4.10. Механизм отстаивания: 1- частицы с плотностью, большей плотности воды; 2 - частицы с плотностью, меньшей плотности воды

Процесс отстаивания нашел широкое применение. Практически на всех станциях подготовки питьевых вод в городах существуют отстойники.

**Отстаивание** - это процесс выделения из воды под действием гравитационных сил взвешенных веществ (рис.4.10.).

При этом частицы с плотностью, большей плотности воды, движутся вниз, а с меньшей - вверх

### *Осаждение*

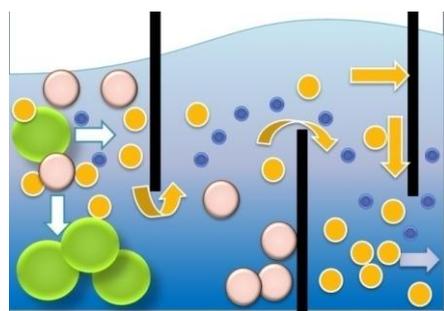


Рис.4.11. Процесс осаждения

**Осаждение** - принудительное удаление твердых веществ. Механизм процесса осаждения приведен на рис.4.11. В отличие от процесса отстаивания, в котором применяется естественное удаление осадка, в процессе осаждения для удаления осадка используют конструкционные особенности для увеличения скорости или для осаждения более мелких частиц. В качестве таких конструкционных особенностей могут быть использованы перегородки. Скорость осаждения зависит от

плотности, размера и формы частиц

### *Фильтрация*

Фильтрация составляет последний этап осветления воды и производится после предварительного осветления воды в отстойниках или осветлителях.

Процесс заключается в пропускании воды через слой мелкозернистого фильтрующего материала: речного или карьерного песка; дробленого антрацита.



Рис.4.12. Фильтр в режиме фильтрации

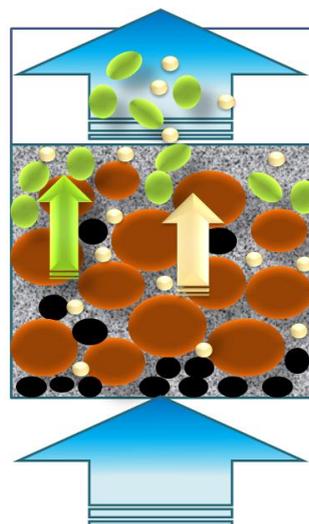


Рис.4.13. Фильтр в режиме регенерации

Принцип работы фильтра в режиме фильтрации представлен на рис.4.12. Примеси задерживаются в слое зернистого материала, создавая новый фильтрационный слой. В определенный момент времени примесей становится очень много на поверхности фильтрационного материала и возникают неполадки в работе фильтра:

- **проскок примесей.** Причина - фильтрационный материал не задерживает примеси на своей поверхности и они оказываются в очищенной воде, нарушая ее качество;
- **увеличение гидравлического сопротивления** внутри слоя фильтрационного материала.

Для очистки примесей с поверхности фильтрационного материала применяют промывку чистой водой. Для этого противотоком, отключив предварительно подачу исходной воды, подают промывную воду (снизу вверх) для взрыхления фильтра. Взрыхление способствует не только удалению накопленных примесей, но и выравниванию слоя фильтрующего материала. Принцип работы фильтра в режиме регенерации или промывки представлен на рис.4.13.

#### 4.3.2. Умягчение и обессоливание

Вода, прошедшая предочистку, практически не содержит в себе грубодисперсных примесей и в значительной степени освобождена от коллоидных. Однако основная часть примесей в истинно-растворенном состоянии остается в этой воде и должна быть удалена из неё. Многие соли жесткости имеют низкую растворимость. Методы умягчения приведены на рис. 4.14.



Рис.4.14. Методы умягчения

При введении в раствор некоторых реагентов увеличивается концентрация анионов, которые образуют малорастворимые соли с ионами жесткости  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Такой процесс называют реагентным умягчением воды - это процесс слипания твердых частиц при их соприкосновении. Очистка воды коагуляцией представляет собой обработку воды коагулянтами — реагентами, под действием которых коллоиды загрязнителя слипаются, образуя хлопья. При этом возможно использование различных коагулянтов для очистки воды. Образование хлопьевидного осадка представлено на рис. 4.15.

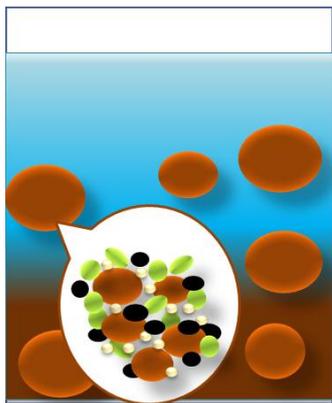


Рис.4.15. Механизм коагуляции

осаждения примесей либо же задержания их механическими фильтрами. Частицы загрязнений, сталкиваясь с хлопьями коагулянта, прилипают к ним и вместе с хлопьями выпадают в осадок.

Применяется коагуляция во многих технологических процессах, в том числе для очистки воды от мелких частиц ила, глин и бактерий.

Осветление и обесцвечивание воды коагулированием обычно включает следующие процессы: приготовление раствора коагулянта и его дозирование, смешение раствора с очищаемой жидкостью, гидролиз коагулянта с образованием золя и адсорбцией на нем примесей, коагуляцию золя, отстаивание и фильтрование.

Технология этих процессов должна обеспечивать максимально точное дозирование реагентов, хорошее смешивание, оптимальные условия гидролиза, образование хлопьев и освобождение очищаемой жидкости от взвесей.

Описание методов представлено в учебном объекте «Технологическая схема подготовки питьевой воды»

### 4.3.3. Ионный обмен.

В настоящее время для умягчения применяют ионный обмен, а также мембранный и термический методы. Последние методы для получения воды необходимого качества чаще всего используют в комплексе с ионным обменом.

Сущность ионного метода заключается в использовании способности некоторых специальных материалов (ионитов) обменивать свои ионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) на ионы находящиеся в воде ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , и др).

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением. Любой ионит состоит из твердой основы – матрицы (рис.4.16.), на которую тем или иным способом нанесены специальные функциональные группы, способные при помещении ионита в раствор к образованию на поверхности ионита потенциалообразующих ионов, т.е. к возникновению заряда.

Вследствие этого вокруг твердой фазы создается диффузионный слой из противоположно заряженных ионов (противоионов).

Появление потенциалообразующих ионов может происходить либо адсорбцией функциональными группами ионита из раствора ионов какого либо знака заряда, либо диссоциацией функциональных групп под действием молекул воды. В последнем случае противоионами, образующими диффузный слой, являются ионы, переходящие в раствор в процессе диссоциации.

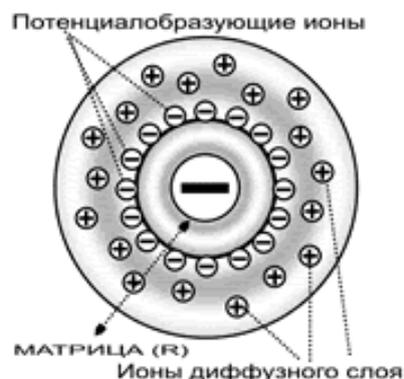


Рис.4.16. Матрица ионита

В технологии водоподготовки для удаления ионов из воды применяют два процесса:

- катионирование - удаление катионов
- анионирование - удаление анионов.

В зависимости от обменного иона процессы и аппараты получают названия:

- Н-катионирование, Н-катионитный фильтр;
- ОН-анионирование, ОН-анионитный фильтр;
- Na-катионирование, Na-катионитный фильтр

Классификация методов ионного обмена приведена на рис.4.17. При умягчении воды обычно применяют два ионообменных метода: натрий (Na) – и водород (H) – катионитовый.



Рис.4.17. Виды ионного обмена

Умягчение воды методом катионного обмена осуществляется путём пропуска жёсткой воды через слой загруженного в фильтр твёрдого, трудно растворимого материала, способного к обмену катионов в растворе и носящего название катионита. При этом находящиеся в воде  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и другие катионы поглощаются катионитом, а вместо них в раствор переходят  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , ранее содержащиеся в катионите. В результате фильтрования воды через катионит вода практически полностью освобождается от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и становится мягкой.

## Na-катионирование

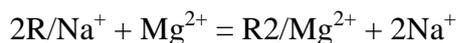
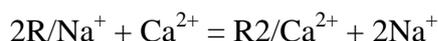
Na-катионирование применяется для умягчения воды и имеет самостоятельное значение при подготовке воды с малой щелочностью для котлов низкого давления и подпитке воды теплосетей. Умягчение воды методом Na – катионирования осуществляется путем пропуска жесткой воды через слой загруженного в фильтр специального материала (катионита): сульфоугля, искусственных смол, способных к обмену катионов, и др.



Рис.4.18. Сульфоуголь

Сульфоуголь – это каменный уголь, обработанный крепкой серной кислотой (рис.4.18). Насыпная плотность воздушно-сухого сульфоугля  $0,55 \text{ т/м}^3$ , размер зерен  $0,3 - 1,2 \text{ мм}$ , динамическая обменная емкость  $280 - 360 \text{ г-экв/м}^3$ . Сульфоуголь практически нерастворим в воде. Засыпанный в фильтр катионит сначала насыщают ионом натрия. Это достигается промыванием материала раствором поваренной соли. Затем через фильтр пропускают умягченную воду.

При Na-катионировании воду пропускают через слой катионита, находящегося в исходном состоянии в Na-форме. При этом процессе происходит удаление из воды  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в обмен на эквивалентное количество ионов  $\text{Na}^+$  согласно следующим реакциям:

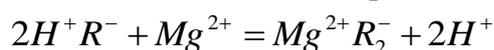
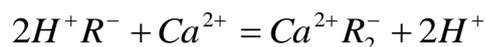


где R обозначает комплекс матрицы и функциональной группы без обменного иона (его принято считать одновалентным).

Из приведённых реакций видно, что анионный состав воды при Na-катионировании остается постоянным, поэтому и суммарная концентрация катионов, участвующих в этом процессе, также остается постоянной. Однако массовая концентрация катионов в растворе несколько возрастает, поскольку эквивалентная масса иона натрия выше эквивалентных масс ионов кальция и магния. Таким образом, солесодержание Na-катионированной воды несколько выше солесодержания исходной. Поскольку при Na-катионировании не происходит изменения анионного состава примесей воды, щелочность её не изменяется. Остаточная жесткость фильтра определяется условиями регенерации катионита и в лучшем случае составляет не более  $5 \text{ мкг/экв-кг}$ .

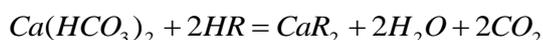
## H-катионирование

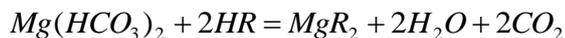
Обработка воды методом H-катионирования заключается в фильтрации через слой катионита содержащего в качестве обменных ионов катионита водорода.



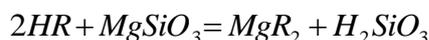
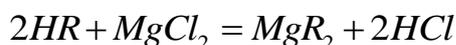
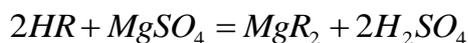
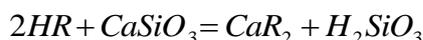
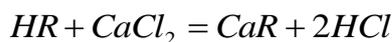
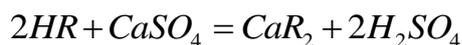
Изменение солевого раствора воды в процессе H-катионирования может быть изображено следующими уравнениями:

- соли карбонатной жёсткости:

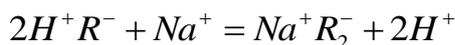




- соли не карбонатной жёсткости:

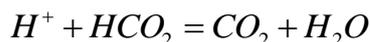


В процессе Н-катионирования происходит также обмен катионов водорода на катионы натрия, присутствующие в умягчённой воде.



В процессе Н-катионирования воды происходит изменение солесодержания воды, и таким образом, происходит истощение Н-катионита, теряющего способность умягчать воду.

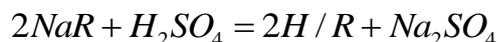
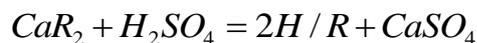
Н- катионовая вода – кислая. Н- катионовую воду сочетают с Na- катионовой водой, кислотность нейтрализуется и уменьшается щёлочность обрабатываемой воды до необходимой величины:



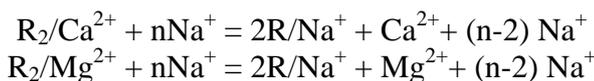
### **Регенерация ионитов**

Регенерация - это насыщение катионита ионами, при пропускании через фильтр разбавленного раствора серной кислоты. Реагенты, используемые для регенерации ионообменных фильтров, представлены на рис.4.19.

Регенерацию истощённого Н-катионита обычно осуществляют 1,3-1,8% раствором  $H_2SO_4$ . При большей концентрации  $H_2SO_4$  может произойти отрастание зёрен Н-катионита отложениями сульфата  $Ca^{2+}$  ( $CaSO_4$ ) из-за малой его растворимости (т.е. может произойти «загипсование» угля). В этом случае катионит теряет ионообменную способность. Реакции регенерации Н-катионитовых фильтров:



Регенерация истощенного катионита производится пропуском через него раствора поваренной соли. Реакции регенерации катионита раствором NaCl можно записать в следующей форме:



где n - избыток NaCl против его стехиометрического количества.



Рис.4.19. Регенерация ионитов.

Так для регенерации используют технические реагенты, содержащие посторонние примеси (в нашем случае  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ), то хорошо регенерировать фильтр не удастся. Кроме того, качество регенерации существенно зависит от появления, так называемого противоионного эффекта. При ограниченном расходе соли на регенерацию лучше будут восстановлены участки слоя катионита, встречающиеся со свежим раствором. По мере прохождения раствора вглубь слоя условия регенерации будут ухудшаться вследствие повышения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в регенерационном растворе и его обеднения по ионам  $\text{Na}^+$ . Это явление носит название противоионного эффекта. Такой эффект возникает и в процессе умягчения исходной воды. Если регенерационный раствор и вода проходят слой катионита в одном направлении, то говорят о прямоточной регенерации.

#### 4.3.4. Дегазация

Дегазация - процесс удаления из воды растворенных в ней газов (углекислый газ, кислород, сероводород, хлор, реже метан), обуславливающих или усиливающих коррозионные свойства воды, придающие ей неприятный запах. Выбор метода дегазации определяется в основном видом и содержанием удаляемого газа в исходной воде.

В практике водоподготовки известны следующие методы дегазации воды, в основу классификации которых положен принцип воздействия на обрабатываемую воду:

##### *физический*

- изменение температуры воды или парциального давления удаляемого газа;
- отдувка или аэрация

##### *химический*

- связывание растворенных газов путем добавления реагентов;
- удаление кислорода с помощью гидразина

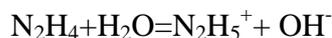
Гидразин применяется только как средство удаления кислорода остающегося после основного дегазационного устройства

- биохимический - использование окислительной способности микроорганизмов;
- сорбционно-обменный - извлечение удаленных газов путем фильтрования через сорбционно-обменные материалы

Термическая деаэрация универсальна по отношению к отдельным газам, присутствующим в воде. Она обеспечивается в условиях парообразования воды или водяного пара.

Гидразин-гидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$  – бесцветная жидкость, легко поглощает воду, углекислый газ и кислород из воздуха. Гидразин-гидрат хорошо растворим в воде и спирте, обладает сильными восстановительными свойствами, токсичен.

Реакции между гидразином и водой протекают с образованием иона гидразония  $N_2H_5^+$

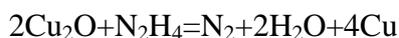
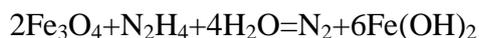


Растворы гидразина в воде обладают основными свойствами. При повышенных температурах гидразин разлагается с образованием аммиака и азота.

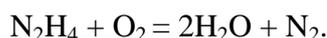


С повышением температуры увеличивается интенсивность реакции разложения гидразина. С повышением pH термическое разложение гидразина замедляется.

Гидразин вводят в конденсат, что позволяет снижать коррозию сталей, но не влияет на концентрацию кислорода. При вводе гидразина в конденсатно-питательный тракт происходят реакции:



При введении его в воду происходит связывание кислорода и выделение инертного азота:



Применяются химические и физические методы дегазаций воды.

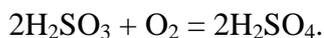
Сущность **химических методов** заключается в использовании определенных реагентов, которые связывают растворенные в воде газы. Например, обескислороживание воды может быть достигнуто путем введения в нее сульфита натрия, сернистого газа или гидразина. Сульфит натрия при введении его в воду окисляется растворенным в воде кислородом до сульфата натрия:



В случае применения сернистого газа образуется сернистая кислота:

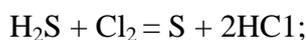


Затем сернистая кислота кислородом, растворенным в воде, окисляется до серной кислоты:



Химическим реагентом, при помощи которого удается достичь практически полного обескислороживания воды, является гидразин. Последний химический способ обескислороживания воды является наиболее совершенным, но вместе с тем и наиболее дорогим ввиду высокой стоимости гидразина. Поэтому этот способ применяют в основном для окончательного удаления кислорода из воды после физических методов ее обескислороживания.

Примером химического метода удаления из воды сероводорода может служить обработка воды хлором:



Эти реакции (так же как промежуточные реакции образования тиосульфатов и сульфитов) протекают параллельно в определенных соотношениях, зависящих в первую очередь от дозы хлора и рН воды. Химическим методам газоудаления свойственны следующие недостатки:

а) необходимость применения реагентов, усложняющих и удорожающих процесс обработки воды;

б) возможность ухудшения качества воды при нарушении дозировки реагентов. Вследствие этого химические методы газоудаления применяются значительно реже физических.

**Физические методы** удаления из воды растворенных газов могут осуществляться двумя способами:

1) вода, содержащая удаляемый газ, приводится в соприкосновение с воздухом, если парциальное давление удаляемого газа в воздухе близко к нулю;

2) создаются условия, при которых растворимость газа в воде становится близкой к нулю.

При помощи первого способа, т. е. при помощи аэрации воды, обычно удаляются свободная углекислота и сероводород, поскольку парциальное давление этих газов в атмосферном воздухе близко к нулю.

Ко второму способу обычно приходится прибегать при обескислороживании воды, так как при значительном парциальном давлении кислорода в атмосферном воздухе аэрацией воды кислород из нее удалить нельзя. Для удаления из воды кислорода ее доводят до кипения, при котором растворимость всех газов в воде падает до нуля. Вода доводится до кипения либо ее нагреванием (термические деаэраторы), либо путем понижения давления до такого значения, при котором вода кипит при данной ее температуре (вакуумные дегазаторы)

Деаэрационная колонна состоит из корпуса, кольцевого приемного короба, смесительного устройства, верхнего и нижнего блоков, коллекторов подвода греющего пара и горячих потоков дренажей.

Корпус представляет собой стальной цилиндр (рис.4.20.) сварной конструкции с внутренним диаметром 2408 мм, изготовленный из листовой стали толщиной 12 мм, к которому приварена сферическая крышка. Корпус колонки приварен к деаэрационному баку (14). В верхней части корпуса расположен кольцевой приемный короб (2) для приема холодных потоков конденсата. Внутренняя обечайка короба в нижней части имеет прямоугольные окна, через которые конденсат поступает в смесительное устройство. Смесительное устройство (3) предназначено для смешения холодных потоков конденсата, равномерного распределения их по периметру колонки и представляет собой короб, образованный

внутренней обечайкой приемного короба и обечайкой смесительного устройства, в верхней части, которой имеются прямоугольные вырезы расположенные по всему периметру. Верхний блок состоит из внутренней и наружных обечайек и перфорированного днища (4) (дырчатый щит), приваренного снизу. Для обеспечения жесткости конструкции и равномерного распределения конденсата по всей поверхности дырчатого щита между обечайками приварены шесть перегородок с тремя полу отверстиями в нижней части каждой перегородки. В центральной части верхнего блока имеется съемный люк, который крепится болтами к кольцевому выступу дырчатого щита. Верхний блок прикреплен к корпусу колонны шестью косынками расположенными таким образом, что имеется возможность для свободного прохода пара по периферии.

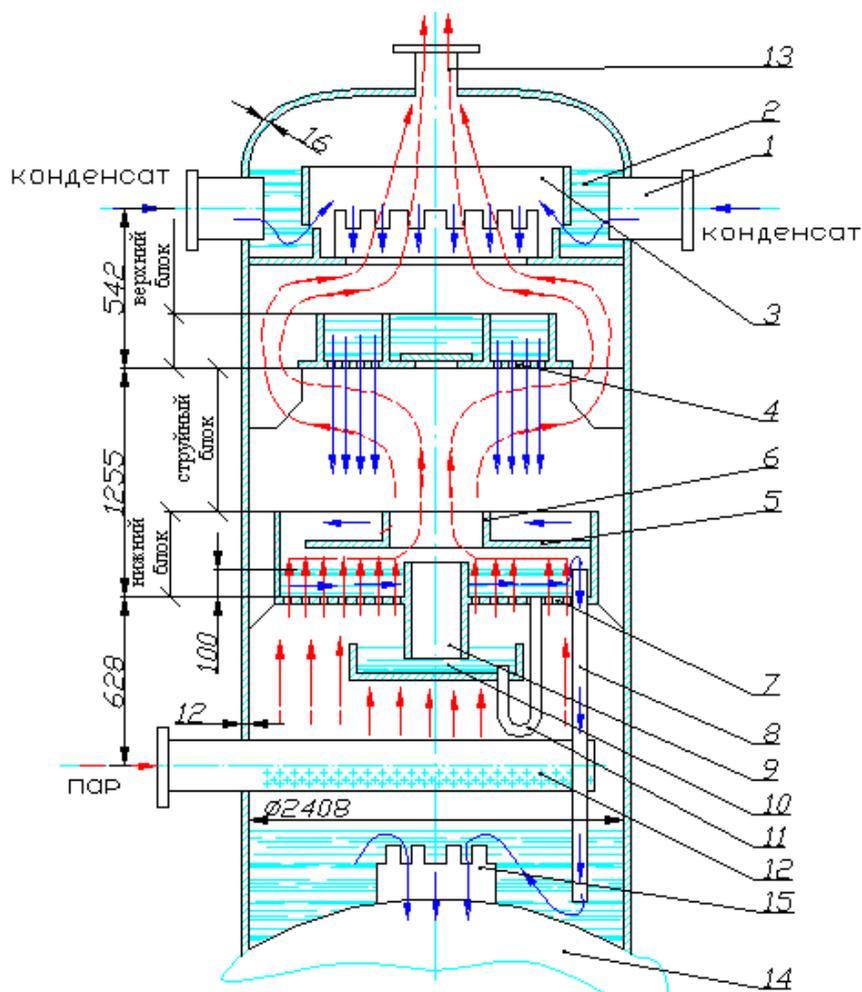


Рис. 4.20. Схема деаэрационной колонны

Нижний блок состоит из переливного листа (5) и барботажного устройства. С одной стороны переливной лист имеет вырез для слива воды в барботажное устройство, а в центре горловину (6) для прохода пара. В колонне переливной лист закреплен с помощью удерживающего каркаса.

Барботажное устройство состоит из перфорированного листа (7), четырех сливных труб (8), приваренных со стороны противоположной сегментному вырезу переливного листа, выступающего над ним на 100 мм паро-перепускного патрубка (9), поддона (10) и двух водо-перепускных труб (11), соединяющих барботажный лист и поддон. Нижний конец паро-перепускного патрубка опущен в поддон и, при заполнении водой последнего, образуется гидрозатвор. Заполнение гидрозатвора обеспечивается автоматически, при изменении расхода, подачей воды через водо-перепускные трубки с барботажного листа в поддон.

Под нижним блоком расположены коллектор подвода греющего пара (13) и коллекторы горячих потоков дренажей.

Коллектор греющего пара представляет собой перфорированную трубу  $\text{Ø}325 \times 10$  мм. Отверстия расположены семью рядами на нижней части коллектора, что обеспечивает равномерное распределение пара по всему пространству колонки. Коллекторы подвода дренажей представляют собой перфорированные трубы  $\text{Ø}108 \times 6$  мм, вводы которых в колону выполнены на одном уровне с коллектором греющего пара.

Холодные потоки конденсата через штуцера ввода (1) поступают в кольцевой приемный короб (2) и далее через прямоугольные окна на внутренней обечайке в смесительное устройство (3).

Из смесительного устройства при достижении определенного уровня, конденсат равномерным потоком по всему периметру поступает на перфорированное днище (4) верхнего блока.

Из верхнего блока конденсат, пройдя через отверстия перфорированного днища, дробится на тонкие струи. Проходя через струйный отсек, конденсат нагревается до температуры близкой к температуре насыщения и попадает на нижний блок. Сначала на переливной лист (5), затем через сегментный вырез переливного листа поступает на перфорированный лист (7) барботажного устройства. По барботажному листу вода движется слева направо и обрабатывается паром, проходящим через отверстия щита. Происходит нагрев до температуры насыщения и окончательное удаление растворенных газов. В конце барботажного листа вода через четыре сливные трубки (8), верхние концы которых, для обеспечения постоянного слоя воды, выступают на 100 мм над листом, поступает в нижнюю часть колонны и далее через сливную горловину (15) сливаются в деаэрационный бак (14).

Сливная горловина обеспечивает постоянный уровень воды в нижней части колонны перед поступлением ее в деаэрационный бак. Слив воды из сливных трубок происходит под этот уровень, что препятствует прохождению пара через сливные трубы в обход барботажного устройства.

Греющий пар из перфорированного коллектора (12) подается под барботажный лист. Степень перфорации листа выбрана такой, что при минимальной нагрузке под листом создается устойчивая паровая подушка, исключая провал воды через отверстия листа. На барботажном листе происходит интенсивная паровая обработка слоя воды, движущейся в сторону сливных труб, и глубокая, стабильная дегазация.

Не сконденсировавшийся пар и выделившиеся из воды газы поднимаются вверх и через горловину (6) переливного листа поступают в струйный отсек.

С увеличением производительности и расхода пара давление в паровой подушке возрастает, и пар в обход барботажного листа через паро-перепускной патрубок (9) гидрозатвора поступает в струйный отсек. В струйном отсеке пар, двигаясь вверх, пересекает и омывает падающие вниз с перфорированного днища струи воды. При этом происходит перемешивание воды с паром, подогрев ее до температуры, близкой к температуре насыщения при данном давлении в колонки и предварительная дегазация воды. Конденсат греющего пара присоединяется к струям воды. Несконденсированный греющий пар и выделившийся из воды газ по периферии, через кольцевой зазор между корпусом и верхним блоком, проходят в верхнюю часть колонки, обеспечивая ее вентиляцию и подогрев встречных потоков воды, поступающих из смесительного устройства (3), и далее через штуцер выпара отводятся из колонки.

### 4.3.5. Технологическая схема подготовки промышленной воды

Технологическая схема подготовки промышленной воды представлена на рис. 4.21.

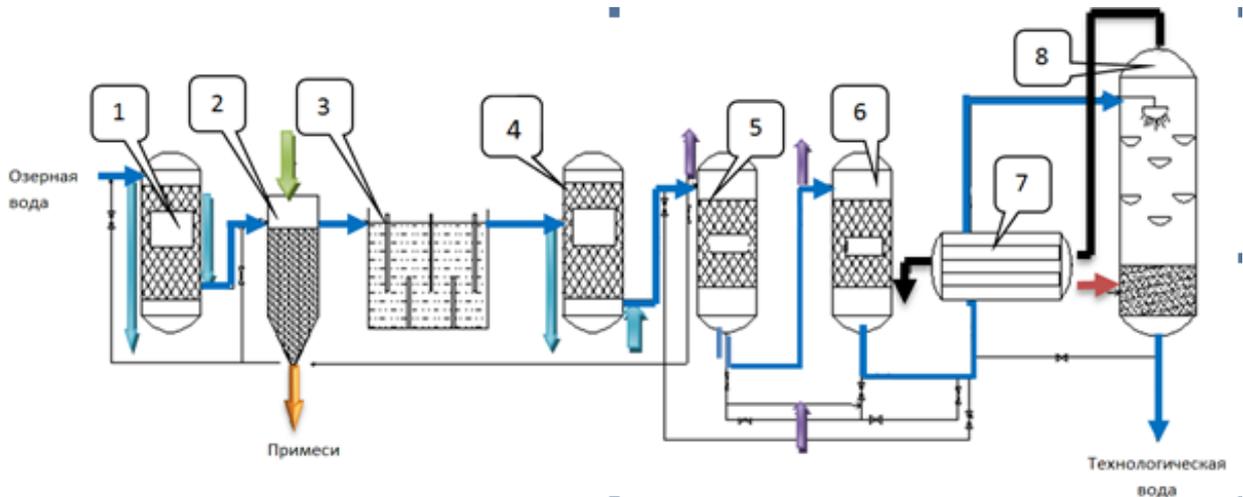
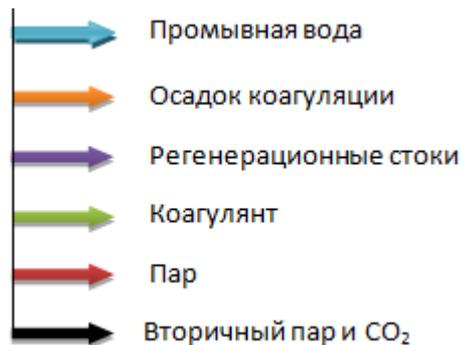


Рис.4.21. Технологическая схема подготовки промышленной воды: 1 - механический фильтр, 2- осветлитель, 3- осадительная камера, 4, 5- катионитовый фильтр, 6- анионитовый фильтр, 7- теплообменник, 8 дегазатор.

Потоки:



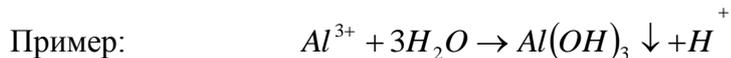
Озерная (речная) вода насосами с водозабора поступает на первый этап водоподготовки - механическую очистку. Проходя через механический фильтр, который засыпан песком, гравием или антрацитом, вода очищается от грубодисперсных примесей.

Когда потеря напора воды в механическом фильтре достигает максимально допустимого значения или когда снижается прозрачность выходящей из фильтра воды, фильтрование прекращают и приступают к удалению задержанных фильтрующим материалом примесей.

Для этого служит операция промывки фильтра, которую осуществляют водой, пропуская её снизу вверх. На промывку однослойных механических фильтров обычно затрачивают 5-6 минут.

Далее вода поступает в осветлитель для коагуляции. В осветлитель подается раствор коагулянта  $AlCl_3$ ;  $Al_2(SO_4)_3$ ;  $FeCl_3$ ;  $Fe_2(SO_4)_3$ .

При коагуляции происходит образование и осаждение в жидкой фазе гидроксида железа или алюминия с адсорбционными на них коллоидами загрязнений и осажёнными гидроксидами тяжёлых металлов.

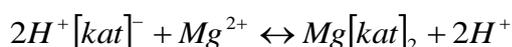
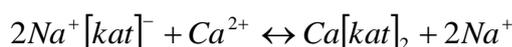


Из осветлителя вода направляется в отстойник, где происходит осаждение не осевших после процесса коагуляции частиц. С этой целью вода заполняет механические фильтры, на которых происходит удаление частиц оставшихся после коагуляции.

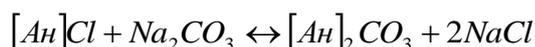
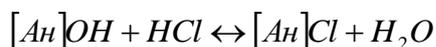
Осветленная вода подается на ионообменную очистку для удаления солей постоянной жесткости. Вода через ряд последовательно соединенных ионообменных фильтров, заполненных ионообменной смолой. Происходит замещение катионов  $Ca^{2+}, Mg^{2+}$ , содержащихся в воде на катионы ионитов  $Na^+, H^+$ .

Пример:

Катионитовая очистка:



Анионитовая очистка:



Условия проведения ионообменной очистки:

- $T=30^{\circ}C$ , при температуре  $<10^{\circ}C$  скорость ионообменной очистки будет очень мала, если  $>T=54^{\circ}C$ , будет происходить деструкция смолы;
- $pH=6,5-8,5$ , при  $pH=4$  снизится скорость диффузии, при  $pH > 9$  снизится скорость ионообменной очистки за счёт проскока катионов солей.

Момент, при котором фильтр должен пройти регенерацию, устанавливают аналитически, сигналом к началу регенерации может являться повышение жесткости, либо снижение напора. Для регенерации ионитов используют растворы, содержащие активные ионы ( $Na, H, OH, Cl$ )

Пример регенерации:

- $Ca[kat]_2 + 2NaCl \leftrightarrow 2Na[kat] + CaCl_2$ , для восстановления  $Na(kat)$  фильтра.
- $Fe[kat]_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2H[kat] + FeSO_4$ , для восстановления  $H(kat)$  фильтра.
- $[An]Cl + NaOH \leftrightarrow [An]OH + NaCl$   
 $[An]_2CO_3 + 2NaCl \leftrightarrow 2[An]Cl + Na_2CO_3$ , для восстановления  $(An)OH, (An)Cl$  фильтров.

Время регенерации рассчитывают в зависимости от: объема ионита; его поглотительной способности; концентрации примесей в воде; общей жесткости.

Для регенерации раствором щёлочи или кислоты, её подают на фильтр. После чего фильтр устанавливают в режим промывки для удаления побочных продуктов, образовавшихся на

поверхности ионита и удаления остаточного количества регенерационного раствора. Далее вода поступает в межтрубное пространство теплообменника, где нагревается газами, идущими после процесса дегазации.

Горячая вода поступает в верхнюю часть дегазатора, где распыляется форсункой и, стекая по тарелкам, подогревается потоком пара идущего снизу вверх. При нагреве до  $90^{\circ}\text{C}$  из воды удаляются газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), которые потом поступают в теплообменник, стоящий перед дегазатором.

При неудовлетворительных анализах воды после механических фильтров, ионообменных фильтров, дегазатора воду можно отправить на повторную очистку.

#### 4.3.6. Обеззараживание

Обеззараживание – это удаление из воды бактерий, спор, микробов вирусов (инактивация). Для удаления бактерий в воду вводят дезинфицирующее вещество. Чем больше дезинфицирующего вещества введено, тем эффективнее его воздействие на бактерии. Доза дезинфицирующего вещества (минимальное количество дезинфицирующего вещества в миллиграммах, необходимое для инактивации одного литра обрабатываемой воды) варьируется в зависимости от содержания в воде органических веществ, от температуры воды и от величины активной реакции воды с дезинфицирующим веществом – рН.

Подробная информация о способах обеззараживания представлена в учебном объекте «[Технологическая схема подготовки питьевой воды](#)».

На рис. 21 приведен график зависимости количества бактерий, содержащихся в воде, от величины дозы воздействующего дезинфицирующего вещества (в нашем случае хлора  $\text{D}_{\text{Cl}}$  и озона  $\text{D}_{\text{O}_3}$ ).

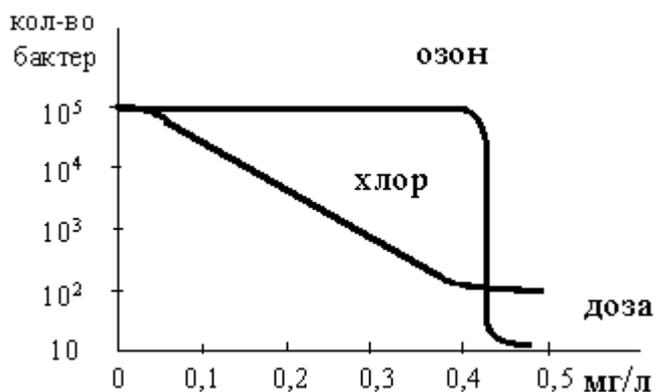


Рис. 4.22. График зависимости количества бактерий, содержащихся в воде, от величины дозы воздействующего дезинфицирующего вещества

Из графика видно, что при использовании хлора, чем больше его дозировка в обрабатываемую воду, тем меньше количество бактерий выживает. Для озона обнаруживается резкое бактерицидное действие при достижении критической дозы озона равной  $0,4\div 0,5$  мг озона в газе на литр обрабатываемой воды. Причем, происходит полная инактивация воды.

Механизм воздействия окислителя состоит в разрушении бактерий путем инактивации бактериальных протеинов, то есть диффузией через мембрану клетки в цитоплазму с поражением жизненных центров.

Исследования механизма озонирования бактерий показали, что действие его происходит быстро при условии поддержания нужной концентрации растворенного озона в воде в течение определенного времени. Если озон эффективно воздействует на бактерии, то хлор производит только выборочное отравление жизненных центров бактерий, причем довольно медленно из-за необходимости длительного времени для диффузии в цитоплазме.

Кроме большой способности уничтожения бактерий, озон обладает высокой эффективностью в уничтожении спор, цист (плотные оболочки, образующиеся вокруг одноклеточных организмов, например, жгутиковых и корненожек, при их размножении, а также в неблагоприятных для них условиях) и многих других патогенных микробов.

#### 4.3.7. Примеры расчета жесткости воды

Жесткость воды отражает содержание в ней ионов кальция и магния.

Жесткость, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, называется временной, или карбонатной ( $J_{вр}$ ).

Жесткость, обусловленная хлоридами и сульфатами этих металлов, называется постоянной ( $J_n$ ).

Суммарная жесткость воды носит название общей жесткости. Жесткость воды (степень жесткости принято выражать в миллимолях ионов  $Ca^{2+}$  или  $Mg^{2+}$  (или обоих ионов) в 1 дм<sup>3</sup> или 1 кг воды – ммоль/дм<sup>3</sup> или ммоль/кг. В технической литературе встречается единица измерения степени жесткости воды – мг экв/дм<sup>3</sup> или мг-экв/кг. Зная, что молярные массы эквивалентов ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  соответственно равны 20,04 и 12,16 мг/дм<sup>3</sup>, можно рассчитать общую жесткость воды (в ммоль/дм<sup>3</sup>). Одному миллиграмм-эквиваленту в литре (мг-экв/л) соответствует содержание в воде 20,04 мг/л  $Ca^{2+}$  или 12,16 мг/л  $Mg^{2+}$ , т. е. жесткость в мг-экв/л (Ж) может быть рассчитана по формуле:

$$J_{общ} = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16} \quad (4.1)$$

где ( $Ca^{2+}$ ) и ( $Mg^{2+}$ ) — концентрация в мг/л ионов кальция и магния соответственно.

Часто в расчетах жесткости используют формулу:

$$Ж = \frac{m_{соли}}{M(1/z, соли) \cdot V_{H_2O}} \cdot 1000 \quad (4.2)$$

**Пример 1.** В 2 л воды растворено 50,1 мг ионов кальция и 60,8 мг ионов магния. Определите жесткость воды в мг-экв/л и в немецких градусах.

**Решение:** Рассчитаем массовую концентрацию в мг/л ионов кальция и магния:

$$\begin{aligned} x(Ca^{2+}) &= \frac{m(Ca^{2+})}{V}; & x(Ca^{2+}) &= \frac{50,1 \text{ мг}}{2 \text{ л}} = 25,05 \text{ мг/л} \\ x(Mg^{2+}) &= \frac{m(Mg^{2+})}{V}; & x(Mg^{2+}) &= \frac{60,8 \text{ мг}}{2 \text{ л}} = 30,4 \text{ мг/л} \end{aligned}$$

Используя формулу (4.1.), рассчитываем жесткость воды в мг-экв/л

$$Ж = \frac{x(Ca^{2+})}{20,04} + \frac{x(Mg^{2+})}{12,16};$$

$$Ж = \frac{25,05}{20,04} + \frac{30,04}{12,16} = 1,25 + 2,5 = 3,75 \text{ мг-экв/л}$$

**Пример 2.** Вычислите временную жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

**Решение:** Временная жесткость воды обусловлена наличием соли гидрокарбоната кальция и вычисляется:

$$Ж_{\text{вп}} = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M(1/2, \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000$$

Молярная масса эквивалента  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  равна:

$$M(1/2, \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{2} = \frac{162}{2} = 81 \text{ г/моль}$$

следовательно, жесткость воды:

$$Ж_{\text{вп}} = \frac{202,5}{81 \cdot 500} \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль/дм}^3$$

**Пример 3.** Сколько граммов  $\text{CaSO}_4$  содержится в 1 м<sup>3</sup> воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль/дм<sup>3</sup>?

**Решение:** Молярная масса  $\text{CaSO}_4$  равна 136 г/моль; молярная масса эквивалента равна:

$$M(1/2, \text{CaSO}_4) = \frac{M(\text{CaSO}_4)}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ г/моль}$$

Из формулы (2) находим, сколько граммов сульфата кальция содержится в 1 м<sup>3</sup> (1 м<sup>3</sup> = 1000 дм<sup>3</sup>) воды:

$$m(\text{CaSO}_4) = \frac{Ж \cdot M(1/2, \text{CaSO}_4) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} = \frac{4 \cdot 68 \cdot 1000}{1000} = 272 \text{ г}$$

**Пример 4.** Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 ммоль/дм<sup>3</sup>?

**Решение:** Находим количество моль эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды из формулы (4.1.):

$$v(1/z, \text{солей}) = \frac{Ж \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} = \frac{5 \cdot 500}{1000} = 2,5 \text{ моль}$$

Один из методов устранения жесткости воды – введение соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Согласно закону эквивалентов

$$v(1/z, \text{соли}) = v(1/2, \text{Na}_2\text{CO}_3),$$

отсюда находим массу соды для устранения жесткости воды:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(1/z, \text{солей}) \cdot M(1/2, \text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,5 \cdot 53 = 132,5 \text{ г}$$

$$(M(1/2, Na_2CO_3) = \frac{M(Na_2CO_3)}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль})$$

**Пример 5.** Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см<sup>3</sup> этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 см<sup>3</sup> 0,08 н. раствора HCl.

**Решение:** Карбонатную (временную) жесткость рассчитывают умножением объема кислоты (V, мл), пошедшего на титрование на концентрацию кислоты:

$$Ж_{\text{вп}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C(\text{HCl})}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 = \frac{6,25 \cdot 0,08}{100} \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль/дм}^3.$$

#### 4.3.8. Вопросы для самоконтроля по теме «Водоподготовка»

➤ Закончить реакции

1.  $Mg SO_4 + Ca(OH)_2 =$
2.  $CaCl_2 + Na_2CO_3 =$
3.  $FeSO_4 + H[Кат] =$
4.  $HCl + [АН]OH =$

➤ Составьте блок-схему подготовки питьевой воды

➤ Рассчитать жесткость воды, если содержание в ней ионов кальция составило -100мг/л, ионов магния 60мг/л

➤ Дайте сравнительную характеристику трем методам обеззараживания

➤ Какую массу Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль/дм<sup>3</sup>?

Ответ: 136,6 г.

➤ Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чему равна жесткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбоната магния?

Ответ: 2 ммоль/дм<sup>3</sup>.

➤ Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см<sup>3</sup> воды, требуется 15 см<sup>3</sup> 0,08 н. раствора HCl.

Ответ: 6 ммоль/дм<sup>3</sup>.

➤ В 1л воды содержится ионов магния 36,47 мг и ионов кальция 50,1 мг. Чему равна жесткость этой воды?

Ответ: 5,5 ммоль/дм<sup>3</sup>.

➤ Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 ммоль/дм<sup>3</sup>?

Ответ: 63,6 г.

➤ Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль/дм<sup>3</sup>. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

Ответ: 126,3 г.

➤ Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.

Ответ: 3,2 ммоль/дм<sup>3</sup>.

➤ В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

Ответ: 0,83 ммоль/дм<sup>3</sup>.

- В  $1\text{ м}^3$  воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды.  
 Ответ:  $2,33\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость  $3,5\text{ ммоль/дм}^3$ .  
 Какая масса гидрокарбоната магния содержится в  $200\text{ дм}^3$  этой воды?  
 Ответ: 51,1 г.
- К  $1\text{ м}^3$  жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. Насколько понизилась жесткость?  
 Ответ: на  $2\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?  
 Ответ:  $8\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Какая масса  $\text{CaSO}_4$  содержится в 200 л воды, если жесткость, обуславливаемая этой солью, равна  $8\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 108,9 г.
- Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость  $9\text{ ммоль/дм}^3$ .  
 Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 л воды?  
 Ответ: 364,5 г.
- Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций. Какую массу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную  $4,43\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 0,406 г.
- Какую массу карбоната натрия надо прибавить к  $0,1\text{ м}^3$  воды, чтобы устранить жесткость, равную  $4\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 21,2 г.
- К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. Насколько понизилась карбонатная жесткость?  
 Ответ: на  $3,5\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 1 л ее воды содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция?  
 Ответ:  $6,5\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную  $5,5\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 56,06 г.
- Сколько граммов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную  $2,86\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 106 г.
- Чему равна временная жесткость воды, в 1л которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?  
 Ответ:  $2\text{ ммоль/дм}^3$ .
- Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна  $1,785\text{ ммоль/дм}^3$ .  
 Определить массу гидрокарбоната в 1л воды.  
 Ответ: 144,7 мг.
- Сколько карбоната натрия надо добавить к 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную  $4,60\text{ ммоль/дм}^3$ ?  
 Ответ: 1,22 г.

## 4.4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

### 4.4.1. Характеристика и классификация и сточных вод

**Сточные воды** - это воды, использованные на бытовые, производственные или другие нужды и загрязненные различными примесями, изменившими их первоначальный химический состав и физические свойства, а также воды, стекающие с территории населенных пунктов и промышленных предприятий в результате выпадения атмосферных осадков или поливки улиц.

Количество и состав сточных вод, поступающих в водоемы, крайне разнообразны и зависят от их происхождения. В зависимости от происхождения вида и состава сточные воды подразделяются на три основные категории:

- бытовые
- производственные
- Бытовые сточные воды

**Бытовые и производственные сточные воды** резко отличаются друг от друга происхождением, биологической активностью, гигиеническим значением и методами очистки. Бытовые сточные воды образуются в результате практической деятельности и жизнедеятельности людей. Бытовые сточные воды образуются и стекают в городскую канализацию (рис.4.23.) из :

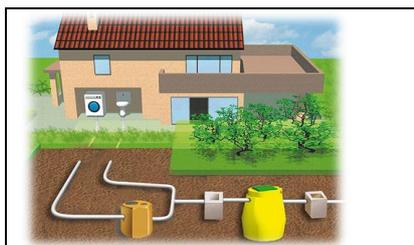


Рис.4.23.Бытовые сточные воды

- сан.узлов жилых помещений,
- душевых,
- кухонь,
- бань,
- прачечных,
- столовых,
- больниц.

Примерный состав минеральных и органических загрязняющих веществ бытовых сточных вод приведен на рис.4.24.

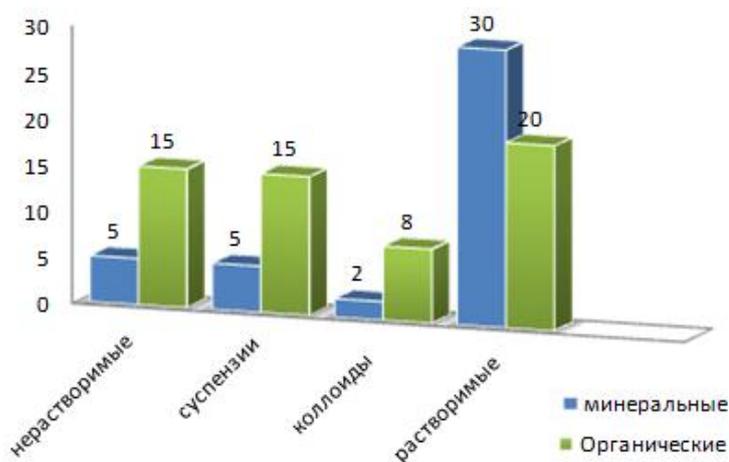


Рисунок 4.24. Диаграмма состава минеральных загрязнений сточных вод

Минеральные и органические загрязнения в бытовых сточных водах содержатся в разной степени в виде нерастворенного вещества, суспензий, коллоидных частиц и растворимых веществ. Как видно из приведенного на рис.4.24. состава большая доля принадлежит растворенным примесям.

**Производственные воды.** Производственные воды образуются в результате технологических процессов на производстве, сопровождающихся удалением отходов, потерей сырья и реагентов или готовой продукции.

К производственным сточным водам можно отнести воды, использованные в технологических процессах, не отвечающие более требованиям, предъявляемым к их качеству; к этой категории относят также воды, откачиваемые на поверхность земли при добыче полезных ископаемых. Состав этих вод зависит от характера производственного процесса и отличается большим многообразием. В зависимости от состава примесей и специфичности их действия на водные объекты сточные воды могут быть разделены на следующие группы:

**1. Воды, содержащие неорганические примеси со специфичными токсичными свойствами:**

- стоки металлургии;
- гальванических цехов;
- предприятий машиностроительной, рудо- и угледобывающей промышленности;
- заводов по производству кислот, строительных изделий и материалов, минеральных удобрений и другие.

Они могут вызвать изменение рН воды водоёмов. Соли тяжёлых металлов являются токсичными по отношению к водным организмам.

**2. Воды, в которых неорганические примеси не обладают токсичным действием.** К этой группе относятся сточные воды рудообогатительных фабрик, цементных заводов и других. Примеси такого типа находятся во взвешенном состоянии. Для водоёма особой опасности эти воды не представляют.

**3. Воды, содержащие нетоксичные органические вещества.** Сюда входят сточные воды в основном предприятий пищевой промышленности:

- Мясной;
- Рыбной;
- Молочной;
- целлюлозно-бумажной;
- микробиологической;
- химической промышленности;
- заводы по производству каучука, пластмасс.

При попадании их в водоем возрастает окисляемость, БПК (биологическое потребление кислорода), снижается концентрация растворённого кислорода.

**1. Воды, содержащие органические вещества со специфическими токсичными свойствами.** К этой группе относятся сточные воды нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, текстильной, легкой, фармацевтической промышленности;

заводов по производству сахара, консервов, продуктов органического синтеза и другие).

Кроме вышеуказанных групп загрязненных производственных сточных вод имеет место *сброс нагретых вод в водоем*, что является причиной, так называемых тепловых загрязнений. Производственные сточные воды могут различаться по концентрации загрязняющих веществ, по степени агрессивности и т. д.

Состав производственных сточных вод колеблется в значительных пределах, что вызывает необходимость тщательного обоснования выбора надежного и эффективного метода очистки в каждом конкретном случае. Получение расчетных параметров и технологических регламентов обработки сточных вод и осадка требуют весьма продолжительных научных исследований, как в лабораторных, так и полупромышленных условиях.

#### 4.4.2. Виды загрязнений сточных вод

Количество загрязнений в бытовых сточных водах, приходящееся на одного человека, определяется в основном физиологическими показателями и приведено в таблице 4.12.

Таблица 4.12. Показатели загрязнений бытовых сточных вод.

Показатели	Количество (в граммах на 1 человека в сутки)
БПКполн. мг/лО <sub>2</sub>	75
Взвешенные вещества, мг/л	65
Азот аммонийный, мг/л	8
Фосфаты	3,3 (из них 1,6 г - за счет моющих веществ)
ПАВ*, мг/л	2,5
Хлориды , мг/л	9

\*ПАВ – поверхностно-активные вещества.

Таким образом, концентрация загрязнений зависит от величины водоотведения, которая соответствует степени благоустройства жилья.

#### *Виды загрязнений*

*Механическое*, которое заключается в засорении среды агентами, оказывающими лишь механическое воздействие без физико-химических последствий.

*Химическое* - изменение естественных химических свойств среды, в результате которого повышается среднесуточное колебание количества каких-либо веществ для рассматриваемого периода времени, или проникновение в среду веществ, нормально отсутствующих в ней или в концентрациях, превышающих норму. Химическое загрязнение представляет собой изменение естественных химических свойств воды за счет увеличения содержания в ней вредных примесей как неорганической (минеральные соли, кислоты, щелочи, глинистые частицы), так и органической природы (нефть и нефтепродукты, органические остатки, пестициды). Основными неорганическими (минеральными) загрязнителями пресных и морских вод являются разнообразные химические соединения,

токсичные для обитателей водной среды. Это соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути, хрома, меди, фтора. Большинство из них попадает в воду в результате человеческой деятельности. Тяжелые металлы поглощаются фитопланктоном, а затем передаются по пищевой цепи более высокоорганизованным организмам

**Физическое, тепловое** - представляет собой выпуск в водоемы подогретых вод тепловых и атомных ЭС.

**Микробиологическое** - загрязнение воды болезнетворными микроорганизмами.

**Радиоактивное** - присутствие радиоактивных веществ в поверхностных или подземных водах.

**Дампинг.** Многие страны, имеющие выход к морю, производят морское захоронение различных материалов и веществ, в частности грунта, вынутого при дноуглубительных работах, бурового шлама, отходов промышленности, строительного мусора, твердых отходов, взрывчатых и химических веществ, радиоактивных отходов. Объем захоронений составляет около 10% от всей массы загрязняющих веществ, поступающих в Мировой океан. Основанием для дампинга в море служит возможность морской среды к переработке большого количества органических и неорганических веществ без особого ущерба воды. Однако эта способность не беспредельна. Поэтому дампинг рассматривается как вынужденная мера, временная дань общества несовершенству технологии. В шламах промышленных производств присутствуют разнообразные органические вещества и соединения тяжелых металлов. Во время сброса, при прохождении материала сквозь столб воды, часть загрязняющих веществ переходит в раствор, изменяя качество воды, другая сорбируется частицами взвеси и переходит в донные отложения. Одновременно повышается мутность воды. Наличие органических веществ чисто приводит к быстрому расходованию кислорода в воде и не редко к его полному исчезновению, растворению взвесей, накоплению металлов в растворенной форме, появлению сероводорода. Присутствие большого количества органических веществ создает в грунтах устойчивую восстановительную среду, в которой возникает особый тип иловых вод, содержащих сероводород, аммиак, ионы металлов. Воздействию сбрасываемых материалов в разной степени подвергаются организмы бентоса и др. В случае образования поверхностных пленок, содержащих нефтяные углеводороды и СПАВ, нарушается газообмен на границе воздух - вода. Загрязняющие вещества, поступающие в раствор, могут аккумулироваться в тканях и органах гидробионтов и оказывать токсическое воздействие на них. Сброс материалов дампинга на дно и длительная повышенная мутность придонной воды приводит к гибели от удушья малоподвижные формы бентоса. У выживших рыб, моллюсков и ракообразных сокращается скорость роста за счет ухудшения условий питания и дыхания. Нередко изменяется видовой состав данного сообщества. При организации системы контроля сброса отходов в море, решающее значение имеет определение районов дампинга, определение динамики загрязнения морской воды и донных отложений. Для выявления возможных объемов сброса в море необходимо проводить расчеты всех загрязняющих веществ в составе материального сброса

**Термальное загрязнение** - тепловое загрязнение - происходит вследствие несовершенства технологических процессов, сравнительно невысокого коэффициента полезного действия энергетических агрегатов (по сравнению с естественными энергетическими циклами), при этом огромное количество тепла тратится на подогрев воды, почвы, атмосферы. Особенно высоких значений тепловое загрязнение достигает на отдельных участках гидросферы вследствие охлаждения водой агрегатов ГРЭС, АЭС или других промышленных установок и сбросом горячей воды в водоемы.

Повышение температуры в водоемах приводит:

- к изменениям химических и биологических параметров среды;
- уменьшает содержание в воде кислорода;
- уменьшает доступ солнечного света к водным растениям;
- повышает токсичность загрязнений;
- повышает скорость развития вредных сине-зеленых водорослей.

**Эвтрофикация.** Главным источником биогенных элементов в поверхностных водах все больше становятся удобрения. В эвтрофировании водоемов принимают участие два главных биогенных элемента - азот и фосфор, которые и поступают из удобрений. Также источниками поступления фосфора в водные экосистемы служат:

- атмосферные аэрозоли, выбрасываемые предприятиями теплоэнергетики;
- сжигание твердых бытовых отходов на мусоросжигательных заводах;
- выбросы заводов по производству удобрений.

В целом эвтрофирование водоемов является естественным процессом, но его развитие следует оценивать в рамках времени геологических процессов. Так, если растительные остатки, отходы жизнедеятельности животных и человека возвращаются в исходную почву, то образуется замкнутый круговорот биогенных веществ. Однако за последние 10 - 20 лет произошло резкое увеличение использования биогенных компонентов, что в конечном счете привело к нарушению имеющегося круговорота и возникновению процессов антропогенного эвтрофирования с весьма уменьшенным временным масштабом - до нескольких десятилетий и значительно меньше. Данный процесс затронул многие крупнейшие пресноводные озера Европы (Ладожское, Женевское, Балатон и др.), США (Великие Американские озера), Канады, Японии и т. д.

По данным Б. Хендерсона-Селлерса и Х. Маркленда (1990), основными критериями для характеристики процесса эвтрофикации водоемов являются:

- уменьшение концентрации растворенного кислорода в водной толще;
- увеличение концентрации биогенных веществ;
- увеличение содержания взвешенных частиц, особенно органического происхождения;
- последовательная смена популяций водорослей с преобладанием синезеленых и зеленых водорослей;
- уменьшение проникновения света (или возрастание мутности воды);
- увеличение концентрации фосфора в донных отложениях;
- значительное увеличение биомассы фитопланктона (при уменьшении разнообразия видов) и т. д.

### 4.4.3. Методы очистки сточных вод

Методы очистки сточных вод (рис.4.25.) можно разделить на механические, химические, физико-химические и биологические, когда же они применяются вместе, то метод очистки и обезвреживания сточных вод называется комбинированным.



Рисунок 4.25. Классификация методов очистки сточных вод

Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется характером загрязнения и степенью вредности примесей (рис.4.26., рис.4.27.)



Рис. 4.26. Методы очистки суспендированных примесей

При очистке сточных вод выполняют четыре основные операции (см. учебный объект «[Технологическая схема очистки сточных вод](#)»):

1. При первичной переработке происходит усреднение и осветление сточных вод от механических примесей (усреднители, песколовки, решетки, отстойники).

2. На втором этапе происходит разрушение растворенных органических веществ при участии аэробных микроорганизмов. Образующийся ил, состоящий главным образом из микробных клеток, либо удаляется, либо перекачивается в реактор. При технологии, использующей активный ил, часть его возвращается в аэротенк.

3. На третьем (необязательном) этапе производится химическое осаждение и разделение азота и фосфора.

4. Для переработки ила, образующегося на первом и втором этапах, обычно используется процесс анаэробного разложения. При этом уменьшается объем осадка и количество патогенов, устраняется запах и образуется ценное органическое топливо - метан



Рис. 1.27. Методы очистки растворенных примесей

#### 4.4.4. Механическая очистка сточных вод

Сущность механического метода состоит в том, что из сточных вод путем отстаивания и фильтрации удаляются механические примеси. Грубодисперсные частицы в зависимости от размеров улавливаются решетками, ситами, песколовками, септиками, навозоуловителями различных конструкций, а поверхностные загрязнения - нефтеловушками, бензомаслоуловителями, отстойниками и др.

Механическая очистка позволяет выделять из бытовых сточных вод до 60-75% нерастворимых примесей, а из промышленных до 95%, многие из которых, как ценные примеси, используются в производстве.

Механические методы очистки сточной воды основаны на силах тяжести и инерции. Данные методы предназначены для удаления в основном грубых механических примесей. В радиальных отстойниках возможно удаление смоло- и нефтепродуктов.

Для осуществления механической очистки предусмотрен ряд сооружений, таких как:

- песколовки;
- отстойники;
- решетки.

**Решетки.** Решетки (рис. 4.28.) являются первым элементом всех технологических схем очистки сточных вод. Они устанавливаются в уширенных каналах перед песколовками.

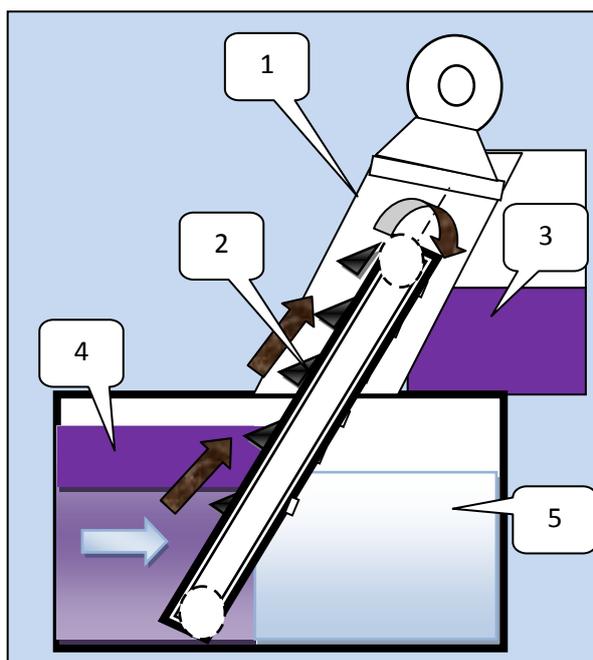


Рис. 4.28. Схема решетки: 1 - корпус механической решетки; 2 - конвейерная лента со скребками; 3 – бункер; 4 - загрязненная механическими примесями сточная вода; 5- очищенная от механических примесей сточная вода

Эффективное удаление крупноразмерных загрязнений из сточных вод при их прохождении через решетки позволяет обеспечить нормальную эксплуатацию песколовков, первичных отстойников, метантенков и трубопроводов подачи осадков на метантенки, а также повысить качество очистки стоков.

Содержащиеся в сточных водах крупноразмерные (более 1см) отбросы, являющиеся отходами хозяйственно-бытовой и производственной деятельности, представляют собой остатки пищи, упаковочные материалы, бумагу, тряпье, санитарно-гигиенические, полимерные и волокнистые материалы. В процессе транспортирования по водоотводящим сетям крупноразмерные отбросы адсорбируют содержащиеся в сточных водах органические соединения, жиры. Загрязненная механическими примесями хозяйственная сточная вода поступает на решетки (рис.4.28.). Крупные механические примеси задерживаются на решетках и собираются скребками подвижного конвейера после чего сбрасываются в бункер и направляются на дальнейшую утилизацию.

**Отстойники.** Отстаивание является самым простым, наименее энергоемким и дешевым методом выделения из сточных вод грубодиспергированных примесей с плотностью, отличной от плотности воды. Под действием силы тяжести частицы загрязнений оседают на дно сооружения или всплывают на его поверхность. Относительная простота отстойных сооружений обуславливает их широкое применение на различных стадиях очистки сточной воды и обработки образующихся осадков. Классификация отстойников в зависимости от своего назначения и расположения в технологических схемах очистки сточных вод приведена на рис.4.30.

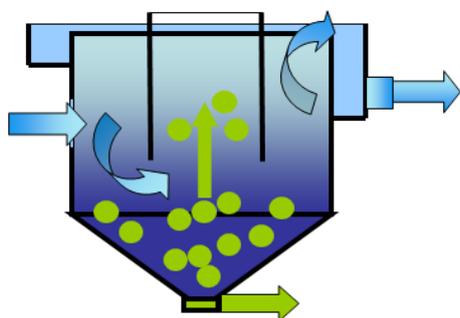


Рис.4.30. Вертикальный отстойник  
восходящего потока составляет 0,5-0,7 мм/с.

**В вертикальных отстойниках** (рис.4.29.) с центральным впуском сточная вода подводится лотком к центральной раструбной трубе, опускаясь по которой вниз, освещаемая вода отражается от конусного отражательного щита и поступает в зону осветления. В восходящем потоке осветляемой воды происходит флокуляция частиц взвеси, и образующиеся агломерации взвеси, гидравлическая крупность которых превосходит скорость восходящего вертикального потока, выпадают в осадок. Более мелкая взвесь, выносятся с восходящим потоком воды. Для городских сточных вод скорость восходящего потока составляет 0,5-0,7 мм/с.

Осветленная вода собирается периферийным сборным лотком, высота гребня водослива которого определяет уровень воды в отстойнике. Всплывающие вещества жирового состава

собираются в центре отстойника кольцевым лотком, из которого отводятся трубопроводом в самотечную иловую сеть.

Выпадающий осадок накапливается в иловой конусной части отстойника, из которой удаляется под гидростатическим напором 1,5-2,0 м через иловую трубу в самотечную иловую сеть. Объем иловой части рассчитывается на двухсуточный объем образующегося осадка. Влажность выгружаемого осадка составляет 95%.

Достоинствами вертикальных первичных отстойников являются простота их конструкции и удобство в эксплуатации; недостатками — большая глубина сооружений, что ограничивает их максимальный диаметр -9 м, а также невысокая эффективность осветления воды (обычно не превышающая 40%> по снятию взвешенных веществ).

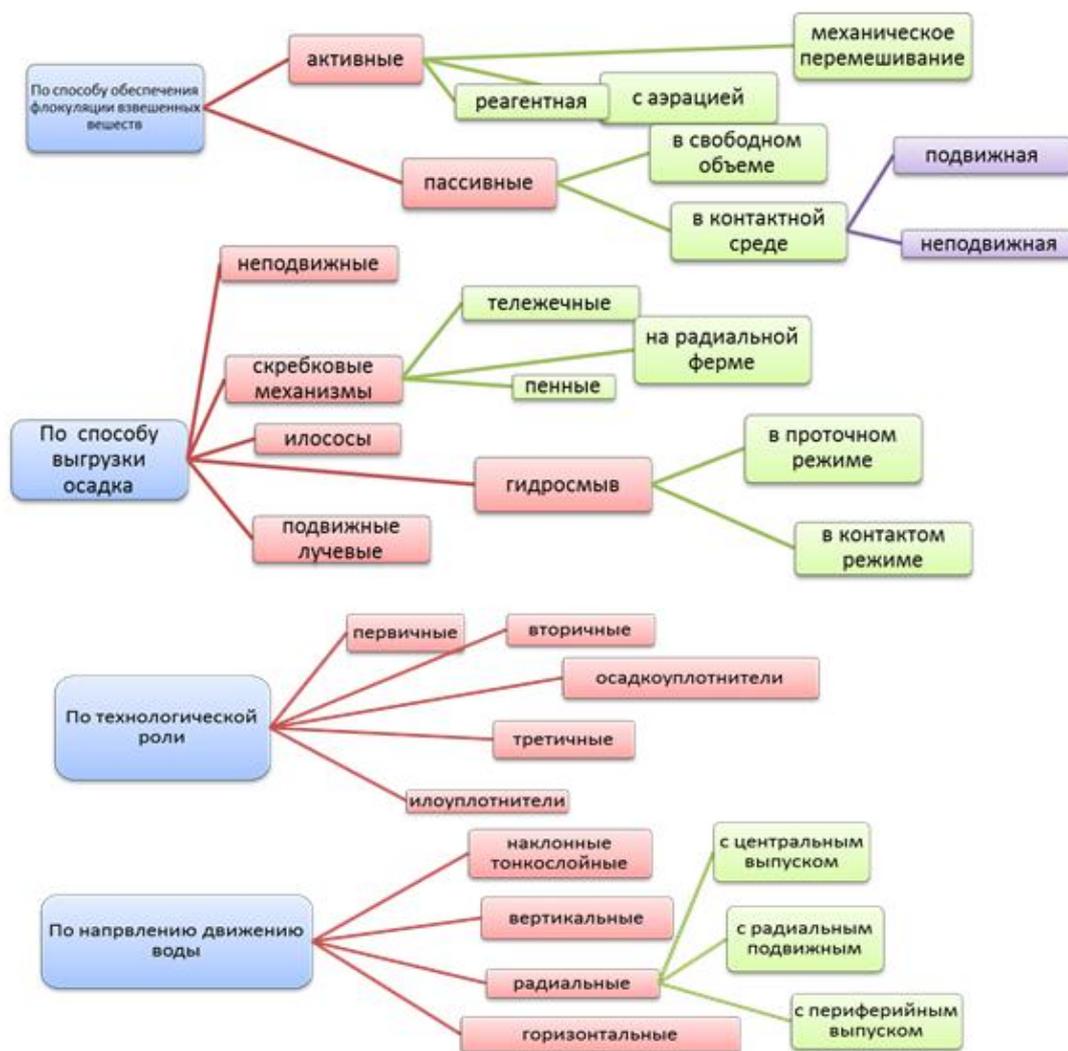


Рис.4.30. Классификация отстойников.

**Радиальные отстойники** (рис.4.31.) представляют собой круглые резервуары, в которых сточная вода подается в центр отстойника и движется радиально от центра к периферии.

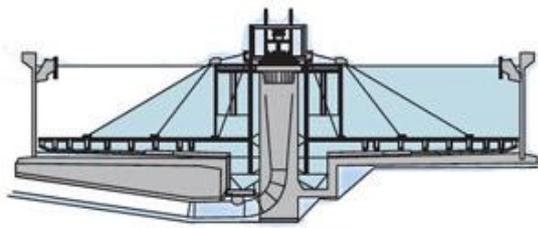


Рис.4.31 Радиальный отстойник

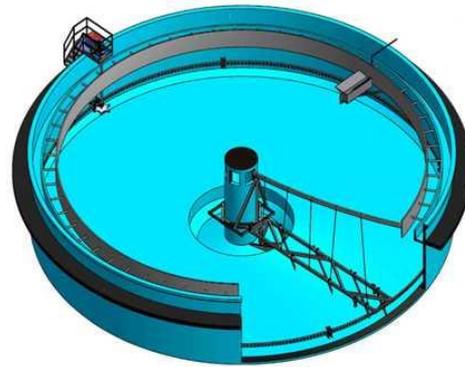


Рис.4.32. Илоскреб.

Скорость движения осветляемой воды изменяется от максимальных значений в центре до минимальных на периферии радиального отстойника.

Плавающие вещества, подгребаемые к бункеру скребком, попадают в него через наклонный пандус, на котором происходит обезвоживание удаляемой массы. Для обеспечения самотечной выгрузки задержанных загрязнений они могут дозированно разбавляться водой. Конечная влажность выгружаемой с поверхности массы загрязнения не превышает 92%.

Илоскребы (рис.4.32.) устанавливаются в первичных радиальных отстойниках механической очистки сточных вод диаметром 16, 24, 30, 40 и 54 метров, и служат для удаления осадка и плавающих веществ путём сгребания к центральному приёмнику отстойника. Сгребание осадка происходит равномерно по всей поверхности дна котлована первичного радиального отстойника за счет вращения скребков.

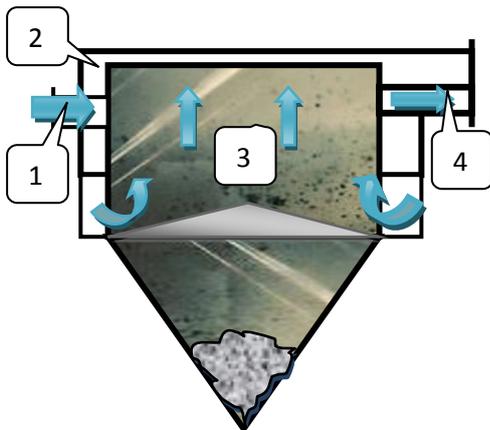


Рисунок 4.33. Песколовка: 1 – подводящий канал; 2 – сборный кольцевой лоток; 3 – ввод воды в рабочую зону; 4 – отводной канал

**Песколовки.** В сточных водах содержится значительное количество нерастворенных минеральных примесей (песка, шлака, боя стекла и др.). При совместном выделении минеральных и органических примесей в отстойниках затрудняется удаление осадка и уменьшается его текучесть. При этом могут происходить разделение осадка на тяжелую (песок с большой плотностью) и легкую (органическую с небольшим удельным весом) части и накопление песка в отстойниках.

Для удаления такого осадка требуются усиленные скребки. Осадок, содержащий песок, плохо транспортируется по трубопроводам, особенно самотечным. Песок накапливается и в метантенках, выводя из работы полезные объемы, предназначенные для сбраживания органических осадков. Производительность метантенков снижается, а выгрузка песка из них сопряжена с большими трудностями. Возможны затруднения в работе и последующих сооружений в случае попадания в них песка.

Поэтому в составе очистных сооружений за решетками проектируются специальные сооружения, называемые **песколовками**. Они предназначены для выделения из сточных вод нерастворенных минеральных примесей (песка, шлака, боя стекла и др.). Выделение песка в них происходит под действием силы тяжести. По направлению движения воды песколовки подразделяются на:

- горизонтальные;
- вертикальные;
- с вращательным движением жидкости;
- тангенциальные;
- аэрируемые.

Вертикальная песколовка с вращательным движением сточной воды представлена на рис. 4.33.

Механическая очистка позволяет выделять из бытовых сточных вод до 60-75% нерастворимых примесей, а из промышленных до 95%, многие из которых как ценные примеси, используются в производстве

#### 4.4.5. Химические методы очистки сточных вод

*Химической очисткой* достигается уменьшение нерастворимых примесей до 95% и растворимых до 25%

Удаление из сточных вод остаточных растворенных органических загрязнений может осуществляться с помощью сильных окислителей - озона, хлора, перманганата калия и др.

Озон, являясь сильным окислителем, обладает способностью разрушать в водных растворах при нормальной температуре многие органические вещества.

При озонировании окисляются многие устойчивые к биологическому разрушению органические вещества, в том числе "биологически жесткие" ПАВ. Наиболее интенсивно окисление ПАВ протекает при высоком значении рН и повышенной температуре.

С уменьшением концентрации ПАВ в растворе снижается скорость их окисления и особенно резко при концентрации, при которой прекращается пенообразование. При озонировании окисляются как растворенные, так и взвешенные органические вещества, присутствующие в сточной воде. Так как взвешенные вещества можно удалить из воды более простыми техническими средствами, для снижения расхода озона целесообразно применять озонирование на завершающей стадии глубокой очистки сточных вод после максимального удаления из воды взвесей.

По сравнению с другими окислителями (например, хлором) озон имеет ряд преимуществ: его можно получать непосредственно на очистных сооружениях, причем сырьем для его получения служит технический кислород или атмосферный воздух, процесс легко поддается автоматизации.

Озонирование, несмотря на относительно высокую стоимость обработки сточных вод, привлекает в первую очередь высокой реакционной способностью, сильным бактерицидным действием, возможностью получения озона на месте, отсутствием в озонируемой воде остаточных концентраций озона, который, будучи нестойким соединением, быстро переходит в кислород.

#### *Сорбция*

Адсорбция, т.е. поглощение загрязнений поверхностью твердого тела, осуществляется за счет диффузии молекул органических веществ через жидкостную пленку, окружающую частицы адсорбента, к его поверхности при перемешивании жидкости и далее внутренней диффузии молекул, скорость которой определяется строением адсорбента и размером молекул сорбируемого вещества. Сорбцию экономически целесообразно применять при

низких концентрациях загрязнений, т.е. на стадии глубокой очистки. В этом случае в процессе сорбции можно получить близкие к нулевым концентрации остаточных загрязнений.

На скорость и эффективность адсорбции влияет структура сорбента, химическая природа и концентрация загрязнений, температура, активная реакция среды. При повышении температуры степень адсорбции снижается, несмотря на увеличение скорости диффузии; снижение величины рН вызывает увеличение сорбции органических веществ сточных вод; с помощью сорбции можно извлекать из воды биологически стойкие органические вещества.

Лучшими сорбентами для удаления из воды растворенных органических веществ являются активные угли различных марок, эффективность которых определяется наличием в них микропор.

Суммарный объем микропор активного угля является его основной характеристикой, которая должна приводиться для каждой марки активного угля. Интересно, что активные угли в первую очередь адсорбируют органические вещества не природного происхождения, а именно: фенолы, спирты, эфиры, кетоны, нефтепродукты, амины, "жесткие" поверхностно-активные вещества, органические красители, различные хлорамины. Этот метод позволяет на стадии глубокой очистки сточных вод снизить концентрацию органических соединений на 90-99%.

При сорбции на уголь не должна поступать вода, содержащая взвешенные и коллоидные вещества, экранирующие поры активного угля. Уголь, исчерпавший свою сорбционную способность (емкость) регенерируется или полностью заменяется.

Добавление окислителей (озона или хлора) перед подачей воды на угольные фильтры позволяет увеличить срок службы активного угля до его замены, улучшить качество очищенной воды или проводить очистку от соединений азота. При совместном проведении сорбции и озонирования происходит синергический эффект. Озон разрушает макромолекулы, а затем активный уголь сорбирует продукты частичного разложения в 1,5-3 раза эффективнее, чем без предварительного окисления. Предполагается, что при этом происходит, во-первых, деструкция биологически трудноокисляемых соединений с образованием окисляемых, в результате чего на угольной загрузке протекают биологические процессы окисления органических веществ, и, во-вторых, в результате воздействия озона на макромолекулы их молекулярный вес и размеры уменьшаются, и они могут сорбироваться в истинных микропорах активного угля. Комбинация методов озонирования и сорбции позволяет снизить в 2-5 раз расходы и озона и активного угля по сравнению только с сорбцией или только с озонированием, а, следовательно, и стоимость очистки.

При хлорировании воды с последующей сорбцией на активном угле происходит удаление аммонийного азота. При хлорировании воды, содержащей аммонийный азот, в зависимости от рН, соотношения дозы активного хлора и концентрации аммонийного азота образуется смесь монохлораминов, дихлораминов, треххлористого азота, сорбируемых при фильтрации активным углем, и молекулярного азота, уходящего в атмосферу.

Основные параметры процесса: доза хлора 8-12 мг/мг.  $\text{NH}_4\text{N}$  в зависимости от содержания органических веществ и конечных продуктов реакции с  $\text{NH}_4\text{-N}$ , скорость фильтрования 5-7 м/ч, время контакта с углем 6-10 минут, оптимальный диапазон рН 7-8, полное перемешивание воды с гипохлоритом натрия. Недостатком способа является увеличение концентрации хлоридов в очищенной воде, особенно при обработке сточных вод с относительно высокой концентрацией аммонийного азота; преимуществом - увеличение срока службы угля до замены или регенерации за счет окисления органических веществ

хлором на пористой поверхности угля, более высокая степень очистки от органических веществ, полное обеззараживание воды, удаление аммонийного азота с превращением в молекулярный азот, уходящий в атмосферу.

При использовании в качестве сорбентов оксидов алюминия, природных минералов, содержащих Са и Mg, можно осуществлять удаление из воды соединений фосфора, эффективность которого иногда доходит до 100%. Однако, этот метод разработан слабо, требуется его изучение и определение технологических параметров процесса.

### **Коагуляция**

Коагуляция - процесс нейтрализации отрицательного заряда коллоидных частиц загрязнений, присутствующих в воде, и образование относительно крупных частиц (хлопьев), способных к осаждению. При обработке воды в качестве коагулянтов используются соли алюминия, железа, известь.

При введении в воду солей алюминия или железа переход их в гидроокись осуществляется через ряд промежуточных соединений в результате реакции с гидроксильными ионами и полимеризации. Промежуточные продукты гидролиза оказываются более эффективными для удаления загрязнений, чем конечный продукт. Время существования промежуточных продуктов гидролиза очень мало и не превышает 1 с, поэтому так важно обеспечить интенсивное (быстрое) перемешивание для вступления в контакт с коагулянтом наибольшего количества загрязнений до окончания реакции гидролиза и полимеризации. В практике очистки сточных вод это обеспечивается распределением коагулянта в обрабатываемой воде в зоне наибольшей турбулентности потока при времени быстрого смешения 15-30 с и среднем градиенте скорости 200 с. Последующий процесс хлопьеобразования проходит в течение 20-30 мин. Увеличение продолжительности быстрого смешения приводит к разрушению хлопьев и ухудшению эффекта осветления воды. Добавление флокулянтов (водорастворимых органических полимеров неионогенного, анионного и катионного типов, например, полиакриламида, КФ-91 и пр.) в малых дозах 0,5-1 мг/л увеличивает размеры и прочность хлопьев, что повышает эффективность процесса коагуляции.

Реагентная обработка является в настоящее время основным способом удаления из сточных вод соединений фосфора. При введении традиционных минеральных коагулянтов: солей двух- и трехвалентного железа, солей алюминия или извести, которые могут применяться самостоятельно или в сочетании с флокулянтами, растворенные соли ортофосфорной кислоты образуют нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок.

#### **4.4.6. Биологическая очистка**

Биологическая очистка необходима для производственных сточных вод, содержащих органические примеси, которые после предварительной обработки могут окисляться в результате биохимических процессов.

Биологический метод дает большие результаты при очистке коммунально-бытовых стоков. Он применяется также и при очистке отходов предприятий нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, производстве искусственного волокна.

С биологической точки зрения окисляются почти все органические загрязнения. Следует, однако, иметь в виду, что для окисления некоторых органических веществ, содержащихся в сточных водах в больших количествах (например, фенола), потребуется весьма длительный период, вследствие чего биологическая очистка при этих условиях была бы экономически нецелесообразной. Поэтому иногда предварительно уменьшают содержание органических

веществ (например, путем разбавления водой). Последующая биологическая очистка сточных вод становится в таких случаях уже экономически оправданной. Производственные сточные воды разбавляют обычно бытовыми водами.

### *Сущность биологической очистки*

Метод биологической очистки основан на способности некоторых видов микроорганизмов в определённых условиях использовать загрязняющие вещества в качестве своего питания. В основе биологической очистки воды лежит деятельность **активного ила (АИ)** или биоплёнки, естественно возникшего биоценоза, формирующегося на каждом конкретном производстве в зависимости от состава сточных вод и выбранного режима очистки.

При этом органические и некоторые виды неорганических загрязняющих веществ используются бактериальной клеткой в двух направлениях:

1. **Биологическое окисление** в присутствии кислорода до безвредных продуктов углекислого газа и воды:



Выделяющаяся при этом энергия используется клеткой для обеспечения своей жизнедеятельности движения, дыхания, размножения и т. п.

Интенсивность и глубина протекания процессов зависит от качественного состава активного ила, разнообразия форм и видов микроорганизмов, способности их адаптации (приспособления) к конкретному составу загрязняющих веществ сточной жидкости и условий проведения процесса.

2. **Синтез новой клетки** (размножение):



### *Условия биологической очистки*

Для биологической очистки производственных сточных вод может быть использован любой из существующих способов биологической очистки бытовых сточных вод:

- очистка на полях орошения;
- на полях фильтрации;
- на биофильтрах;
- и аэротенках.

Однако это возможно при соблюдении основных требований:

- из производственных сточных вод должны быть удалены жирные и смолистые вещества;
- концентрация ядовитых веществ (циана, фенола, пикриновой кислоты, древесного спирта), солей тяжелых металлов (меди, цинка, висмута, хрома, ртути и др.) не должна превышать допустимых для биологического процесса пределов, т.к. данные вещества являются ингибиторами;
- реакция сточных вод должна находиться в пределах  $\text{pH} = 6,5-8,5$ ;

- если сточные воды содержат крупные нерастворённые или волокнистые вещества, они должны быть удалены из стоков при помощи специальных устройств - сит, волокнуловителей и др;
- до биологической очистки сточные воды должны быть подвергнуты предварительному отстаиванию.

Особенно вредное влияние на микроорганизмы, осуществляющие биологическое окисление, оказывает содержание в сточных водах ядовитых веществ в недопустимых концентрациях.

Так, при содержании меди в сточной воде 10 мг/л биохимические процессы почти совсем прекращаются; предельная концентрация для цианистого калия должна составлять 0,2-0,5 мг/л и т.д.

Если содержание ядовитых веществ превышает допустимую их концентрацию, производственные сточные воды следует разбавлять бытовыми, незагрязнёнными производственными биологически очищенными сточными водами.

**Сооружения биологической очистки**, работающие в режиме неполного окисления, как правило, имеют высокие удельные нагрузки (400-600 мг БПК на грамм активного ила). При этом формируется биоценоз с бедным видовым разнообразием (5-13 видов) простейших и численным преобладанием отдельных групп, таких как жгутиконосцы, раковинные амёбы, нитчатые бактерии, крупные свободноплавающие инфузории, "бентосные" раковинные амёбы, мелкие корненожки.

В биологических прудах существует симбиотическая связь между водорослями и бактериями. Бактерии могут разрушать органическое вещество в соответствии со следующим упрощённым уравнением:



Водоросли используют для образования биомассы диоксид углерода:



Удаление азота – биологический процесс, который происходит в двух фазах. Для полного удаления азота необходимо, чтобы состоялись как нитрификация, так и денитрификация.

Эти процессы протекают под действием различных бактерий в различных условиях, что особенно касается присутствия кислорода, – нитрификация является двухступенчатым аэробным процессом: сначала бактерии катализируют аммоний в нитриты и потом бактерии окисляют нитриты в нитраты.

Нитрификаторы чувствительны к низким температурам. Денитрификация протекает в аэробной среде, в которой денитрифицирующие бактерии редуцируют нитраты, в результате чего образуется газовый азот, который улетучивается.

В одном и том же аэротенке возможно создать чередующиеся зоны нитрификации и денитрификации. Можно поступать и таким образом, что аэрацию на некоторое время останавливают и таким образом создают бескислородную среду (перемешивание должно при этом продолжаться, чтобы активный ил не оседал на дно). Потом аэрацию продолжают и нитрификация восстанавливается. Азот связан в сточной воде с белками и аминокислотами в виде карбамида или соединения аммония.

**Нитрификация** – это окисление аммиачного азота в нитратный азот ( $\text{NH}_4\text{N}=\text{NO}_3-\text{N}$ ). На нитрификацию влияют рН и температура воды, содержание в воде растворенного кислорода, продолжительность аэрации, возраст ила и отношение между содержанием углерода и азота.

**Денитрификации** – это редуцирование нитратного азота в молекулярный азот ( $\text{NO}_3-\text{N}=\text{N}_2$ ). Чтобы денитрификации могла осуществляться, вода должна содержать биоразлагаемые органические вещества и не должна содержать растворенный кислород.

**Процесс полной биологической очистки протекает в три стадии:**

- **На первой стадии** за 0.5-2.0 часа содержание органических загрязняющих веществ, характеризуемых показателем БПК<sub>5</sub>, снижается на 50-60%.
- **На второй стадии** полной биологической очистки продолжается биосорбция загрязняющих веществ и идёт их активное окисление экзоферментами (ферментами, выделяемыми активным илом в окружающую среду). В случае благополучия второй стадии экзоферментами окисляется до 75% органических загрязняющих веществ, характеризуемых показателем БПК<sub>5</sub>. Продолжительность этой стадии различна в зависимости от состава очищаемых сточных вод и составляет от 2 до 4 часов.
- **На третьей стадии** очистки происходит окисление загрязняющих веществ эндоферментами (внутри клетки), доокисление сложно-окисляемых соединений, превращение азота аммонийных солей в нитриты и нитраты, регенерация активного ила. Общая продолжительность процесса в аэротенках составляет 6-8 часов для бытовых и может увеличиваться до 10-20 и более часов при совместной очистке бытовых и производственных сточных вод. Продолжительность третьей стадии, таким образом, составляет от 4-6 часов при очистке бытовых сточных вод и может удлиниться до 15 часов.

**Факторы, влияющие на процесс биологической очистки**

**Температура.** Температура влияет на гидравлический режим работы сооружений и на жизнедеятельность организмов, осуществляющих биохимический процесс очистки и обработки осадка. Оптимальная температура окисления 18-25°C. На процессы очистки воды в аэротенках влияние температуры сказывается двояко: при понижении температуры скорость биохимических процессов замедляется, но в тоже время увеличивается растворимость кислорода в воде. Поэтому в итоге производительность аэротенков зимой снижается незначительно. Производительность воздуходувок снижается при повышении температуры (летом почти 20% по сравнению с зимой). В связи с этим летом для обеспечения биохимического процесса следует подавать в аэротенки больше воздуха, чем зимой.

**Реакция среды (рН).** Биохимические процессы, осуществляемые на очистных сооружениях, находятся в большой зависимости от реакции сточных вод или осадка. Оптимальный рН для развития микроорганизмов ( $\text{pH}=7,0\div 8,0$ ). На маленьких станциях аэрации могут иметь место залповые сбросы кислых или щелочных вод, что может привести к нарушению процесса очистки. Для таких станций обязателен постоянный контроль реакции среды поступающих сточных вод.

**Растворенный кислород** - один из нормируемых показателей качества очищенной воды. Содержание растворенного кислорода в воде зависит от степени ее очистки. В сточной воде, содержащей органические загрязнения, идёт усиленное потребление растворенного кислорода, поэтому для нее характерно пониженное содержание растворенного кислорода по сравнению с чистой водой. Содержание растворенного кислорода в очищенной воде

колеблется в зависимости от степени очистки и от времени года от 2 до 6 мг/л, а для воды, прошедшей сооружения доочистки, включая быстроток-аэратор и выше.

**Формы азота.** Общий азот определяют для получения представления о балансе азотистых веществ. Наличие аммонийного азота указывает на загрязненность сточной воды фекальными водами. Обнаружение окисленных форм азота и сопоставление общего количества азота в очищенных водах с его количеством в сточной воде указывает на глубину окислительного процесса.

**Фосфаты.** Определение фосфатов – важный показатель, характеризующий присутствие одного из биогенных элементов, необходимых для процесса биологической очистки. Чем выше БПК сточной воды, тем больше требуется биогенных элементов.

**Хлориды.** Определение хлоридов служит контролем постоянства солевого фона сточной воды, изменяющейся по ходу очистки в своей органической части, и для суждения о «согласованности» анализируемых проб. Величина хлоридов колеблется от 150 до 300 мг/л.

**Гидробиологический анализ** активного ила позволяет судить о ходе процесса очистки в аэротенках, обеспеченности воздухом, наличии токсичности, степени регенерации активного ила и т.п.

При пуске сооружений для биологической очистки производственных сточных вод необходимо соблюдать правило **«постепенного привыкания»** микроорганизмов к специфическим загрязнениям этих вод. Если позволяют условия, то лучше, чтобы биологические сооружения вначале работали на бытовых водах, а затем к ним постепенно добавляли производственные сточные воды. Обычно после некоторого пускового периода, когда микроорганизмы в очистных сооружениях в достаточной степени разовьются, количество вводимых в сооружения бытовых сточных вод можно уменьшить или даже совсем прекратить их подачу.

Многие виды производственных сточных вод содержат недостаточное количество соединений фосфора, азота, калия, представляющие собой биогенные вещества, которые необходимы для нормальной жизнедеятельности микронаселения биологических сооружений. Поэтому к производственным водам добавляют бытовые воды, **содержащие биогенные элементы** в достаточном количестве.

Проводят также искусственную подпитку биогенными элементами в виде растворов аммиачной селитры, суперфосфата, азотнокислого калия и других соединений.

Биогенные растворы готовят и дозируют так же, как и на нейтрализационных установках.

Количество биогенных элементов (азота, фосфора, калия) в смеси производственных и бытовых сточных вод определяется из соотношения БПК, азота и фосфора. При этом азота должно быть 2-4% БПК, а фосфора-0,3-0,8%.

**Перед подачей на биологические сооружения** производственные сточные воды проходят предварительную обработку, после которой они не должны содержать:

- нерастворимых примесей более 150 мг/л,
- БПК выше 1000 мг/л,
- концентрация ядовитых веществ выше предельного допустимого
- общее количество растворенных солей не должно быть выше 10г/л.

Многие производственные сточные воды неравномерно потребляют кислород, что требует подачи воздуха в аэротенки соответственно потреблению кислорода. Поэтому в аэротенках в начале сооружений увеличивается интенсивность аэрации или дифференцируется подача активного ила по длине аэротенка.

БПК не всегда показывает действительную концентрацию органических веществ в производственных сточных водах. Содержание органических веществ более полно характеризуется показателем ХПК.

Разница между ХПК и БПК указывает на величину прироста биомассы в сооружениях.

Для сточных вод с относительно большой ХПК и малой БПК следует применять аэротенки, так как биофильтры могут заиливаться вследствие большого прироста биомассы, т.к. увеличивается содержание органических веществ.

Производственные сточные воды имеют специфический состав, поэтому их необходимо искусственно подпитывать биогенными элементами и разбавлять, дифференцировать подачу воздуха, активного ила и сточной жидкости в аэротенки, чтобы обеспечить оптимальное соотношение между количеством вводимых загрязнений, воздухом и активным илом.

### **Биоценоз активного ила**

Богатое видовое разнообразие (не менее 25 видов простейших) организмов активного ила (рис.4.34.) свидетельствует о благополучии биологической системы аэротенка, высокой эффективности очистки и устойчивости биоценоза к повреждающему воздействию токсичных сточных вод.

Как и в других водных сообществах, характер реакции биоценоза активного ила на неблагоприятное воздействие, проявляется в снижении видового разнообразия. Чувствительные к неблагоприятному воздействию виды могут исчезнуть совсем или резко снизить численность, в то время как устойчивые становятся ещё обильнее. Если действие неблагоприятного фактора нарастает или долго сохраняется, затрагиваются все новые виды биоценоза и, в результате, при минимальном видовом разнообразии наблюдается максимальная численность наиболее устойчивых видов.

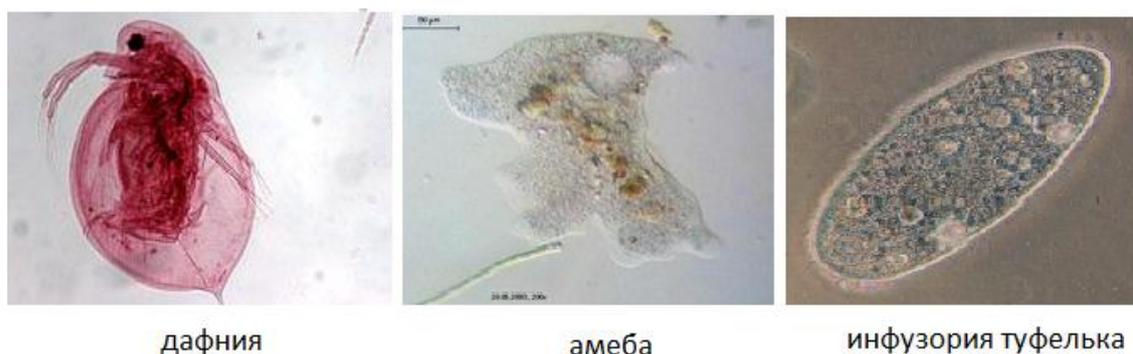


Рис.4.34. Простейшие организмы, входящие в состав активного ила.

В активных илах встречаются представители четырех классов простейших: саркодовые (Sarcodina), жгутиковые инфузории (Mastigophora), реснитчатые инфузории (Ciliata), сосущие инфузории (Suctoria). Существенная роль в создании и функционировании активного ила принадлежит простейшим. Функции простейших достаточно многообразны; они сами не принимают непосредственного участия в потреблении органических веществ, но регулируют возрастной и видовой состав микроорганизмов в активном иле, поддерживая его

на определённом уровне. Поглощая большое количество бактерий, простейшие способствуют выходу бактериальных экзоферментов, концентрирующихся в слизистой оболочке, и, тем самым, принимают участие в деструкции загрязнений. В зависимости от внешней среды, которой в данном случае является сточная вода, та или иная группа бактерий может оказаться преобладающей, а остальные становятся спутниками основной группы. Множество микроорганизмов, составляющих активный ил биологического очистного сооружения, находясь в сточной жидкости, поглощает загрязняющие вещества внутрь клетки, где они под воздействием ферментов подвергаются биохимическим превращениям.

Усложнение биоценоза сопровождается последовательным включением в него всё более совершенных видов вплоть до хищников: зооглеи; нитчатые бактерии; мелкие жгутиконосцы; мелкие раковинные амёбы; свободноплавающие; брюхоносовые моллюски; прикрепленные и сосущие инфузории; коловратки; черви; водные клещи; представители третьего трофического уровня.

Своеобразие биоценоза активного ила в наибольшей степени определяется нагрузкой по органическим загрязняющим веществам и эффективностью их разложения.

### ***Режим работы активного ила***

***Активный ил*** - это сообщества бактерий и простейших микроорганизмов, очистку сточных вод в основном ведут бактерии, а простейшие микроорганизмы показывают состояние бактериального ила, степень очистки, наличие растворенного кислорода.

***Удовлетворительно работающий (хороший) ил.*** Большое разнообразие простейших по видовому составу при небольшом количественном преобладании какого-либо из видов. Постоянное наличие *Aspidisca*, *Zoogloea*. Все организмы достаточно подвижные в оживленном состоянии. Плотный компактный хлопкок ила. Ил быстро оседает в виде крупных тяжелых хлопьев. Вода над илом прозрачная.

***Голодающий ил.*** Мелкие размеры простейших организмы становятся прозрачными, пищеварительные вакуоли их исчезают, частично инфузории превращаются в цисты. Коловратки образуют цисты позже, чем инфузории. Зооглеи и хлопья ила прозрачные. Вода над илом имеет мелкую неоседающую муть.

***Перегруженный ил.*** Малое качественное разнообразие видов при количественном преобладании двух-трех. Большое количество бесцветных жгутиковых мелких амёб, *Lionotus* и др. мелких инфузорий. Присутствие иногда в заметных количествах, *Podophrya*, *Chilodon*, *Nematodes*, *Vorticella microstoma*, *Opercularia*. Присутствие иногда нитчатых бактерий *Sphaerotilus* и *Beggiatoa*. Ил загрязнён разнообразными включениями: органические аморфные частицы, мышечные волокна, мусор, остатки кухонных отходов. Хлопья ила темные, плотные. Вода над илом с опалесценцией.

***Ил при сбросе промышленных стоков, не адаптированный.*** Уменьшение разнообразия видов, преобладает один-два. Измельчение организмов, особенно *Vsonvallaria*, *Opercularia*, *Carchesium* при увеличении их общего количества или при резком уменьшении общего количества в зависимости от степени токсичности стока. Неподвижное состояние ресничек инфузорий; замкнутый ресничный диск *Opercularia*. Ил мелкий, загрязнен включениями промышленных стоков, может иметь цветные частицы, осаждаются плохо. Вода над илом мутная.

***Ил при недостатке кислорода.*** *Vorticella* раздуваются в виде шара, некоторые лопаются и исчезают. *Opercularia*- с замкнутым ресничным диском, неподвижная. Коловратки неподвижные, застывшие, в вытянутом состоянии, отмирающие. Большое количество

разнообразных жгутиковых. Из инфузорий почти исключительное господство *Paramecium caudatum* как очень выносливой формы к недостатку кислорода, способной оживленно плавать в гниющем иле. Хлопки ила распадаются. Вода над илом мутнеет.

Суммарный эффект воздействия разнообразных факторов, основным из которых следует считать удельные нагрузки, формирует специфический для каждого очистного сооружения активный ил, который может быть подразделён на три основных типа:

- Работающий на неполное окисление органических загрязнений;
- Работающий на полное окисление;
- Работающий на полное окисление с последующей нитрификацией.

Сооружения биологической очистки, работающие в режиме неполного окисления, как правило, имеют высокие удельные нагрузки (400-600 мг БПК на грамм активного ила). При этом формируется биоценоз с бедным видовым разнообразием (5-13 видов) простейших и численным преобладанием отдельных групп, таких как жгутиконосцы, раковинные амёбы, нитчатые бактерии, крупные свободноплавающие инфузории, "бентосные" раковинные амёбы, мелкие корненожки.

При сниженных нагрузках на ил до 250-300 мг/г, обеспечивается полное окисление растворённых органических веществ. Такие сооружения обычно очищают сточные воды смешанного состава (бытовые и производственные). Неоднородное, многокомпонентное загрязнение среды обитания даёт возможность организмам ила приобрести и сохранять необходимый уровень приспособленности в широком спектре непрерывно меняющихся условий. Биоценозы на таких очистных сооружениях разнообразны по видам, динамичны, подвижны и чутко реагируют на внешнее воздействие. При нормально протекающем процессе очистки в них отсутствуют численно доминирующие виды или такое доминирование минимально.

При удельных нагрузках 80-150 мг/г обеспечивается полное окисление и нитрификация азотсодержащих загрязнений. При полном окислении поступающих на очистку растворённых органических веществ, ненарушенном балансе их сорбции и окисления, низких нагрузках на активный ил и развитом процессе нитрификации формируется наиболее экологически совершенный биоценоз - нитрифицирующий активный ил. Нитрифицирующие хлопья ила крупные, компактные, хорошо оседающие, наполненные пузырьками газа, наблюдается самопроизвольная флотация ила, вызванная процессами денитрификации. Процесс денитрификации, протекающий во вторичных отстойниках, может ухудшать качество очищенной воды за счёт избыточного выноса активного ила, особенно в тёплое время года.

Биоценоз нитрифицирующего активного ила характеризуется, в целом, наиболее сложной экологической структурой с высоким таксономическим разнообразием (до 45 видов простейших) без численного преобладания различных видов. Нитчатые бактерии, мелкие бесцветные жгутиконосцы, мелкие формы как голых, так и раковинных амёб практически полностью вытесняются из биоценоза или их численность минимальна. Из инфузорий преобладают брюхожесничные и прикрепленные формы, жизнедеятельность которых тесно связана с хорошо сформированными, флокулированными хлопьями активного ила. Присутствуют представители высшего звена - хищники, что положительно влияет на степень очищения воды от органических загрязняющих веществ за счёт повышения интенсивности обмена. В нитрифицирующем иле всегда присутствуют (не достигая массового развития)

хищные коловратки, сосущие инфузории, хищные грибы и черви рода *Chaetogaster*. Периодически встречаются тихоходки.

В целом, в низко нагружаемых илах, за счёт богатого видообразия, расширяется возможность ила адекватно реагировать на неблагоприятные воздействия и увеличивается его способность поддерживать эффективное и устойчивое качество очистки. При воздействии концентрированных производственных сточных вод биоценоз устойчиво сохраняет свою структурную целостность и удовлетворительный уровень ферментативного окисления. Разрушение стабильности и способности к быстрому восстановлению у такого биоценоза возможно только при чрезвычайном воздействии: в результате резкого возрастания удельной нагрузки на активный ил, воздействия сильно токсичных (при аварийных сбросах) сточных вод, недостатке и дисбалансе питательных веществ.

В условиях устойчивых нагрузок на активный ил при отсутствии токсичных примесей в сточных водах, поступающих на очистку, значительная часть микробной популяции связана с хлопком активного ила. Хлопья ила крупные, компактные, хорошо флокулирующие. В биоценозе возрастает численность организмов, непосредственно связанных с хлопьями, - ползающих брюхоносовых инфузорий, прикрепленных инфузорий, нематод, коловраток и т.д.

Однако, в неблагоприятных условиях перегрузок, при поступлении на очистку токсичных сточных вод, различных нарушений технологического режима очистки, хлопья активного ила диспергируются, измельчаются, возрастает число бактерий, не связанных с хлопьями активного ила. Следовательно, возрастает число их поглотителей - свободноплавающих инфузорий, мелких раковинных амёб, жгутиконосцев и проч. При очистке сточных вод, содержащих специфические сложноокисляемые соединения (фенолсодержащие, сточные воды ЦБК и т.д.), хорошо флокулирующие хлопья ила, как правило, вообще не образуются, и очистка осуществляется диспергированной микрофлорой. При подаче избыточного активного ила в "голову" сооружений, питание активного ила в аэротенках дисбалансируется, что приводит к развитию нитчатого вспухания или нарушению флокуляции хлопьев, которые приобретают перистую, вытянутую форму.

**Показателем качества активного ила** является коэффициент протозойности, который отражает соотношение количества клеток простейших микроорганизмов к количеству бактериальных клеток. В высококачественном иле на 1 миллион бактериальных клеток должно приходиться 10-15 клеток простейших. При изменении состава сточной воды может увеличиться численность одного из видов микроорганизмов, но другие культуры все равно остаются в составе биоценоза.

На формирование ценозов активного ила могут оказывать влияние и сезонные колебания температуры, обеспеченность кислородом, присутствие минеральных компонентов. Все это делает состав ила сложным и практически невозпроизводимым. Эффективность работы очистных сооружений зависит также от концентрации микроорганизмов в сточных водах и возраста активного ила. В обычных аэротенках текущая концентрация активного ила не превышает 2-4 г/л.

Увеличение концентрации ила в сточной воде приводит к росту скорости очистки, но требует усиления аэрации, для поддержания концентрации кислорода на необходимом уровне.

Таким образом, аэробная переработка стоков включает в себя следующие стадии:

- адсорбция субстрата на клеточной поверхности;

- расщепление адсорбированного субстрата внеклеточными ферментами;
- поглощение растворенных веществ клетками;
- рост и эндогенное дыхание;
- высвобождение экскретируемых продуктов;
- "выедание" первичной популяции организмов вторичными потребителями.

В идеале это должно приводить к полной минерализации отходов до простых солей, газов и воды. На практике очищенная вода и активный ил из аэротенка подаются во вторичный отстойник, где происходит отделение активного ила от воды. Часть активного ила возвращается в систему очистки, а избыток активного ила, образовавшийся в результате роста микроорганизмов, поступает на иловые площадки, где обезвоживается и вывозится на поля. Избыток активного ила можно также перерабатывать анаэробным путем. Переработанный активный ил может служить и как удобрения, и как корм для рыб, скота.

### **Сооружения биологической очистки**

Сооружениям биологической очистки отводится главенствующая роль в общем комплексе сооружений канализационной очистной станции. В результате процессов биологической очистки сточная вода может быть очищена от многих органических и некоторых неорганических примесей. Процесс очистки осуществляет сложное сообщество микроорганизмов - бактерий, простейших, ряда высших организмов - в условиях аэриоза, т.е. наличия в очищаемой воде растворённого кислорода. Загрязнения сточных вод являются для многих микроорганизмов источником питания, при использовании которого они получают всё необходимое для их жизни - энергию и материал для конструктивного обмена (восстановления распадающихся веществ, клетки, прироста биомассы). Изымая из воды питательные вещества (загрязнения), микроорганизмы очищают от них сточную воду, но одновременно они вносят в неё новые вещества - продукты обмена, выделяемые во внешнюю среду.

Для очистки производственных сточных вод чаще используют аэротенки, так как они лучше других сооружений могут регулировать режим работы при изменении состава стока и дают большую производительность на единицу объема сооружения.

В **биофильтрах** сточные воды пропускаются через слой крупнозернистого материала, покрытого тонкой бактериальной пленкой. Благодаря этой пленке интенсивно протекают процессы биологического окисления. Именно она служит действующим началом в биофильтрах.

В **биологических прудах** в очистке сточных вод принимают участие все организмы, населяющие водоем.

**Аэротенк.** В последние годы стали применять двухступенчатую схему очистки сточных вод в аэротенках. Такая схема обеспечивает более устойчивую работу сооружений при колебании расходов сточных вод и концентрации загрязнений. В каждой ступени аэротенка развивается специфическая микрофлора, способная окислять органические загрязнения, поступающие на соответствующую ступень. Обычно в качестве I ступени применяют аэротенки-смесители, а II ступени – обычные аэротенки. В этой схеме часть объема аэротенков выделяют под регенераторы, которые позволяют работать более устойчиво. В них поддерживают более высокую концентрацию активного ила, чем в самом аэротенке, что позволяет увеличить скорость потребления кислорода и уменьшить период аэрации.

Каждая ступень аэротенков имеет самостоятельные генераторы, которые занимают 25-50% общего объема аэротенков. Иногда во II ступени регенераторы не устраивают. После I

ступени аэротенков необходимо устраивать вторичные отстойники (перед II ступенью), что удорожает строительство сооружений. Однако двухступенчатая схема аэротенков обеспечивает надежный, устойчивый эффект очистки и поэтому экономически оправдывается.

В последнее время предложены для I ступени аэротенки-отстойники, которые могут работать при дозе активного ила до 8 г/л, что позволяет сократить общий объем аэротенков.

Окислительная мощность сооружений зависит от степени загрязненности сточных вод и колеблется в широких пределах. Так, для аэротенков, работающих на полную очистку, она составляет 500-2000 г/сутки на 1м<sup>3</sup> аэротенка.

При БПК<sub>полн</sub> менее 500 мг/л применяют обычные аэротенки с подачей сточной воды и активного ила в начало аэротенка.

При ядовитых и трудно окисляемых веществах в поступающем стоке, а также при БПК<sub>полн</sub> более 500 мг/л применяют аэротенки-смесители. Их конструкция позволяет выравнивать скорость потребления кислорода и концентрацию загрязнений по длине аэротенка. Аэротенки-смесители - это огромные резервуары из железобетона. Здесь очищающее начало - активный ил из бактерий и микроскопических животных. Все эти живые существа бурно развиваются в аэротенках, чему способствуют органические вещества сточных вод и избыток кислорода, поступающего в сооружение потоком подаваемого воздуха. Бактерии склеиваются в хлопья и выделяют ферменты, минерализующие органические загрязнения. Ил с хлопьями быстро оседает, отделяясь от очищенной воды. Инфузории, жгутиковые, амёбы, колероватки и другие мельчайшие животные, пожирая бактерии, неслипающиеся в хлопья, омолаживают бактериальную массу ила. Сточные воды перед биологической очисткой подвергают механической, а после нее для удаления болезнетворных бактерий и химической очистке, хлорированию жидким хлором или хлорной известью. Для дезинфекции используют также другие физико-химические приемы (ультразвук, электролиз, озонирование и др.)

### *Основные методы утилизации активного ила*

Целью обработки осадка является уменьшение объема осадка путем эффективного обезвоживания, что способствует его дальнейшей обработке и окончательному удалению. Целью уплотнения осадка является:

- способствование метановому брожению;
- уменьшение объема осадка, вывозимого на сельскохозяйственное использование;
- способствование действию средств обезвоживания;
- упростить обработку осадка таким образом, чтобы процессы уплотнения происходили в одном просто управляемом и контролируемом сооружении.

В среднем в году очистка должна уменьшать БПК<sub>5</sub> не менее чем на 90%, БПК<sub>5</sub> сбрасываемой очищенной воды не должен превышать 15 мг/л и содержание фосфора в ней должно быть ниже 1,5 мг/л.

Проблема утилизации избыточного активного ила является одной из важнейших при биологической очистке сточных вод. Затраты на утилизацию ила достигают 50% общей стоимости процесса биологической очистки.

В связи с необходимостью приведения в соответствие массообменных характеристик аэротенков с оптимальным возрастом ила прибегают к отделению последнего от очищенной воды и возврату основного его количества в аэротенки. Благодаря чему время аэрации жидкости обычно составляет несколько часов, а возраст ила несколько суток.

Отделение ила от очищенной воды производят, как правило, **методом отстаивания**, что обуславливает формирование биоценоза из организмов, обладающих хорошими седиментационными свойствами. Следует отметить, что подача значительной части потока избыточного ила в первичные отстойники будет запускать действие механизма естественного отбора в обратную сторону, ухудшая седиментационные свойства активного ила.

Наиболее эффективным способом обезвоживания отходов, образующихся при очистке сточных вод, **является термическая сушка**. Перспективные технологии с использованием:

- **барабанных вакуум-фильтров,**
- **центрифуг,**

с последующей термической сушкой и одновременной грануляцией позволяют получать продукт в виде гранул, что обеспечивает получение незагнивающего и удобного для транспортировки, хранения и внесения в почву органоминерального удобрения, содержащего азот, фосфор, микроэлементы.

Большое распространение получил **метод анаэробного окисления активного ила в метантенках**.

Сущность метода заключается в сбраживании активного ила без доступа воздуха при  $T=30-40^{\circ}\text{C}$ . Для обеспечения заданной температуры метантенк подогревают паром. Последовательность проведения анаэробного окисления включает в себя:

- обезвоживание активного ила методом прессования;
- загрузка в метантенк;
- подогрев смеси активного ила;
- биохимические процессы анаэробного окисления, в результате которых образуются газы брожения: метан, углекислый газ, угарный газ и др.;
- дренирование сброженного осадка;
- сушка сброженного осадка с последующим превращением в компост;
- сбор и хранение газов;
- сжигание газов в котельной для обеспечения подогрева метантенка.

Наряду с достоинствами получаемого на основе осадков сточных вод активного ила, существует ряд недостатков.

Активный ил после биологической очистки накапливает вещества вредные для растений веществ. В этих случаях необходимы строгий контроль содержания вредных веществ в готовом продукте и определение годности использования его в качестве удобрения для сельскохозяйственных культур. Большие энергетические затраты.

### **Использование активного ила**

Утилизация осадков сточных вод и избыточного активного ила часто связана с использованием их в сельском хозяйстве в качестве удобрения, что **обусловлено достаточно большим содержанием в них биогенных элементов**. Активный ил особенно богат азотом и фосфорным ангидридом.

В качестве удобрения можно использовать те осадки сточных вод и избыточный активный ил, которые предварительно были подвергнуты обработке, гарантирующей последующую их незагниваемость, а также гибель патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов.

В настоящее время известно достаточно много эффективных и достаточно простых в аппаратном оформлении способов извлечения этих примесей из сточных вод.

В связи с широким использованием осадка сточных вод и избыточного активного ила в качестве удобрения возникает необходимость в интенсивных исследованиях возможного влияния присутствующих в них токсичных веществ (в частности тяжелых металлов) на рост и накопление их в растениях и почве.

Извлечение ионов тяжелых металлов и других вредных примесей из сточных вод гарантирует, например, получение безвредной массы избыточного активного ила, которую можно использовать в качестве **кормовой добавки или удобрения**.

#### **4.4.7. Обезвоживание и утилизация осадков сточных вод**

Большое разнообразие состава и свойств, образующихся при очистке осадков сточных вод, практически исключает создание и использование каких-либо универсальных способов обезвоживания.

Образующиеся при очистке сточных вод осадки условно классифицируют на следующие основные категории: минеральные, органические осадки и избыточный активный ил. Наиболее легко обезвоживаются минеральные осадки и гораздо труднее органические осадки и избыточный активный ил. Технологические схемы обработки и последующего обезвоживания органического осадка и избыточного активного ила включают, как правило, следующие стадии - предварительное уплотнение, обезвоживание, термическую сушку (сжигание). Перед обезвоживанием органические осадки можно сбраживать или стабилизировать, а также кондиционировать термореагентной обработкой.

Для снижения влажности осадки, в том числе и избыточный активный ил, уплотняют.

#### ***Методы обезвоживания избыточного активного ила и осадков сточных вод.***

На стадии предварительного уплотнения активного ила наибольшее распространение получили ***отстаивание и флотация***.

Преимущества ***флотационного сгущения суспензии активного ила***:

- простота аппаратного оформления способа;
- незначительная продолжительность процесса;
- удовлетворительные показатели сгущения суспензии активного ила (степень сгущения 3,0-5,0);
- не требуется предварительная реагентная обработка.

Достаточно широкое распространение получила напорная флотация для уплотнения избыточного активного ила. Сущность ее заключается в насыщении воды воздухом со значительным пересыщением им, что обеспечивается созданием избыточного давления в течение некоторого времени. При снижении давления до атмосферного начинают выделяться мельчайшие пузырьки воздуха, которые и флотируют содержащиеся в воде частицы примесей. При использовании такого метода для обезвоживания избыточного активного ила микробную биомассу можно сгустить в 305 раз. Такую степень сгущения следует считать хорошей при достаточно простом аппаратном оформлении процесса

напорной флотации. Однако потери микробной биомассы с осветленной иловой водой при сгущении активного ила напорной флотацией в некоторых случаях сравнительно большие. Для уменьшения потерь микробной биомассы и повышения степени сгущения в исходную суспензию активного ила перед флотацией иногда добавляют реагенты, например растворы электролитов или полиэлектролитов. Интенсификация процесса флотации достигается также введением ПАВ в сгущаемую суспензию активного ила.

Исследования показали, что одним из эффективных методов предварительного уплотнения активного ила является также **электрофлотация**. Степень сгущения активного ила электрофлотацией составляет 3-5 при исходной концентрации 0,6-1,0% абсолютно сухих веществ, а энергозатраты составляют около 1-2 кВт.ч на 1 м<sup>3</sup> исходной суспензии. Наибольшее влияние на процесс электрофлотации оказывает плотность тока.

Для повышения степени извлечения биомассы активного ила следует вводить в исходную суспензию минеральные коагулянты или синтетические флокулянты.

Высокоэффективным методом сгущения осадков сточных вод и избыточного активного ила является **центрифугирование**. Преимущества способа - простота, экономичность и низкая влажность сгущенного продукта; недостаток - большой унос твердой фазы с осветленной жидкостью (фугатом), что приводит к необходимости дополнительной стадии очистки фугата, например сепарированием. Для обезвоживания осадков сточных вод и избыточного активного ила наиболее эффективны непрерывнодействующие, осадительные горизонтальные центрифуги со шнековой выгрузкой осадка. Преимущество этих центрифуг - высокая производительность при низком удельном расходе энергии и массе. Недостатки - невысокая степень сгущения осадка, а также быстрый износ шнека и ротора. Всесторонние исследования безреагентного центрифугирования осадков сточных вод и избыточного ила, показали возможность практического использования этого способа. Исследован новый способ обработки избыточного активного ила, включающий центрифугирование суспензии активного ила, отбираемой из вторичных отстойников. Для повышения эффективности центрифугирования применяют различные химические реагенты, в частности синтетические флокулянты. Обработка флокулянтами катионного типа позволяет повысить эффективность задержания сухого вещества до 95-99 %. Использование центрифуг для механического обезвоживания осадков первичных отстойников представляет собой один из перспективных способов, особенно при применении флокулянтов.

Высокая степень сгущения твердой фазы может быть достигнута **на тарельчатых сепараторах**. Известно, что эффективность сгущения суспензии активного ила с использованием сепараторов существенно зависит от предварительной термореагентной обработки. Эффективность режима термореагентной подготовки суспензии активного ила к сгущению проверена в промышленных условиях.

Технологическая схема обезвоживания активного ила с предварительной термореагентной обработкой, уплотнением напорной флотацией и с последующим сгущением в центрифугах и сепараторах представляется перспективной и практичной.

Для кондиционирования активного ила и осадков первичных отстойников и интенсификаций процесса сгущения можно использовать наряду с тепловой и реагентной обработкой и другие способы, например с добавлением золы, в частности, полученной от сжигания осадков сточных вод. Практический и научный интерес представляет флокуляционно-центробежный способ сгущения суспензий.

Достаточно прочные хлопья образуются в биосуспензиях, в том числе и в суспензии активного ила, при проведении комплексной обработки. Один из наиболее эффективных

способов такой обработки - аэробная стабилизация суспензии активного ила с термореагентной обработкой. Следует отметить, что термореагентная обработка не только усиливает образование агрегатов частиц квазитвердой фазы биосуспензии, но и приводит к обезвреживанию получаемого в дальнейшем готового продукта, что весьма важно при использовании биомассы микроорганизмов в качестве кормовой добавки. Иногда высокий эффект флокуляции достигается только при аэробной стабилизации и термообработке суспензии.

После уплотнения (сгущения) дальнейшее обезвоживание суспензии активного ила достигается выпариванием и сушкой или одной сушкой. Для сушки избыточного активного ила и осадков сточных вод можно рекомендовать распылительные сушилки, непрерывные сушилки струйного типа и сушилки с инертным псевдооживленным носителем.

Поскольку концентрированная иловая суспензия имеет высокую вязкость, перед сушкой ее целесообразно предварительно подогреть. Если же биомасса в дальнейшем будет использоваться в качестве кормовой добавки, то необходима тепловая обработка.

### Установка для сушки ила с коагулянтами

Для обезвоживания ила с коагулянтами рекомендуется применять сушилку со взвешенным слоем инертных тел.

Процесс осуществляется следующим образом (рис. 4.35).

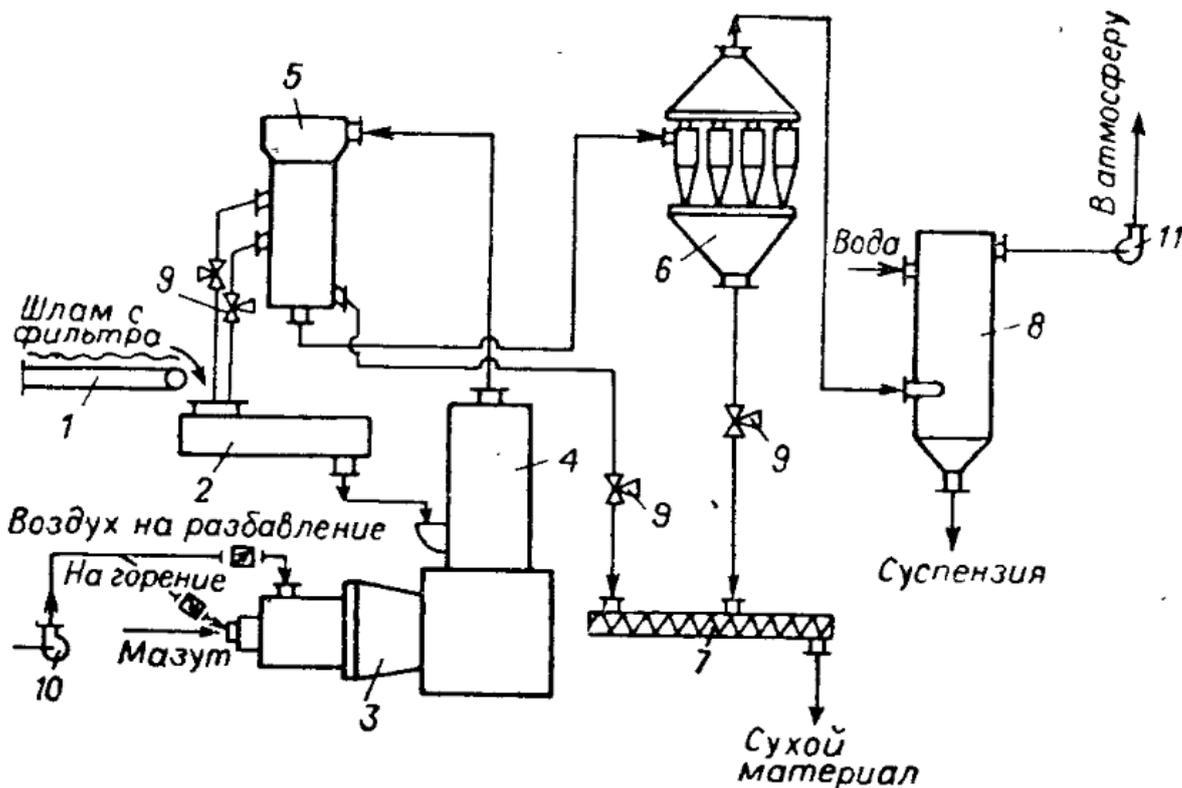


Рис.4.35. Схема установки для осушки ила с коагулянтами.

- 1- Ленточный транспортер, 2 - двухвальных смеситель, 3- топка, 4- сушилка, 5- прямоточный циклон, 6- батарейный циклон, 7- шнек, 9- регулирующий вентиль, 10,11- вентиляторы.

Обезвоживаемый продукт сначала поступает в вакуум-фильтр, а затем в двухвальный смеситель 2, где перемешивается с высушенным материалом из расчета 1:1. Влажность

смеси составляет 45-50 %. Далее смесь подается в сушилку вихревого слоя 4, заполненную инертной насадкой, в качестве которой используется галька или цементный клинкер с частицами размером 5-6 мм.

Теплоносителем и псевдоожижающим агентом являются разбавленные воздухом дымовые газы с температурой 500 °С. Генератором дымовых газов служит топка 3, в которой сжигают либо мазут, либо природный газ.

Температура псевдоожиженного слоя поддерживается на уровне 100-120 °С. Влажный материал контактирует с интенсивно движущимися частицами, обезвоживается, измельчается и вместе с отходящими газами направляется в систему циклонов. После первой и второй ступеней очистки в прямоточном циклоне 5 сухой продукт поступает в двухвальный смеситель, а оставшая часть вместе с сухими частицами из батарейного циклона 6 подается в сборник готового продукта. Давление дымовых газов под газораспределительной решеткой поддерживается около 4-5 кПа.

Количество загрузочного шлама приблизительно соответствует массе инертных частиц. Рабочая нагрузка при сушке паст в аппарате, снабженном мешалкой, составляет 6-8 кг/ч; влажность суспензии активного ила после высушивания примерно 3-5 %; потери суспензии в сушилке с псевдоожиженным слоем около 4%, а в распылительной 9 %.

### *Использование осадков сточных вод и активного ила*

Наиболее эффективным способом обезвоживания отходов, образующихся при очистке сточных вод, является термическая сушка. Перспективные технологические способы обезвоживания осадков и избыточного активного ила, включающие использование барабанных вакуум-фильтров, центрифуг, с последующей термической сушкой и одновременной грануляцией позволяют получать продукт в виде гранул, что обеспечивает получение не загнивающего и удобного для транспортировки, хранения и внесения в почву органоминерального удобрения, содержащего азот, фосфор, микроэлементы.

Наряду с достоинствами получаемого на основе осадков сточных вод и активного ила удобрения следует учитывать и возможные отрицательные последствия его применения, связанные с наличием в них вредных для растений веществ в частности ядов, химикатов, солей тяжелых металлов и т.п. В этих случаях необходимы строгий контроль содержания вредных веществ в готовом продукте и определение годности использования его в качестве удобрения для сельскохозяйственных культур.

Извлечение ионов тяжелых металлов и других вредных примесей из сточных вод гарантирует, например, получение безвредной биомассы избыточного активного ила, которую можно использовать в качестве кормовой добавки или удобрения. В настоящее время известно достаточно много эффективных и достаточно простых в аппаратурном оформлении способов извлечения этих примесей из сточных вод. В связи с широким использованием осадка сточных вод и избыточного активного ила в качестве удобрения возникает необходимость в интенсивных исследованиях возможного влияния присутствующих в них токсичных веществ (в частности тяжелых металлов) на рост и накопление их в растениях и почве.

Представляет интерес практика использования осадков сточных вод в ФРГ. По санитарным соображениям в ФРГ допускается использование в качестве удобрения только незагнивающих, стабилизированных осадков сточных вод, термически высушенных, компостируемых и пастеризованных. Пастеризация осадков заключается в их нагревании до 65-70 °С в течение 20-30 мин, что приводит к уничтожению яиц гельминтов и патогенных микроорганизмов. Более высокий эффект пастеризации достигается при нагревании осадка

до 80-90 °С с последующим выдерживанием в течение 5 мин. В случае образования больших объемов осадков сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, из-за чего их нельзя использовать в качестве удобрения, по-видимому, целесообразно использовать другие пути утилизации, например, сжигание осадков.

Одним из преимуществ этого метода является то, что полученное топливо удобно хранить. В случае сжигания активного ила выделяемая энергия расходуется на производство пара, который немедленно используется, а при переработке ила в метан требуются дополнительные капитальные затраты на его хранение.

Важное значение также имеют методы утилизации активного ила, связанные с использованием его в качестве флокулянта для сгущения суспензий и т.д. Проведенные токсикологические исследования показали возможность переработки сырых осадков и избыточного активного ила в цементном производстве.

Ежегодный прирост биомассы активного ила составляет несколько миллионов тонн. В связи с этим возникает необходимость в разработке таких способов утилизации, которые позволяют расширить спектр применения активного ила.

#### **4.4.8. Вопросы для самопроверки по теме «Очистка сточных вод»**

- С какой целью производят очистку сточной воды?
- Что собой представляет тепловой загрязнение?
- Что может являться источником механического загрязнения воды.
- Что такое ПБК? Какой вид загрязнения оценивается данным показателем?
- Можно ли сбрасывать воду в водоем, значение БПК которой составляет 100 мг/л
- Что такое эвтрофикация? Назовите причины данного явления.
- Чем хозяйственно-бытовые воды отличаются от ливневых и промышленных сточных вод?
- Перечислите методы очистки сточных вод?
- Приведите примеры сооружений очистки сточных вод для устранения механических примесей.
- В чем заключается сущность биологической очистки?
- Составьте блок-схему очистки сточных вод.
- Приведите примеры утилизации отходов сточных вод.
- На чем основан принцип радиального отстойника?
- Назовите способ очистки сточной воды, в котором используют активный уголь.
- В чем заключается сущность адсорбции?
- С какой целью в процесс очистки сточных вод используют процесс коагуляции?
- Что такое активный ил? Для чего он предназначен?
- Перечислите условия для развития активного ила.
- Как влияет концентрация кислорода на развитие активного ила?
- Перечислите преимущества и недостатки некоторых методов утилизации активного ила.

## 5. ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА

### 5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРЮЧЕМ СЛАНЦЕ

Понятия сланец и горючий сланец имеют разные смысловые значения. Глина по-английски – clay. Глина окаменевала и, в результате, образовывался слой, который называется claystone или shalestone. По-русски – сланец. В некотором смысле – все тот же песчаник, только из гораздо более мелких, более плотно упакованных частиц, с меньшей пористостью и худшей связностью пор между собой.

*«Горючий сланец, битуминозный сланец, пропитанный органическим веществом сланцеватый мергель, бурого, темного, иногда черного цвета. Идет на добычу асфальта, гарного масла или на топливо. Встречается в отложениях разных систем, в России в силурийских отложениях Кукерса в Эстляндии (от 33% до 56% органического вещества, хорошо горит), в Симбирской и Нижегородской Губерниях»* - так написано про горючий сланец в энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона.



Рис.5.1. Сланец-кукерсит

Пиробитуминозные сланцы - осадочные породы карбонатно-глинистого (мергелистого), глинистого или кремнистого состава, содержащие 10-50%, редко до 60% сингенетичного осадка на органическое вещество (кероген).

Эстонский сланец-кукерсит имеет коричнево-жёлтую, серую, оливково-серую окраску, листоватую или массивную текстуру.

Термин горючие сланцы иногда применяют для обозначения всех высокозольных твёрдых каустобиолитов, содержащих органические вещества различного происхождения.

**Горючие сланцы** - это плотная слоистая порода осадочного происхождения, имеющая зольность не менее 33% и содержащая органические вещества, которые при термическом разложении дают смолу.

**Кероген** - сингенетичное органическое вещество с высоким выходом смол при сухой перегонке, при ограниченном выходе битумов, экстрагируемых органическими растворителями при низких температурах. Керогенное органическое вещество составляет до 60% сланца и равномерно распределяется в минеральной массе силикатного и алюмосиликатного алюкарбонного состава. Элементарный состав керогена:

- Углерод 77%;
- Водород 9,7%;
- Кислород 0,6%;
- Азот 0,4%;
- Сера 1,7%;
- Хлор 0,6%.

Горючие сланцы, богатые органикой осадочные породы принадлежат к группе сапропеля. Они не имеет определенного геологического определения, ни конкретных химических

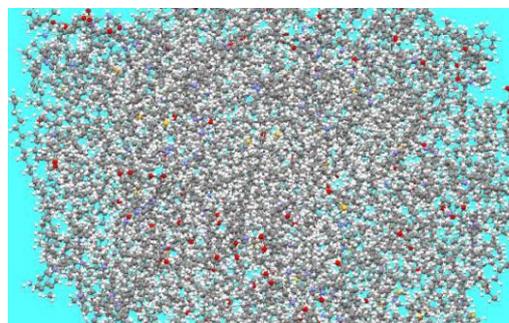


Рис.5.2. Структурная молекула керогена

формул. Горючие сланцы значительно различаются по своей минерализации, химическому составу, возрасту, типу керогена и истории осадконакопления.

Горючий сланец содержит более низкий процент органического вещества, чем уголь. В сланце отношение органического вещества и минеральных веществ находится примерно между 0.75:5 - 1.5:5. В то же время, органическое вещество в сланце имеет соотношение атомов водорода и углерода (Н/С) примерно от 1,2 - 1,8 раза ниже, чем нефть и около 1,5 - 3 раз выше, чем уголь.

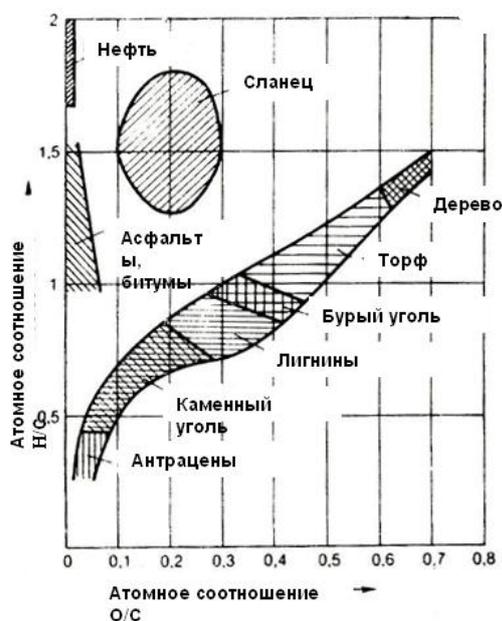


Рис.5.3 Атомное соотношение Н/С.

мезозойскую, 25% — в кайнозойскую. По геологическому возрасту горючие сланцы Прибалтики приурочены к Ордовийскому и Силурийскому периоду Палеозойской эры, а их накопление завершено в третичном периоде Кайнозойской эры.

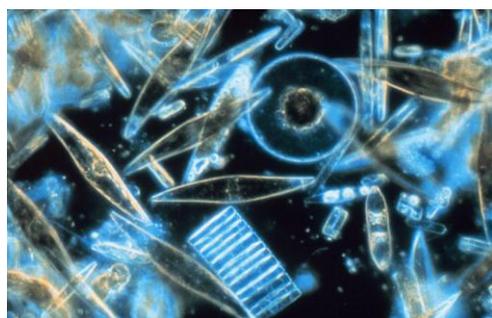


Рис.5.4 Диатомовые водоросли

медленное его погружение и переход из насыщенной кислородом зоны фотосинтеза в зону восстановительной среды.

Атомное соотношение Н/С:

- Сланец 1,0-1,7
- каменный уголь 0,4...0,8
- природная нефть 1,8...2,0

Горючие сланцы большинства месторождений относятся к низкокалорийным топливам, выход смолы составляет менее 10%. «Горючий сланец - не сланцевая глина, и он не содержит нефть».

Горючие сланцы, как и все встречающиеся породы, образование которых связано с остатками живых организмов, относится к **биолитам** («биос» - жизнь,», литос» - камень).

Первые месторождения сланцев образовались в докембрийском периоде, им более 1 млрд лет. Они старше самого древнего угля, которому 300—400 млн. лет. Примерно 40% всех сланцев образовалось в палеозойскую эру, около 30% - в мезозойскую, 25% — в кайнозойскую.

Древние моря 500 миллионов лет назад были населены так называемыми прокариотами (планктон + сине-зелёные водоросли). Кроме сине-зелёных водорослей море было царством диатомовых водорослей (тип одноклеточных водорослей, которые имеют твердый панцирь и размножаются делением, рис.5.4). Все эти водоросли отличались высокой способностью к размножению, создавая в тёплом климате с небольшими колебаниями температуры в короткий срок огромные массы планктона. После отмирания очередной массы планктона происходило очень

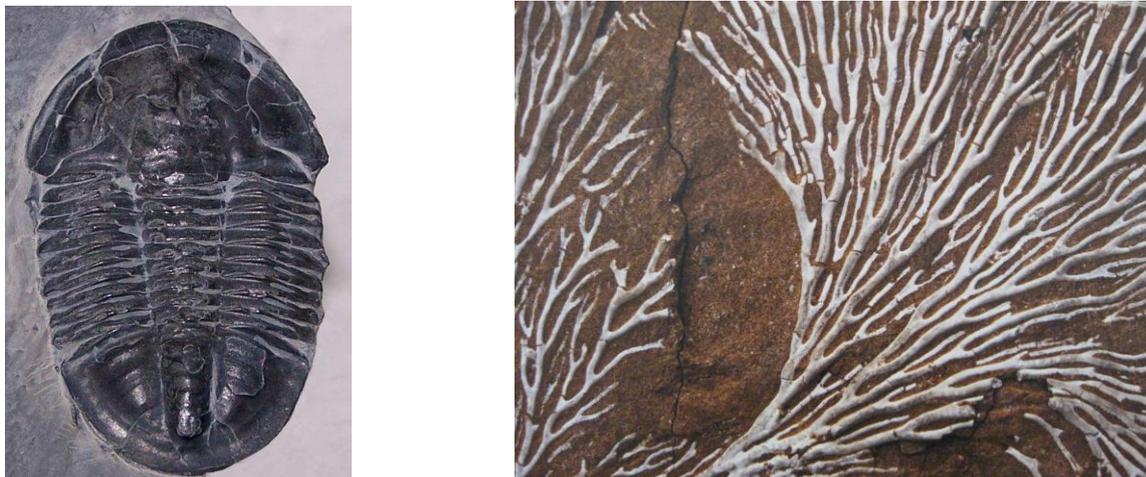


Рис.5.5. Окаменелости в сланцах

В зависимости от результатов конечного превращения биолиты могут быть горючими и негорючими. Акаустобиолиты (негорючие) - мел, кораллы известняк. Каустобиолиты - горючие полезные ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов под воздействием геологических факторов - по условиям образования делятся на каустобиолиты угольного ряда (торф, ископаемые угли, горючие сланцы, янтарь), и каустобиолиты нефтяного и нафтоидного ряда (природные битумы, нефти, асфальты, озокериты, природный газ и др.).

Таким образом, горючий сланец – это разновидность каустобиолитов, в которой минеральная часть доминирует над органическим веществом – керогеном.

Кероген является аморфным веществом. Коллоидальные частицы размером около 120 мкм равномерно распределены в минеральной массе горючих сланцев. При тонком помоле горной массы горючего сланца до размера частиц 30-80 мкм и после обогащения методом флотации из кукерситов можно получить органическое вещество содержащее до 90% керогена.

Кероген и минеральная часть горючих сланцев находятся в практически трудноразделимой смеси. Эта характерная особенность горючих сланцев осложняет их глубокое обогащение. Строение горючих сланцев представляется сложной мозаикой из органического вещества и минеральной массы кальцита и глинистых частиц. Кальцит образует каркас наподобие глиняных сот, внутри которых находятся сгустки керогена размером до 120мкм. В минеральной массе содержатся редкоземельные и радиоактивные элементы и иногда в большом количестве.

### *История переработки сланца*

Люди использовали сланец с давних времён доисторических времен и в качестве украшений, и в качестве топлива. В 10-ом веке метод извлечения нефти из "битуминозного сланца" был описан арабскими врач Masawaih аль-Мардини (Mesue Младшего).

Слово petroleum ("каменное масло") означало раньше сланцевую смолу, и лишь впоследствии так стали называть нефть. Во Франции в местечке Атунь уже в 1835 году из сланцев в небольшом количестве извлекалась сланцевая смола, а продукты переработки смолы демонстрировались на Парижской выставке в 1839 году.

В Британских патентах упоминание горючих сланцев появилось в 1841 году, когда французский граф Де-Хомпеш получил британский патент на производство смолы из битуминозных сланцев. Этот патент предназначался для охраны в Соединенном королевстве процесса, который был запатентован Селигом во Франции в 1838 году. В 1850 году шотландский химик Джеймс Янг получил британский патент на производство смолы низкотемпературной сухой перегонкой «угля» в закрытых сосудах. По истечении срока патента Янга в 1864 году вошло в эксплуатацию не менее 38 новых маленьких заводов по переработке горючего сланца.

В первом десятилетии XX века добыча горючего сланца достигала в 1910 году 3 млн. тонн. К этому времени шесть сланцевых компаний имели 13 сланцеперерабатывающих заводов и четыре предприятия по переработки сланцевой смолы. (Д. Стюард. История, технология и экономика использования горючих сланцев в Соединенном королевстве)

В 1860 году стали перерабатывать горючие сланцы в Канаде и в 1900 году – в Новой Зеландии. Добыча сланца в США началось с 1857 года в штате Огайо. В 1897 была начата разработка сланцев формации Грин - Ривер США. В 1926 году правительство США создало Федеральный совет по сохранению запасов нефти. По результатам своей деятельности Совет подготовил доклад. "Общие наличные ресурсы в насосных и фонтанирующих скважинах, – говорилось в его докладе, – составляют около 4,5 млрд баррелей, которых теоретически хватит всего лишь на шесть лет".

Естественно, цены на нефть, составлявшие в 1925 году \$1,68 за баррель, в 1926-м преодолели психологически важный рубеж и достигли \$1,88. Больше всех проблемой обеспокоилось руководство Standard Oil, которая с начала 1920-х годов безуспешно билась над созданием заменителя нефти из горючих сланцев. Отказавшись создать собственную технологию, компания обратила внимание на немецкие достижения.

**Баррель** (англ. barrel, буквально — бочка) - мера вместимости и объёма в системе английских мер.

В США различают:

- баррель сухой 115,628 дм<sup>3</sup>
- нефтяной 158,988 дм<sup>3</sup>

Английский баррель (для сыпучих веществ) равен 163,65 дм<sup>3</sup>.



Рис.5.6. Немецкий инженер и изобретатель Николаус Отто (1832-1891)

### *Альтернативное топливо*

Задача производства синтетических жидких топлив возникла вначале 20 в. в связи с отсутствием во многих промышленно развитых странах значительных нефтяных месторождений при непрерывно растущих масштабах ее потребления. Первые четырехтактные двигатели были разработаны **Николаусом Отто** и выпускались его фирмой с конца 1870-х годов. Они работали на светильном газе (смесь метана, окиси углерода, водорода и других газов, получаемая при сухой перегонке каменного угля).

Однако более поздние опыты показали, что лучшим топливом является бензин, а самым дешевым сырьем для него служит нефть, роль которой как энергоносителя с 1890-х годов

неуклонно возрастала.

Вместе с тем поиски альтернативного сырья шли уже с начала XX века. Во время первой мировой войны на повестку дня встал вопрос об использовании горючих сланцев из-за ограниченного доступа к традиционным нефтяным ресурсам и массового производства автомобилей и грузовиков, которые сопровождаются увеличением потребления бензина.

В 1913 году немецкий химик Фридрих Бергиус разработал процесс гидрогенизации угля, в ходе которого под действием высокого давления из каменного угля получался жидкий углеводород – фактический заменитель нефти.

Реакция водорода с углеродом по схеме



Вскоре открытие Бергиуса заинтересовало германское правительство, поскольку с началом первой мировой войны Германия оказалась отрезанной от заморской нефти, а угля в стране



Рис.5.7. Фридрих Бергиус – немецкий химик-технолог (1884 – 1949гг.)

было в избытке. В 1915 году Бергиус построил завод в Рейнау, однако наладить процесс гидрогенизации в промышленном масштабе так и не смог из-за технологических сложностей.

В 1925 году Бергиус продал патент на свой метод компании BASF, которой руководил крупный химик Карл Бош. Вскоре BASF слилась с другими немецкими химическими гигантами в единый концерн IG Farbenindustrie, который под влиянием Боша, возглавившего концерн, построил завод по производству синтетического бензина. Первая крупная установка для получения бензина из бурого угля (100 тыс. тонн в год по бензину) была введена в Германии (1927). В 1926 году глава отдела научных разработок Standard Oil, побывавший на предприятиях BASF докладывал: "BASF может получать высококачественное моторное топливо из лигнита и других низкосортных углей в количествах до 50%

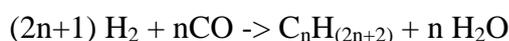
веса угля. Это означает абсолютно полную независимость Европы в вопросе снабжения бензином". Вскоре глава Standard Oil предложил руководству IG Farbenindustrie продать права на все патенты Бергиуса, связанные с производством искусственного жидкого топлива. Был найден компромисс: Farbenindustrie передавала Standard Oil права на производство и продажу искусственного горючего по всему миру, кроме самой Германии, а Standard Oil подключала к проекту свои финансовые ресурсы. Однако уже в 1930 году планы Standard Oil изменились, поскольку в Техасе были обнаружены гигантские запасы нефти. Естественно, Standard Oil, владевшая как настоящей нефтью, так и правами на производство ее заменителя, предпочла совершенствовать буровые установки, а не метод Бергиуса и производство синтетического бензина осталось чисто германским бизнесом.

В 1926 немецкие химики Фишер и Тропш патентуют свой процесс ("F-T-process"). С приходом Гитлера к власти в Германии стало развиваться производство газогенераторной техники, а производители синтетического бензина стали получать крупные субсидии, поскольку нацисты рассчитывали обеспечить свои вооруженные силы горючим собственного производства. В 1937 году на пяти заводах производилось синтетическое топливо в объёме 4,8 млн. баррелей в год. Но уже в 1938 году Германия производила 10 млн. баррелей синтетического топлива, а в 1943 году – 36 млн. баррелей. Причем немцам удалось наладить даже производство высокооктанового синтетического горючего, пригодного для

авиации. Заводы гидрогенизации были достаточно крупными предприятиями, от 100 до 700 тысяч годового производства топлив. Наибольшее развитие гидрогенизация получила в Германии, где были сооружены шесть заводов общей мощностью 2,5 млн. тонн в год.

Важнейшее технологическое достижение этого периода, определившее в значительной степени возможность промышленной реализации гидрогенизации - разделение превращения углей в жидкие углеводороды на отдельные стадии, поскольку одностадийность требовала большого расхода водорода и применения дорогих катализаторов.

Вынужденная многоступенчатость процесса и использование на первой стадии железного катализатора, низкая активность которого компенсировалась высоким давлением, определили низкую производительность оборудования и экономическую неэффективность гидрогенизации. Это делало производство синтетических жидких топлив путем ожижения углей неконкурентоспособным по сравнению с производством моторных топлив из нефти. Поэтому после второй мировой войны выпуск искусственного топлива, быстро прекратился. Более прогрессивный и технологичный метод Фишера-Тропша в связи с поздним развитием не занял значительного места в индустрии Третьего Рейха, не достигнув ни жидких продуктов углехимии (coal tar), ни даже побочных продуктов нефтехимии (бензол и т.п.)



После войны единственной страной, начавшей производство синтетического бензина после второй мировой войны, стала ЮАР, попавшая в экономическую блокаду. Компания Steenkolen end Olie наладила производство синтетического топлива по методу Фишера-Тропша, и в 1980-х годах ее продукция покрывала половину потребности страны. Разработка технологий, позволяющих обходиться без нефти, тем не менее, не прекращалась ни в США, ни в других странах. Но возвращение к массовому производству синтетического горючего произойдет лишь тогда, когда нефть окажется такой же недоступной, какой она была для Германии времен мировых войн.

### *Сланцевая промышленность в Эстонии*

В эстонском народе есть легенды о горючем камне. Рассказывают и о том, как бедняк собрал коричневатый камень и сложил из него баню, но от разведенного в очаге огня баня загорелась и сгорела дотла.



Рис.5.8. Пауль Когерман (1891 - 1951) - эстонский химик, академик АН Эстонской ССР

Летом 1916 года в районе мызы Кукрузе начались геологические изыскания. В июне 1916 года было добыто 1250 тонн сланца и отправлено для проведения опытов по получению бытового газа на газовом заводе Петроградского политехнического института.

Сланцевая промышленность – это традиционная промышленная отрасль Эстонии, получившая своё начало во времена первой республики.

В 1925 г. Пауль Когерман основал в Тартуском университете лабораторию горючих сланцев, которую в 1936 г. вместе с отделом прикладной химии перевели в Таллиннский технический университет. После второй мировой войны руководителем этой лаборатории стал ректор университета профессор Агу Аарна.

Особый интерес к эстонским горючим сланцам проявляла Германия. Адмирал Erich Raeder писал в своих воспоминаниях «Военно-морской флот Германии заключил долгосрочный договор

в 1935 году с Eesti Kiviõliga через банк Мендельсона и при технической помощи prof. Dr. Drawe. Это гарантировало поставку масла флоту». Сланцевая промышленность использовалась одновременно как база для подготовки немецких специалистов.

Осенью 1941 было учреждено предприятие Baltische Ölgesellschaft in Estland на северо-востоке Эстонии. Руководил этим предприятием остзеец Клаус фон Курзел, который до войны был представителем химического концерна IG Farbenindustrie. Сланцевое производство взяло под свой контроль армейская группа Норд. "Baltische Öl" GmbH получил из Берлина задание разработать план развития Эстонского сланцевого бассейна. Для осуществления плана развития использовали лучших ученых и проектировщиков Германии. В мае месяце 1942 года начали строительство шахт и производств, но не одну из них не запустили. Но сумели восстановить большую часть бывших фабрик. Ввод мощностей производства сланцевого масла проходил очень высокими темпами. В период первой Эстонской республики и германской оккупации сланцевая промышленность Северо-Востока не снижала, а наоборот наращивала свои производственные мощности, используя кредиты банков и крупные государственные заказы, как военно-морского флота, так и сухопутных войск.

Добыча сланца в Эстонии достигла пика в 1968 г. – 45 млн. тонн. Широкомасштабные опытные работы по созданию технологии и установок для термической переработки сланцев и удачное решение этих проблем обеспечили быстрое продвижение этой отрасли. Для обеспечения рентабельности производства в сланцевую промышленность все больше вовлекалось несланцевое сырье (нефтяные смолы, природный газ и пр.). Остро встал вопрос о создании новых агрегатов для термической переработки горючих сланцев. Их освоение породило множество технологических и экологических проблем.

Наиболее исследован и постоянно наблюдается режим процессов добычи и переработки горючих сланцев в отношении защиты окружающей среды в Эстонии. В республике, где сланцевая промышленность является исторически национальной отраслью, делаются первые попытки снизить последствия загрязнения окружающей среды. В настоящее время добыча составляет 12-13 млн. тонн, из которых 3-3,5 млн. тонн идет на термическую переработку и 9-10 млн. тонн сжигается на электростанциях для производства электроэнергии.

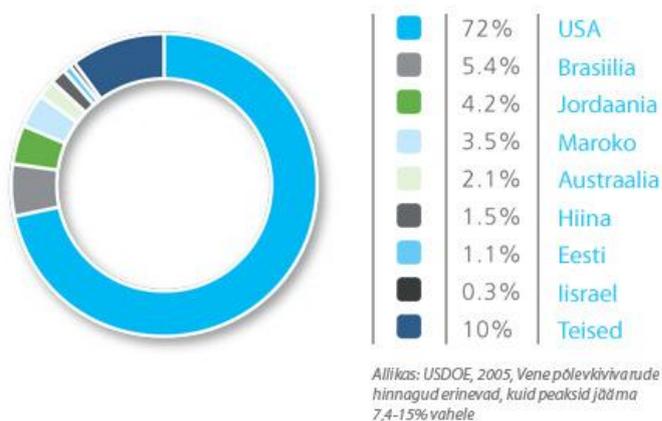
### *Современное значение горючих сланцев*

Интерес к горючим сланцам как источнику энергии значительно вырос в последние десятилетия этого века. Как принято сейчас говорить, «эра дешевой нефти закончилась» и использование альтернативных видов топлива является направлением обеспечения энергетической безопасности государств от внешних поставщиков энергии.

При высоких ценах на природную нефть и продукты переработки нефти экономически выгодной является вовлечение горючих сланцев в топливно-энергетический баланс. Так при себестоимости добычи сланца 10-12 USD за 1 тонну и себестоимости переработки 2 USD за 1 тонну переработка сланца экономически эффективна уже при цене на нефть 40 USD за 1 баррель.

За последние 4 года средняя цена на нефть более 70% времени была выше \$60/bbl, что является достаточным обоснованием для широкого использования нетрадиционных топливных ресурсов, заменяющих нефть. В связи с этим страны, обладающие промышленными ресурсами горючих сланцев, возобновили исследования запасов сланцев и поиск современных технологий по их переработке. Объявлены конкурсы на разработку участков месторождений в США, Иордании, Израиле, Марокко, Египте.

Залежи сланца находят по всему миру. Оценки глобальных залежей горючих сланцев варьируются от 2,8 до 3300 млрд. баррелей сланцевой смолы.. Крупнейшее месторождение



горючих сланцев в мире находится в США Формирование Грин-Ривер, которое охватывает часть штатов Колорадо, Юта и Вайоминг. Запасы горючих сланцев в США составляют 72% мировых ресурсов. Вместе, на США, Россию и Бразилию приходится 86% мировых ресурсов сланцевого масла (рис.5.9.).

Общепринятой классификации горючих сланцев нет, но по свойствам основного продукта переработки сланца - сланцевой смолы может быть выделено три группы месторождений:

Рис.5.9. Запасы сланца в мире

*1-ая группа:* в нее входят сланцы наиболее распространенные на земном шаре (США, Бразилии, Китая, Австралии, Кендерлынского (Казахстан), Болтышского (Украина) месторождений. При термической переработке из этих сланцев получают продукты по своим свойствам близкие к нефти, поэтому возможна их переработка на оборудовании нефтеперерабатывающих заводов.

*2-ая группа:* в группу входят сланцы, смолы которых отличаются высоким содержанием серы и сернистых соединений (Волжские и Морокканские сланцы). В технологии переработки этих сланцев необходимо использовать методы обессеривания сланцевой смолы.

*3-ья группа:* в эту группу входят прибалтийские (кукерситы) и Любанские (Белорусские) сланцы. Эти горючие сланцы при полукоксовании дают продукты, которые невозможно получить из нефти, угля и других сланцев.



Рис. 5.10. Прибалтийский сланцевый бассейн.

Эстонское месторождение горючего сланца-кукерсита (рис.5.10.) является частью Прибалтийского сланцевого бассейна. Эстонские кукерситы являются лучшими в мире горючими сланцами - содержат 20-60% керогена, 20-60% карбонатов и 15-50% обломочного материала. Качество сланцев выдержано в пределах слоев и изменчиво в разрезе сланцевой

толщи и имеет следующие показатели: влажность  $W^r$ -10-13%; зольность  $A^d$  -39-52%; содержание серы  $S_t^d$  - 1,4-1,8%; теплота сгорания  $Q_s^d$  - 10,9-17,3 МДж/кг;  $Q^{ir}$  - 8,7-13,9 МДж/кг.

Горючие сланцы, в основном, расположены в кукурузенском горизонте среднего ордовика, на 15 метровую мощность которого приходится несколько слоев горючих сланцев.

Наиболее мощные и выдержанные по протяженности слои сланца находятся в нижней части кукурузенского горизонта (кохтлаский подгоризонт), где они образуют разрабатываемый в настоящее время промышленный пласт, состоящий из слоев А, В, С, D, Е, F. Общая мощность промпласта составляет 2,7...3,0 метра, а на долю сланцевых слоев приходится 2,2...2,4 метра. Глубина залегания промпласта от 10 до 65 метров и более.

Горючие сланцы Прибалтийского бассейна, как технологическое сырьё, обладают уникальными свойствами и позволяют получать при термической переработке такие продукты, которые невозможно получать из нефти, углей или горючих сланцев других месторождений. Благодаря тому, что в органическом веществе сланца – керогене - большое содержание кислорода (около 10%), при термической переработке образуется смола, большую часть которой составляют кислородосодержащие соединения, в том числе водорастворимые фенолы. Большинство сланцевых продуктов обладают уникальными, специфическими свойствами.

Например, сланцевое масло отличается низкой температурой застывания (не выше  $-25^\circ \text{C}$ ), что позволяет успешно применять его зимой. Данным свойством обладают практически все жидкие продукты сланцепереработки, кроме этого, низкое содержание серы (менее 0,8%) дают смоле заметные преимущества по отношению к некоторым видам нефтяных топлив. Сланцевый смоляной кокс - малосернистый продукт (менее 0,5%S) содержит мало вольфрама и никеля.

В Эстонском месторождении имеется 3,7 миллиарда тонн балансовых запасов кукурузенского сланца (прогнозных запасов, хуже качеством, еще около 3,7 миллиарда тонн). Запасы Тапаского месторождения оценены в 2,5 миллиарда тонн. Эти запасы горючего сланца в Эстонии – мощный энергетический резерв и гарант энергетической независимости страны. Очевидно, что лет через 10-15 стоимость эстонских горючих сланцев, как энерготехнологического сырья, намного превзойдет стоимость всего энергетического комплекса Эстонии. Результат использования сланца в качестве химического сырья мог бы, по ряду оценок, превратить Эстонию в «новый Кувейт».

## **5.2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

### **5.2.1. Аппараты термического разложения горючих сланцев**

К процессам термической переработки твердого топлива, в том числе и горючих сланцев, обычно относят полукоксование (сухую перегонку, швелевание), коксование и газификацию.

Агрегаты термической переработки сланцев – это промышленные печи (реторты) с внутренним и внешним подводом тепла (обогревом) для крупного (крупнокускового, крупномерного) и мелкого сланца (мелочи). В состав одной промышленной установки может входить несколько однотипных агрегатов или технологических ниток.

Название всех прежних и эксплуатируемых ныне агрегатов термической переработки никак нельзя считать удачными. Несколько громоздкие, но зато адекватные содержанию названия имеют агрегаты для переработки мелкозернистого сланца - «установка (устройство) с твёрдым теплоносителем» (УТТ) и «установка полукоксования с псевдоожиженным слоем» (процесс КС).

Иначе обстоит дело с наиболее распространённым названием основного агрегата по переработке сланца - «сланцевый (газо) генератор». В литературе встречаются также следующие названия: «сланцеперегонный генератор», «шахтный генератор», «сланцевый генератор (смолы)», «шахтная печь», «вертикальный ретортный генератор», «сланцеперегонная вертикальная печь» и др. В производстве его называют просто «генератор».

Название «газогенератор» применительно к этому агрегату является неверным. Это название – чисто традиционное, которое обусловлено сходством первых промышленных агрегатов с аппаратами для газификации твердого топлива. Любой альтернативный вариант – «сланцеперегонный генератор», «генератор смолы», «смологенератор», «генератор полукоксования», «вертикальная установка полукоксования», «швель-генератор», «шахтный генератор» и т.п. более точен. Наиболее точно отражающий назначение этого агрегата является термин «сланцевый генератор (смолы)».

Ныне существуют сланцевые генераторы с поперечным потоком (поперечно продуваемым слоем) теплоносителя, с центральным вводом (газового) теплоносителя, с радиально-поперечным потоком (генераторы с кольцевой камерой полукоксования, точнее – с кольцевым сечением камеры).

В зависимости от использования полукокса различают агрегаты с частичной его газификацией и без газификации. Все эти агрегаты можно применять при энерготехнологической схеме полукоксования сланца (крупнокускового или мелкого), чтобы наиболее полно использовать энергетический и химический потенциал сырья. В качестве целевого продукта получают сланцевую смолу, а очищенный газ утилизируют на энергоустановках.

Мощность агрегата или всей установки (станции) (обычно суточную или годовую) приводят двояко: по сланцу или по вырабатываемой смоле. В первом случае говорят о пропускной способности, во втором – о производительности.

Эффективность процесса обычно характеризуется химическим, термическим или энергетическим (общим) КПД. Первый равен отношению потенциальной теплоты в полезных продуктах к теплоте сгорания исходного сланца. При определении второго учитывается и расход тепла непосредственно на ведение технологического процесса. Энергетический КПД учитывает также эквивалентные затраты электроэнергии и пара, то есть характеризует эффективность использования всего тепла.

Важным показателем процесса является удельный выход первичной (или сырой смолы) на рабочий сланец, а также относительный выход смолы – от её лабораторного выхода (то есть в сравнении с потенциалом). Эффективность процесса характеризует и содержание остаточного углерода в коксозольном остатке.

### 5.2.2. Продукты термической переработки сланцев

Смесь выделившихся при термической переработке сланцев летучих веществ и газов носит название «парогазовые продукты» или «парогазовая смесь ПГС». Парогазовые продукты термолabileльны и склонны к дальнейшим термическим превращениям. Поэтому первичными называют продукты, не претерпевшие дополнительного (вторичного) термического воздействия.

В зависимости от типа агрегатов термической переработки сланцев различают генераторную, туннельную, камерную смолы. Суммарную сланцевую смолу составляют её широкие фракции, которые выделяются в системе конденсации. Для данного продукта не рекомендуются термины «сланцевое масло», «цельная смола», «синтетическая нефть», «дёготь».

Для обозначения сырых фракций смолы используют условные наименования – «лёгкая, легкосредняя, средняя и тяжёлая смола». Эти фракции иногда называют маслами. Однако термин масло лучше использовать по отношению к товарному (готовому) продукту – «сланцевое топливное масло», «масло для пропитки древесины», «масляный антисептик», «дорожное масло» и др.

В случае сырых фракций возможны термины типа – «фракция газотурбинного масла (топлива)», «дизельная фракция».

Неочищенные лёгкие фракции сланцевой смолы часто называют бензинами, например «печной, газовый, камерный бензин». Их логичнее называть фракциями, например – «фракция газового бензина».

Содержащиеся в сланцевой смоле химические соединения могут быть нейтральными, кислыми и основными (последние не характерны для смолы сланца-кукерсита). В смоле кукерсита преобладают кислород (о)-содержащие (кислородные) и серосодержащие (сернистые, сераорганические) соединения. Среди кислородсодержащих соединений важными являются гидроксильные (фенолы), карбоксильные (карбоновые кислоты) и карбонильные (кетоны) соединения.

Сланцевый генераторный газ кроме собственного газа полукоксования содержит и газ-теплоноситель, который, в свою очередь, состоит из обратного газа и газов горения и газификации.

Твёрдый остаток термической деструкции горючих сланцев – это полукокк, кокс или зола (шлак). Иногда используют термины «коксозольный», «зольный» или «шлакозольный остаток», «генераторная зола», «камерный кокс», «черная зола» (остаток УТТ). В

переводной литературе встречаются такие термины «деградированный сланец», и «отработанный сланец».

Остатками сжигания сланца являются золошлаковые отходы, например пылевидная, циклонная зола и т.д.

К отходам сланцепереработки относятся и, так называемые, фусы. Это водная смесь твёрдых сланцевых, коксозольных и других частиц со смолой, которая накапливается на дне отстойников тяжелой смолы.

Вода, отделяемая от смолы в смолоотстойниках, носит название смольная (подсмольная или надсмольная) вода. Её составляют влага топлива и газа носителя, вода разложения (так называемая пирогенная вода) и конденсат пара, подаваемого в агрегат. Вода содержит растворенные в ней фенолы, поэтому её называют фенольной. Другая часть фенольных (так называемых промывных) вод образуется при дополнительной водной обработке смолы и её отдельных фракций. Эти воды смольными обычно не называют.

Сточными водами сланцепереработки называют любые водные стоки, направляемые в природные водоёмы, например сток золоотвалов, дефенолированную фенольную воду и др.

Сланцевые фенолы, образующиеся в термической переработке сланца-кукерсита, в конденсационной системе распределяются между двумя несмешивающимися жидкостями - смолой и смоляной водой. Поэтому под суммарными сланцевыми фенолами следует понимать все фенолы, растворённые как в воде (водорастворимые), так и в смоле (маслорастворимые, смоляные). Основную массу выделяемых из фенольных вод водорастворимых фенолов составляют алкилпроизводные резорцина (алкилрезорцины). Поэтому их называют двухосновными, двухатомными. Первые два термина адекватно отражают химическую природу основной массы продукта, но применительно ко всей смеси все же неточны.

Маслорастворимые (смоляные) фенолы, которые содержатся в смоле или её фракциях или остаются в них после промывки также состоят из представителей одно и двухатомных фенолов.

Для очистки смол (их подготовки к дальнейшей переработке) предусмотрено ряд методов. Обеззоливание (освобождение от механических примесей и золы) и обессоливание (освобождение от минеральных солей) осуществляют в термоотстойниках после разбавления смолы легкими фракциями и обработки её водой при повышенных температуре и давлении.

Основным многотоннажным продуктом является «сланцевое топливное масло» (жидкое котельное топливо) иногда называют «топочным маслом» или «сланцевым мазутом».

Сланцевое топливное масло относится к искусственным жидким топливам. Называть его синтетическим неверно.

### **5.2.3. Термическая переработка твердого топлива**

Термическая переработка твердого топлива основана на свойстве его органического вещества разлагаться при повышении температуры. Как технологический процесс термическое разложение применяется, в основном, с целью получения нового вида топлива.



- куски сланца слипаются между собой;
- прилипают к стенкам агрегата.

Явление битуминизация объясняется тем, что в интервале 320-380<sup>0</sup>С образуется основная масса сланцевой смолы, однако такой температуры недостаточно для испарения образовавшейся смолы.

Основным способом борьбы с битуминизацией является увеличение скорости нагрева сланца. Быстрое увеличение температуры заставляет образовавшуюся смолу испаряться - смола уходит в виде пара, не давая кускам сланца превратиться в жидкую массу.

При температуре до 400<sup>0</sup>С происходит ещё образование некоторого количества смолы, но уже при температуре 450<sup>0</sup>С выделение смолы прекращаются. Сланец превращается в полукокс.

При температуре около 500<sup>0</sup>С этот полукокс ещё не полностью разложился и содержит, кроме углерода, незначительное количество Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub> и S (и минеральное вещество). Поэтому его называют полукоксом.

При дальнейшем нагревании полукокса больше 500<sup>0</sup>С из него выделяется небольшое количество газа. Далее, в результате разложения карбонатов, начинается выделение СО<sub>2</sub>. Полукокс превращается в кокс. Но такой кокс экономической ценности не представляет.

Процесс нагрева крупного куска сланца идёт по следующему механизму:

Первоначально при повышении температуры на поверхности куска образуется микрозона полукоксования толщиной 25-30 мм, которая передвигается от периферии к центру куска со скоростью 20-30мм/ч.

Кусковой сланец неоднороден по структуре и составу и в процессе термического разложения: часть его состоит из неразложившегося сланца и часть из твёрдого остатка термического разложения - полукокса на небольшом участке куска толщиной 2-3 мм, в котором протекают реакции разложения.

Вот почему целиком и одновременно в пластическое состояние (термобитум) способен переходить лишь мелкозернистый сланец, поэтому такой сланец в генераторах агрегатах не перерабатывается.

Основным фактором, влияющим на технический выход смолы  $T_{sk}^d$ , является скорость эвакуации образующейся паро - газовой смеси из реакционного объёма шахты полукоксования, то есть, чем выше скорость удаления парогазовой смеси из зоны высоких температур, тем больше вероятность сохранения первичных продуктов разложения и снижение вероятности возникновения вторичных реакций разложения первичных продуктов.

Следует отметить, что образование сланцевой смолы происходит за счет водорода органической массы, которого в сырье недостаточно и выход смолы, по сравнению с выходом полукокса, невелик: 10-20% от органической массы в случае углей и 50-70% в случае сланцев.

Под действием высокой температуры из молекул органического вещества сланцев (керогена) выделяются в первую очередь наиболее слабо связанные газообразные вещества, в основном диоксид углерода и сероводород.

Начало термического разложения сланца с изменением внешнего вида (потемнением окраски) и появлением запаха наблюдается уже при 200°С. При 270-290 °С начинается активное выделение так называемой пирогенной воды.

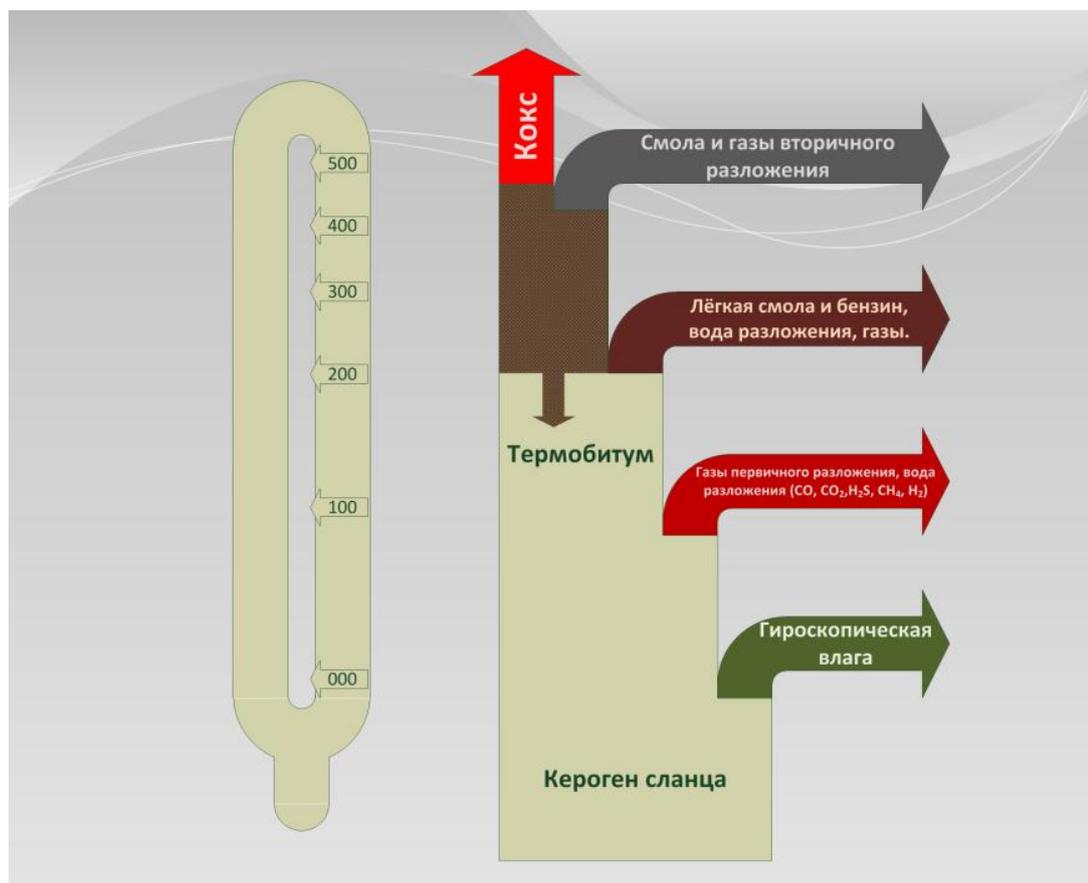


Рис.5.11 Стадии термического разложения горючего сланца

Дальнейшее нагревание кусков сланца приводит к более глубоким изменениям. При 325-350°С появляется смола. Часть сланца при температурах 350-380°С переходит в полужидкое состояние. Это явление называется битуминизацией. Быстрое повышение температуры заставляет образовавшуюся смолу испаряться, смола уходит в виде пара, не давая кускам сланца превратиться в жидкую массу. Это обстоятельство имеет огромное значение при термической переработке сланца, и его непременно следует учитывать. При повышении температуры до 450°С выделение смолы практически прекращается. Сланец превращается в полукокс.

При дальнейшем нагревании полукокса (выше 550°С) из него выделяется небольшое количество газа. Газ образуется мало, так как запасы водорода и кислорода в полукоксе невелики. Смола почти не выделяется.

Далее, в результате разложения карбонатов, содержащихся в минеральной части сланца, начинается выделение диоксида углерода. Полукокс превращается в кокс. Пользы от прокаливании полукокса до 800-1000°С мало, так как количество получаемого газа не покрывает расхода теплоты на процесс, а кокс ценности не представляет.

Таким образом, кероген горючего сланца проходит следующие этапы термической деструкции (независимо от используемого теплоносителя и скорости процесса пиролиза).

**Таблица 5.1. Этапы термической деструкции керогена горючего сланца**

Температура, °С	Процесс
100...105	Выделение механически связанной воды
170...180	Выделяются газы адсорбированные в сланце
270...290	Выделение пирогенетической воды, CO <sub>2</sub> и SO <sub>2</sub>
325...350	Начало выделения смолы и углеводородных газов
325...390	Образование термобитума
420...450	Активная точка термического разложения
450...500	Полукоксования заканчивается, остаётся полукокск
>500	Вторичные процессы пиролиза продуктов полукоксования

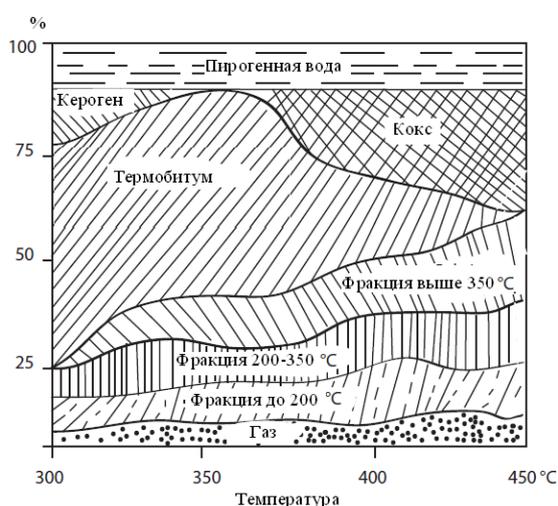


Рис. 5.12. Зависимость выхода продуктов термического разложения горючего сланца-кукерсита от температуры

определяет выход смолы.

Не весь кероген превращается в сланцевую смолу. Основной составной частью керогена является углерод (77-78%). Основным элементом, с которым углерод образует жидкие (или газообразные) соединения - углеводороды, является водород. Если в керогене было бы больше водорода, твердый остаток при термическом разложении не образовался бы. Но водорода не хватает.

Таким образом, получается, что часть керогена превращается неизбежно в полукокск, состоящий в основном из углерода. Можно заключить, что водород, которого в керогене содержится (9-10%), значительно меньше, чем углерода,

**Таблица 5.2. Баланс продуктов термического разложения сухого сланца.**

Продукты	В расчёте на сланец		В расчёте на кероген	
	кг/кг	%	кг/кг	%
Смола	0,214	21,4	0,67	67,0
Газ	0,032	3,2	0,10	10,0
Пирогенная вода	0,016	1,6	0,05	5,0
Твердый остаток	0,738	73,8	0,18	18,0
Итого	1,000	100,0	1,000	100,0

## 5.2.4. Характеристика готовой продукции



Рис.5.13 Генераторная смола.

**Смола** - основной продукт термического разложения сланца, смола весьма чувствительна к действию тепла, и способна разлагаться при нагревании.

**Генераторная смола** – это жидкость темного цвета со своеобразным запахом, представляющая собой смесь различных органических соединений. Среди них около 60% кислородных соединений, в том числе 25% фенолов.

В состав генераторной смолы входит (по объему) 83 % углерода, 9,7% водорода, 6,4 кислорода, 0,9% серы.

Эти показатели определены в основном природой сланца, конструкцией генератора и характером процесса переработки. Некоторые технические показатели качества генераторной смолы – содержание воды и механических примесей, зольность – зависят в значительной мере от работы генератора. Эти показатели нормируются технологическими регламентами. С генераторных установок тяжелую и среднюю смолы обычно откачивают отдельно.

**Масло сланцевое топочное** представляет собой смесь фракций сланцевой смолы и применяется для сжигания в котельных установках и промышленных печах.

Таблица 5.3. Характеристики сланцевого топочного масла

Наименование показателя	Норма					Метод испытания
	VKG extra light	VKG light	VKG sweet	VKG C	VKG D	
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , макс.	923,0	965,0	994,0	Не норм.	Не норм.	ASTM D4052
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт, макс.	4,0	8,0	25,0			ASTM D445 или ISO 3104
Вязкость условная при 80 °С, градусы, макс.				1,5	2,8	ASTM D1665
Массовая доля воды, %, макс.	0,3	0,3	1,0	1,0	1,0	ASTM D95 или ISO 3733
Массовая доля золы, %, макс.	0,02	0,02	0,02	0,08	0,1	ASTM D482 или ISO 6245
Массовая доля серы, %, макс.	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	ASTM D4294
Температура вспышки, °С в: открытом тигле, мин. закрытом тигле, мин.	50	55	67	-10	61	ISO 2592 ASTM D93 или ISO 2719
Температура застывания, °С, макс.	-30	-24	-17	-25	-15	ASTM D97
Удельная теплота сгорания, низшая, Q <sub>сб</sub> , МДж/кг, мин.					40,0	ASTM D4868

**Побочными продуктами** является *генераторный газ* и *фенольная вода*. Генераторный газ идет на ТЭЦ, а фенольная вода поступает на дефеноляцию.

*Генераторный газ* относится к категории газов с низкой теплотой сгорания. Его выход и теплота сгорания зависят от технологического режима переработки сланца (на режиме без газификации полукокса генераторного газа получается меньше). С ростом теплоты сгорания перерабатываемого сланца выход газа немного увеличивается.

Генераторный процесс в целом подчинен единой цели – получению смолы с высоким выходом. Поэтому в интересах качества газа процесс не регулируют. Тем более, что повышение теплоты сгорания газа служит, как правило, признаком разложения (пиролиза) смолы в генераторе.

Относительно высокое содержание диоксида углерода при режиме с газификацией полукокса объясняется высокой степенью разложения карбонатов минеральной составляющей сланца. При режиме без газификации карбонаты разлагаются меньше и, кроме того, в зоне теплообменника диоксид углерода и сероводород, будучи кислыми компонентами газа, связываются частично с коксозольным остатком, содержащим щелочные компоненты. В генераторном газе содержание кислорода не превышает 1%. Газ малых генераторов, работающих без принудительного дутья, содержит обычно около 1,5% кислорода. Содержание кислорода нормировано технологическими регламентами генераторных установок: кислорода в газе не должно быть < 2%.

В генераторном газе содержится и газбензин, представляющий собой смесь парообразных углеводородов с низкой температурой кипения. Содержание газбензина колеблется в пределах 15-25 г/м<sup>3</sup>.

Генераторный газ используется внутри предприятия как топливо для котельных и технологических печей. В топках котлов, благодаря подогреву воздуха и наличию больших нагретых поверхностей, генераторный газ горит неплохо. Все же для повышения устойчивости горения в топку дается дополнительно около 10% (по объему) газа с более высокой теплотой сгорания – так называемого газа подсветки.

Подсмольная вода генераторных установок содержит заметное количество растворенных органических соединений, основную массу и ценность которых составляют фенолы. Поэтому подсмольную воду часто называют фенольной водой. Чем дольше в аппаратах отделений конденсации вода находится в контакте со смолой, тем больше фенолов переходит в воду. Кроме фенолов в подсмольных водах обнаруживается немного (0,1-0,5 г/л) уксусной кислоты, кетонов, аммиака и других химических соединений.

К подсмольным водам генераторных установок предъявляют требования по резкому ограничению содержания смолы. Наличие смолы в воде плохо и для самой генераторной установки (потеря основной генераторной продукции), но оно мешает и процессу обесфеноливания воды, портит качество получаемых фенолов в воде.

### **5.2.5. Виды термической переработки горючих сланцев**

#### *Полукоксование горючих сланцев*

Под полукоксованием понимают нагревание твердого топлива без доступа воздуха. При этом органическое вещество топлива разделяется на парообразные углеводороды, способные при охлаждении конденсироваться в смолу, и на газообразные неконденсирующиеся соединения. Кроме того, образуется вода и получается полукокс.

В технической литературе приводятся разные температуры полукоксования (450-500, 500-600°С), которые размещаются в интервале 450-700°С. Поскольку сланцевые полукоксы и кокс являются не целевыми продуктами, а отходами производства, то четкое разграничение этих понятий не имеет существенного значения. С учетом особенностей поведения сланца при термическом разложении будем считать процессом полукоксования нагревание без доступа воздуха при температурах 450-550°С.

Полукоксы образуются в сланцевых генераторах и установках с твердым теплоносителем.

### Коксование горючих сланцев

Коксованием твердого топлива принято называть нагревание без доступа воздуха при температурах выше 700°С. Коксование сланца происходит в камерной печи, предназначенной для получения газа. Сланцевый кокс из-за высокого содержания минерального вещества находит весьма ограниченное применение (лишь в производстве цемента и ваты), основная масса вывозится в отвал. Продукты полукоксования называются в отличие от продуктов коксования первичными, так как они меньше изменяются в процессе термического разложения сланца. Часть жидких углеводородов – смолы – разлагается, причем не только увеличивается выход газа, но и меняется его состав.

В газе становится больше водорода, оксида углерода и легких углеводородов, являющихся конечными продуктами разложения более тяжелых углеводородов. Самыми устойчивыми к воздействию высоких температур (700-800°С и выше) являются метан, этан – наиболее легкие углеводороды. Чем выше температура переработки сланца, тем больше можно обнаружить в газе метана и этилена. При мягких условиях полукоксования в газе относительно меньше метана, этилена и больше пропана, бутана, бутилена.

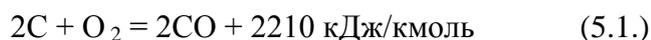
Целевым продуктом процесса полукоксования – смола, глубокое разложение углеводородов здесь нежелательно. При полукоксовании необходимо избегать высоких температур или, по крайней мере, сократить время пребывания сланца и продуктов термического разложения в зоне высоких температур.

### Газификация горючих сланцев

Под газификацией твердого топлива понимают превращение органического вещества топлива с помощью газифицирующих агентов в газ (смесь газов). В качестве газифицирующих агентов применяют обычно воздух, кислород, водяной пар и диоксид углерода.

Газификация самого сланца промышленного применения не нашла. Зато немалое практическое значение имеет газификация сланцевого полукокса, содержащего до 15% углерода.

При подаче в слой раскаленного полукокса паровоздушной смеси углерод вступает в реакции газификации:



Реакция (5.1), протекающая в условиях недостатка кислорода, - основная реакция газификации сланцевого полукокса. В результате ее в газификаторе получается оксид углерода (угарный газ), относящийся к горючим компонентам генераторного газа.

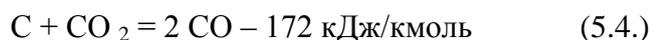
Реакция (5.2.), имеющая также большое значение, протекает при достаточном содержании кислорода; она идет в тех участках слоя полукокса, которые находятся вблизи мест подвода воздуха или паровоздушной смеси. В результате реакции (2) выделяется относительно больше тепла, но получается диоксид углерода – негорючий (балластный) компонент генераторного газа.

Газификация – это обычные реакции неполного (5.1.) и полного (5.2) сгорания топлива. Знак плюс перед цифрами в уравнениях реакции означает, что реакция экзотермическая, то есть идет с выделением тепла, а знак минус – что реакция эндотермическая, то есть с поглощением тепла.

Тепловой эффект реакции выражается обычно в килоджоулях в расчете на киломоль исходного вещества – в данном случае углерода.

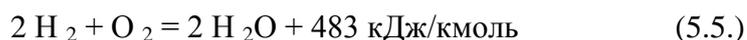
Реакция (5.3.) относится к эндотермическим. Для ее протекания необходима температура примерно 1000°С. Исследованиями состава газа из газификатора показано, что в современных сланцевых генераторах разложение водяного пара углеродом горячего полукокса происходит в малом количестве.

В условиях отсутствия кислорода с углеродом полукокса может реагировать и диоксид углерода:



Реакция (5.4.) протекает и в случае применения для газификации полукокса горячего дымового газа, состоящего в основном из диоксида углерода. Как видно по уравнению (5.4.), эта реакция эндотермическая, значит, может идти лишь с подводом тепла извне.

Органическое вещество полукокса содержит, помимо углерода, также немного водорода. Под действием кислорода паровоздушного дутья водород сгорает:



В результате реакции (5.5.) образуется водяной пар и выделяется много тепла.

### **5.2.6. Факторы, влияющие на процесс полукоксования**

Полукоксование процесс термического разложения твердого топлива без доступа воздуха при 500 – 600°С - сложный физико-химический процесс, при котором протекает ряд последовательных и параллельных реакций с различными энергиями активации. На процесс термической переработки твердых топлив оказывают влияние следующие факторы:

- природа топлива;
- температура процесса;
- скорость нагрева частиц топлива;
- размер частиц топлива;

- давление.

### *Влияние природы топлива на процесс полукоксования*

Природа топлива оказывает влияние на выход и качество продуктов полукоксования. Содержание отдельных элементов в топливе способствует образованию тех или иных продуктов полукоксования.

Топлива, содержащие в своем составе больше кислорода, образуют при полукоксовании больше газа. Чем больше содержится в топливе водорода, тем выше выход смолы при полукоксовании. От химического состава топлива зависит начало термического разложения топлива. Чем больше в нем кислорода, тем легче идет процесс термического распада, тем ниже температура, при которой начинается выделение газа и смолы, и тем ниже лежит так называемая **активная точка термического** разложения топлива.

*Активной точкой термического разложения твердого топлива* называют начало интервала температур, в котором органическая масса угля претерпевает бурный распад.

### *Влияние органической массы на процесс полукоксования*

С понижением содержания в перерабатываемом сланце органической массы при всех прочих равных условиях доля суммарных фенолов в генераторных смолах уменьшается.

Одновременно несколько возрастает степень ароматизации легкосредних фракций и понижается выход смолы в расчете на органическую массу сланца.

Она имеет место и при полукоксовании мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем. Такие изменения можно объяснить усилением процесса пиролиза летучих продуктов: по мере снижения содержания в сланце органической массы длительность контакта этих продуктов с нагретой минеральной частью в реакционной зоне увеличивается.

### *Влияние размера кусков сланца и свободного оксида кальция на процесс полукоксования*

Более глубоко пиролиз летучих продуктов протекает в установках с твердым теплоносителем, поэтому легкосредние смолы более ароматизированы и выход легкокипящих фенолов (выкипающих до 300°C) оказывается также повышенным. Это не удивительно, так как полукоксование проходит в потоке большого количества зольного теплоносителя (на одну часть сланца приходится около двух частей золы).

При полукоксовании мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем большое влияние на выход и свойство смолы оказывает содержащая в зольном остатке свободная окись кальция, которая активно сорбирует из летучих продуктов фенолы, сероводород и углекислый газ. Количество ее зависит от температуры в аэрофонтанной топке: с повышением температуры содержание свободного оксида кальция в зольном теплоносителе возрастает.

Поэтому, естественно, что на установках с твердым теплоносителем выход и свойства смолы в наибольшей степени зависят от температуры. Анализ особенности полукоксования сланца в установках с твердым теплоносителем показал, что для улучшения показателей процесса температуру в топке следует понизить. Так, при

снижении ее с 825 до 780 - 790°C содержание суммарных фенолов в смоле возрастает с 15 до 23% .

Среди сланцевых фенолов наибольший практический интерес представляют алкилпроизводные резорцина, являющиеся сырьем для клеевых смол, эпоксидных композиций, синтетических дубителей, тампонажных составов, модификаторов резин и т.д.

Наиболее благоприятные условия для высокого выхода алкилрезорцинов при термической обработке кукурсита обеспечиваются в генераторах. Повышению выхода алкилрезорцинов способствует при этом сокращение времени контакта летучих продуктов с твердым материалом в реакционной зоне, например, в случае переработки более богатого (обогащенного) органической массы сланца. При наличии же в твердом остатке свободной окиси кальция, как это имеет место на установках с твердым теплоносителем, а так же при глубоком пиролизе летучих продуктов, выход алкилрезорцинов резко понижается.

### *Влияние содержания влаги в сланце*

На практике обычно приходится иметь дело с термической переработкой влажных топлив. Кукурсит, например, поступает на переработку с влажностью 10 -12%. Общепризнанным является мнение о необходимости предварительной подсушки технологического сланца.

В установках с твердым теплоносителем узел подсушки сланца конструктивно выделен в отдельный аппарат. Его отсутствие на генераторах рассматривалось как серьезный недостаток. Водяные пары увеличивают объем парогазовых продуктов, ускоряя их выход из реакционной зоны. Это уменьшает глубину пиролиза продуктов и способствует увеличению выхода смолы. С повышением влаги сланца выход смолы возрастает. Причем в случае более богатого органической массы сланца (более высокой удельной теплоты сгорания), это влияние влаги сказывается сильнее.

В случае влажного сланца в смоле заметно возрастает содержание суммарных фенолов (почти на 30%), а удельный выход газа полукоксования понижается при одновременном некотором повышении его теплоты сгорания. При этом происходит перераспределение химического тепла сланца между смолой и газом.

По изменениям в физико-химических свойствах продуктов полукоксования, наличие влаги при разложении сланца в алюминиевой реторте ослабляет реакции пиролитических превращений и способствует получению продуктов более первичного характера. Выход смолы при этом возрос исключительно за счет увеличения выхода фенолов.

Следовательно, положительное влияние влаги на процесс при полукоксовании кукурсита обусловлено прежде всего его специфическими свойствами - скорее всего наличием в составе летучих продуктов большого количества термически нестабильных кислородных соединений, в том числе фенолов. При контакте с поверхностью твердого материала эти соединения как наиболее полярные легко сорбируются на активных ее центрах и задерживаются в системе, подвергаясь разложению и уплотнению.

Исследования на генераторе, показали, что при повышении влажности перерабатываемого сланца с 1,1 до 7,7% содержание суммарных фенолов в смоле возросло с 21,5 до 27,9 %, т.е. на 30%. Эта закономерность хорошо дополняется показателями промышленной обработки сланца в генераторах, где при его влажности 9 - 10% получается смола с содержанием суммарных фенолов уже на уровне 28 - 32%.

Таким образом, с точки зрения выработки сланцевых фенолов, специфичного и ценного продукта, автономная подсушка кукурсита, во всяком случае, до полного удаления влаги, нежелательна. Действительно, в смолах установок с твердым теплоносителем суммарных фенолов оказывалось меньше по сравнению с их содержанием в генераторной смоле.

### *Влияние температуры на динамику разложения твердого топлива*

Выход и качество продуктов полукоксования в значительной степени зависят от температуры нагрева топлива. При данной продолжительности опыта с увеличением температуры наблюдается больший выход парогазовых продуктов полукоксования.

Уменьшение выхода смолы при переходе от температуры полукоксования к температуре коксования объясняется тем, что при более высоких температурах происходит пиролиз части жидких продуктов. В связи с этим наблюдается увеличение выхода газа.

По мере повышения температуры нагрева топлива увеличивается степень его термического разложения. Поэтому определенной температуре нагрева топлива соответствуют продукты термического разложения определенного состава, различного для каждого вида топлива.

Скорость нагрева топлива является одним из решающих факторов, влияющих на выход и качество продуктов полукоксования. Скорость нагрева топлива оказывает существенное влияние на процесс физико-химического изменения органической части топлива.

При медленном нагревании частиц топлива до определенной температуры количественный выход продуктов термического разложения будет всегда больше, чем при быстром нагревании.

Суммарный процесс термического разложения топлива можно представить себе состоящим из двух основных процессов, протекающих одновременно:

- а) нагрев топлива;
- б) физико-химический процесс изменения массы топлива.

Нагрев топлива обуславливает протекание реакций разложения органической части топлива.

Например, при большой скорости нагрева топлива реакции разложения органической части топлива не успевают полностью завершиться, поэтому с повышением скорости нагрева до определенной температуры выход продуктов термического разложения снижается.

Скорость нагрева влияет также и на качество образующихся продуктов. В процессе разложения органической массы топлива идут последовательно-параллельные химические реакции, энергия активации которых различна. В связи с этим изменение скорости реакций от температуры будет иметь разный характер.

Скорость нагрева оказывает особенно сильное воздействие на вторичные реакции.

Быстрый нагрев частиц топлива способствует протеканию вторичных реакций, то есть разложению первичных продуктов полукоксования с образованием более ценных жидких и газообразных продуктов, при более высоких температурах и больших скоростях (доли секунд), что сделает процесс более управляемым.

Следовательно, интенсивность нагрева топлива является средством управления процессом термической переработки твердого топлива.

### *Влияние на процесс полукоксования размера частиц топлива*

Время, потребное на полукоксование, определяется главным образом временем прогрева частиц топлива до заданной температуры (500—600°C). При переработке мелкозернистого топлива время полукоксования сокращается в 10-20 раз по сравнению с полукоксованием крупного куска топлива.

Из фракции сланца 0,25-1,0 и 1-2 мм выделение летучих продуктов за определенное время происходит полностью, для фракций 10—13 мм за это же время полукоксования выделение продуктов меньше чем 50%.

При полукоксовании мелкозернистого топлива наблюдаются увеличение выхода смолы и уменьшении выхода твердого остатка - полукокса. Так как топливо характеризуется малыми значениями коэффициента теплопроводности (0,16-0,18 кал/м час °С), то при нагреве отдельных кусков топлива наружная часть их нагревается до более высокой температуры, чем внутренняя, и чем больше размер куска, тем больше разница в температуре нагрева.

Продукты термического разложения топлива, выделяясь из внутренней части куска, вынуждены проходить через нагретую до более высокой температуры наружную часть его. Поэтому некоторое количество их разлагается с образованием газа, легких потоков смолы и смоляного кокса, который увеличивает выход полукокса. Вторичные процессы протекают также и на поверхности частиц топлива при прохождении через слой парогазовой смеси.

Процессы, протекающие при термической переработке топлива, в пространстве можно разделить на две области:

- процессы, протекающие внутри зерна топлива, в результате которых происходят выделение парогазовой смеси и образование полукокса;
- процессы, протекающие в межкусковом пространстве.

Поэтому, чтобы сохранить «первичный» характер получаемых продуктов, необходимо вести процесс с быстрым удалением их из межкускового пространства. Практически скорости термического разложения топлива невелики и первичные продукты полукоксования от поверхности зерна совершают продолжительный путь по межкусковому пространству, неизбежно претерпевая вторичные физико-химические изменения.

Кроме того, более глубокому физико-химическому изменению первичных продуктов способствует их неустойчивый характер в момент образования и большая активность поверхности твердой фазы. Исследования микроструктуры полукокса и кокса показывают, что поверхностная зона по своей микроструктуре отличается от остальной части зерна. Глубина превращения продуктов полукоксования в межкусковом пространстве в значительной степени зависит от высоты слоя и размера частиц топлива. Чем больше высота слоя и чем меньше размер частиц топлива, тем глубже идет процесс вторичных превращений, так как с увеличением слоя топлива увеличивается время контакта парогазовых продуктов с реакционной поверхностью кусков топлива.

### *Влияние давления на процесс полукоксования твердого топлива*

Влияние давления в процессе термического разложения твердого топлива необходимо рассматривать отдельно на каждую стадию процесса - распад органического вещества (первичные реакции) и вторичные реакции между выделившимися первичными продуктами, которые могут взаимодействовать также и с твердой фазой (с твердым остатком). Установлено, что давление не оказывает влияния на первую стадию процесса - основной распад органического вещества.

Изменение давления оказывает влияние на вторичные реакции, протекающие в газовом объеме. С термодинамической точки зрения повышение давления будет стимулировать реакции синтеза и тормозить реакции, связанные с распадом первичных продуктов. Кроме того, протеканию реакций синтеза будет способствовать увеличение времени пребывания первичных продуктов в зоне высоких температур, связанное с повышением давления.

При повышении давления выход продуктов не изменяется, но изменяется их качество. С увеличением времени пребывания первичных продуктов в зоне высоких температур под давлением вторичные реакции протекают настолько глубоко, что наблюдается не только качественное изменение парогазовых продуктов, но изменяется их количественный выход. Экспериментально установлено, что с увеличением времени пребывания увеличивается выход полукокса и газа, вместе с этим уменьшается выход смолы. В смоле увеличивается содержание легких фракций и нейтральных соединений и уменьшается количество фенолов.

### *Теплофизические свойства горючего сланца*

Теплоемкость горючих сланцев зависит от содержания органического вещества и характеристики минеральной части, а тепло - и температуропроводность также от размера кусков и пористости сланца.

У кукурсита при комнатной температуре теплоемкость органического вещества оставляет 1,50, а минеральной части - около 0,75 кДж/(кгК). Определяемая в ходе термического разложения эффективная теплоемкость сланца складывается из суммы истинных теплоемкостей его органической и минеральной частей при данной температуре и тепловых эффектов процессов термодеструкции. Значительно более заметный рост эффективной теплопроводности по мере дальнейшего повышения температуры обусловлен началом разложения органического вещества, а замедление роста при температуре выше 600<sup>0</sup>С связано с разложением карбонатов минеральной части. Эффективная температуропроводность по мере протекания разложения органического вещества снижается, достигая минимального значения при температуре около 450<sup>0</sup>С, а затем начинает быстро расти. В изменении истинной температуропроводности такого максимума не наблюдается.

## 5.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА - КУКЕРСИТА

### 5.3.1. Термическая переработка горючего сланца в генераторах

Характерные свойства сланца - кукерсита, а именно, способность к битуминизации при медленном нагревании в интервале температур 320-380<sup>0</sup>С, высокое содержание легкоплавкой золы, наличие карбонатов, на разложение которых расходуется значительное количество тепла, переход до 65 % органической массы керогена в жидкие продукты, обуславливают специфическую технологию переработки горючего сланца.

Основными установками для переработки сланца в Эстонии являлись генераторные станции (рис.5.14.). Они представляют собой комплексы параллельно работающих на общую конденсационную систему сланцевых генераторов, в которых происходит полукоксование сланца. Продукты полукоксования улавливаются в конденсационной системе в виде различных фракций сланцевых смол

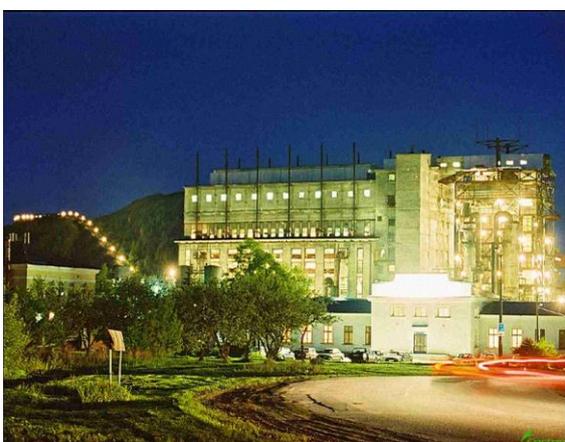


Рис.5.14. Генераторная станция VKG OIL (ГГС-5)



Рис.5.15. Выгрузка сланца

Сланцевыми генераторами называют агрегаты для термической переработки сланца с целью получения в качестве основного продукта сланцевой смолы и низкокалорийного газа. Данные агрегаты имеют относительно простую конструкцию и надёжны в работе.

Для переработки кукерситов немецкой фирмой «Ю. Пинч» в 1921 году была сооружена вертикальная реторта производительностью 7 тонн сланца в сутки.

В 1921-1924 года в Кохтла-Ярве строится цех с шестью генераторами производительностью 200 тонн сланца в сутки. Опытно-промышленный газогенератор пропускной способностью 100 т сланца в сутки впервые был спроектирован и построен на заводе в Кохтла-Ярве фирмой «Ю. Пинч» в 1943-1944 гг. В дальнейшем появлялись различные газогенераторные станции (ГГС-2, ГГС3, ГГС4, ГГС5, ГГС6), отличавшиеся своим строением, а также пропускной способностью сланца.

Сланец выгружается из железнодорожных вагонов в приемные бункеры. Из приемных бункеров сланец подается на транспортерные ленты двумя лопастными питателями.

Между транспортерами установлены четыре грохота, работающие по два на каждую нитку сланцеподачи. На грохотах отсеивается сланцевая мелочь (третьего сорта), которая поступает в железнодорожные вагоны и отгружается потребителям. По

транспортным лентам сланец подается в накопительные бункеры генераторов ГГС - 5. Рассмотрим конструкцию наиболее распространенного сланцевого генератора с поперечным потоком теплоносителя в составе генераторной станции - ГГС-5

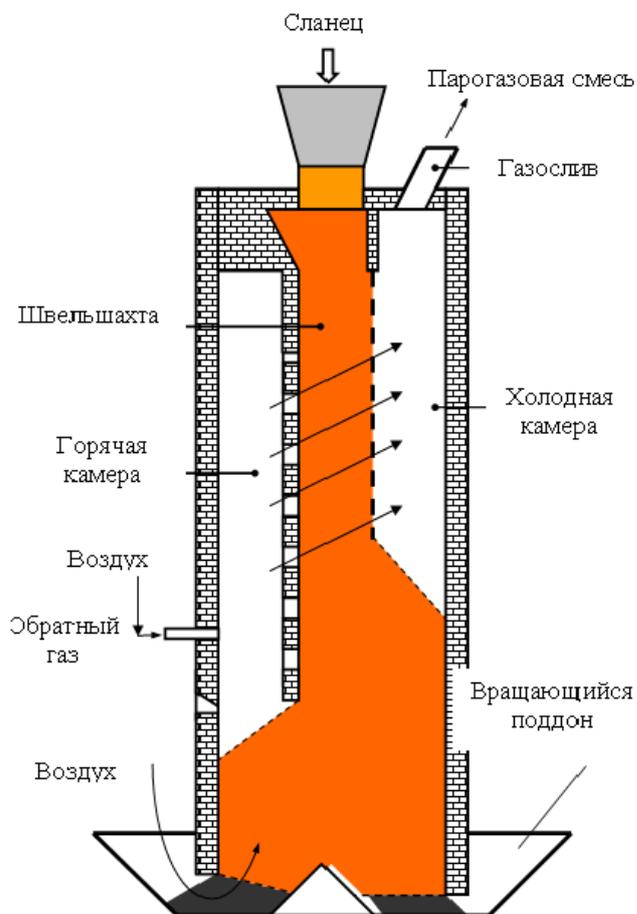


Рис. 5.16. Принципиальная схема 200-тонного генератора

сланца в промежуточной коробке, и по мере его снижения до заданного уровня автоматическое загрузочное устройство подает очередную дозированную порцию сланца.

Каждый генератор оснащен автоматическим загрузочным устройством, которое предназначено для автоматического поддержания постоянного, в заданных пределах, уровня сланца, что способствует поддержанию нормального температурного режима в газогенераторе. при закрытом колоколе. Этим достигается шлюзование шахты газогенератора, находящегося под небольшим вакуумом. При достижении щупа нижнего уровня подается импульс на включение конвейера и одновременно на подъем клапана. При достижении клапана крайнего верхнего положения включается лотковый питатель. Время работы лоткового питателя задает реле времени. После достижения клапаном крайнего нижнего положения, открывается колокол, сланец поступает в газогенератор затем колокол закрывается. Этой операцией цикл загрузки завершается. Загружаемый сланец проходит по шахте полукоксования (шпельшахте) сверху вниз и через него в поперечном направлении проходит теплоноситель вследствие разницы давлений в горячей и холодной камерах. Теплоноситель представляет собой смесь продуктов горения в горячей камере обратного генераторного газа вместе с воздухом, а также газа, который

Все современные сланцевые генераторы представляют собой вертикальную печь в металлическом цилиндрическом корпусе, изнутри футерованном огнеупорным кирпичом и разделенный на три части вертикальными решетками горячую камеру, шпельшахту и холодную камеру. Сверху шпельшахты находится загрузочное устройство, внизу – механизм выгрузки полукоксованного сланца. Генератор загружается периодически через загрузочный конус, выгрузка полукоксованного сланца идет непрерывно.

Заполнение бункеров генераторов ГГС-5 осуществляется поочередно. Из накопительных бункеров сланец поступает в 16 генераторов, в которых осуществляется процесс термического разложения (полукоксования) сланца. Из накопительного бункера сланец поступает в загрузочную коробку, откуда подается дозированными порциями (приблизительно 2,3 тонны) автоматическим загрузочным устройством в промежуточную коробку. Далее сланец движется вертикально вниз по промежуточной коробке и шпельшахте. Контролируется уровень

идет на подмешивание. При влажности технологического сланца 9-12% расход тепла на его подсушку составляет до 35 % общего расхода тепла на переработку.

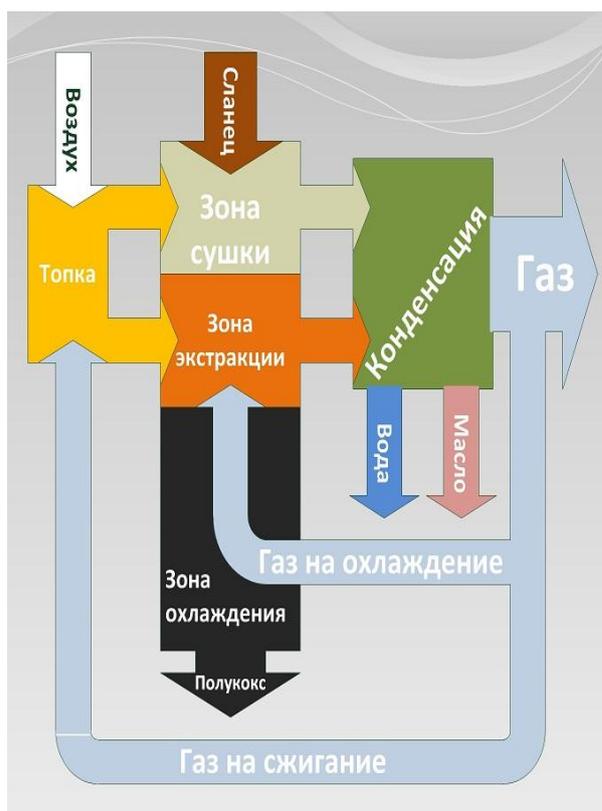


Рис. 5.17. Схема материальных потоков в сланцевом генераторе

Снижение влажности до 2-3% могло бы привести к увеличению производительности агрегатов в 1,5 раза, но удовлетворительные в техническом и экономическом отношении методы сушки сланца еще не найдены. В верхней части швельшахты идет процесс сушки. Далее по мере своего движения сверху вниз органическая часть - сланец разлагается в потоке теплоносителя и продукты термического разложения вместе с теплоносителем выносятся в холодную камеру и через газослив в конденсационную систему, где происходит конденсация сланцевой смолы и подсмольной воды. Неконденсируемая часть - генераторный газ - используется как топливо на нужды других установок, причем часть его (обратный газ) подается снова в газогенераторы для сжигания. Образовавшийся в результате термической переработки сланца полукокс, который содержит еще некоторое количество органических веществ, газифицируется потоком воздуха на дутье и в результате получается дополнительное количество

теплоносителя, которое также поступает в горячую камеру.

Существуют конструкции генераторов, в которых газификация проводится дымовыми газами, образовавшимися в результате сжигания обратного газа в боковой топке. В таких генераторах в нижнюю часть нагнетается обратный газ, который нагревается за счёт теплообмена с горячим полукоксом. Нагретый таким образом обратный газ также поступает в горячую камеру, сокращая тем самым тепловые потери. Таким образом, используют два варианта переработки сланца в генераторе: с частичной газификацией полукокса и зоной теплообмена, в которой происходит охлаждение твердого остатка обратным газом.

Твердый остаток - полукокс при помощи вращающегося поддона выгребается из газификатора и через систему золоудаления вывозится в отвал. Для ликвидации образования пыли зола на поддоне газогенератора увлажняется, уровень воды в поддоне автоматически регулируется. Излишки воды вытекают вдоль транспортерной ленты, а оттуда - в производственную канализацию.

Образующийся водяной пар подсасывается вместе с воздухом в газогенератор, снижая тем самым температуру горения полукокса. Из газификатора охлажденный полукокс поступает в поддон. При вращении поддона полукокс выгружается на транспортеры золоудаления. Привод вращения поддона работает циклами, включающими в себя пуск и остановку двигателя.

Изменением числа циклов пуск - остановка привода поддона осуществляется регулирование скорости выгрузки полукокса, что позволяет регулировать производительность газогенератора по сланцу.

Чтобы избежать выбросов газа при выгрузке полукокса, в поддон газогенератора подается слабая фенольная вода из отделения конденсации. Заданный уровень воды в поддоне каждого газогенератора поддерживается автоматически регулирующим клапаном, установленным на линии заполнения поддона.

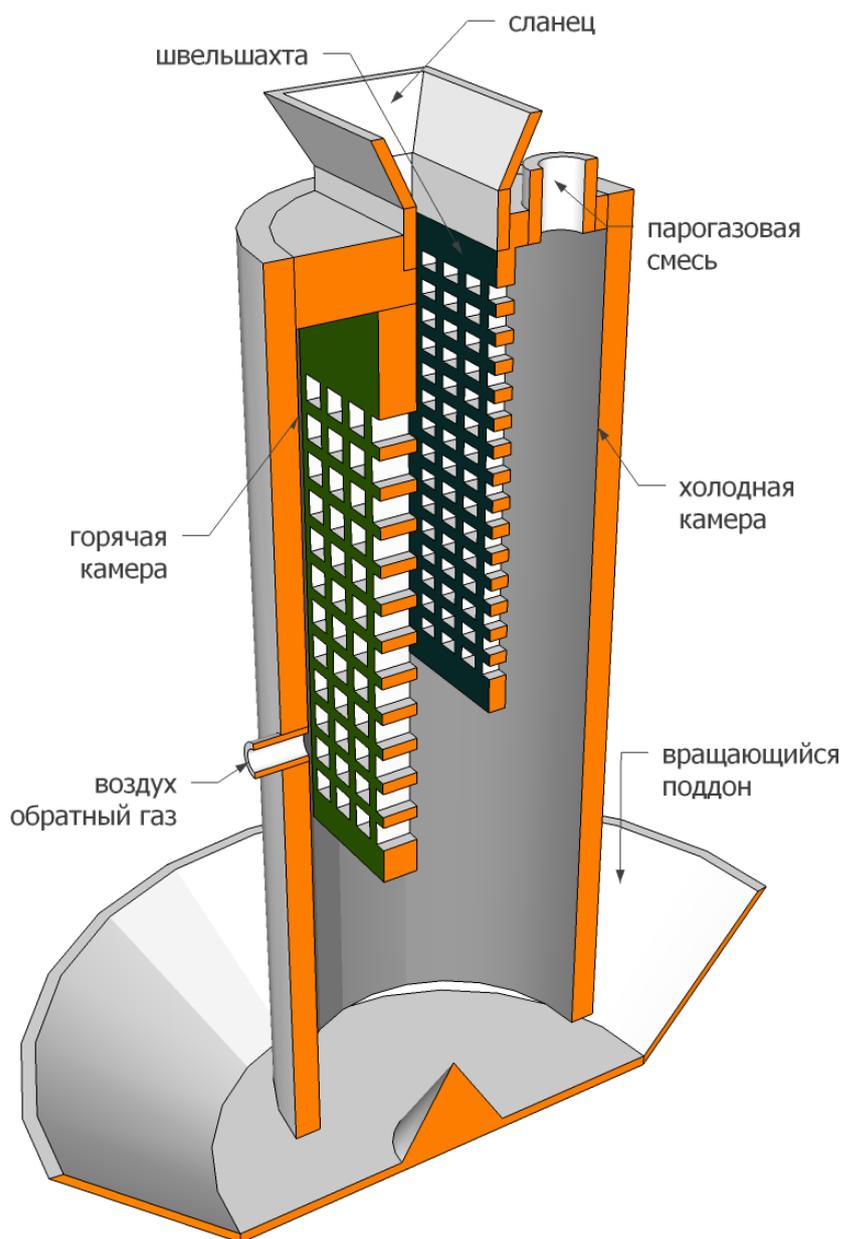


Рис. 5.18. Объемная модель 200-тонного генератора

Шахта полукоксования (швельшахта) генератора с поперечным потоком теплоносителя имеет прямоугольное сечение и отделена от горячей камеры горячим простенком - стенкой из шамотного кирпича, в которой находится 8-10 рядов сквозных дюз. Общее

свободное сечение дюз составляет 3-3,5 м<sup>2</sup>. Через эти дюзы в швельшахту поступает горячий теплоноситель.

Толщина слоя сланца в шахте полукоксования должна быть такой, чтобы последствия от битуминизации сланца при его термической переработке не отражались на показателях работы генератора, то есть толщина слоя должна быть оптимальной. При работе на пониженном слое топлива ухудшаются условия теплопередачи, повышается температура газа на выходе из аппарата, возрастает унос пыли из-за уменьшения фильтрующей способности слоя. Конструкция генераторов с поперечным потоком теплоносителя имеет, по сравнению с другими, при переработке кукурситов важное преимущество в том, что при сохранении оптимальной толщины слоя можно увеличить объём шахты полукоксования. В работе для сланца с теплотой сгорания 3000-3200 ккал/кг (12600-13400 кДж/кг) толщина слоя рекомендуется от 1,2 до 1,5 м. Так на генераторах ГГС-5 при толщине слоя в 1,3 объём шахты полукоксования может быть увеличен до 29 м<sup>3</sup>, а в случае 1,5 – до 33 м<sup>3</sup>. Это означает, что при необходимой мощности эксгаустеров за счет увеличения объёма швельшахты довести производительность, соответственно, до 230 или до 270 тонн сланца в сутки.

На прогрев кусков сланца до температуры разложения необходимо определенное время. В зоне полукоксования кусковой сланец должен находиться 3 часа. Конструкция генератора может быть удачной в том случае, если куски сланца – кукурсита проходят интервал температур 300-400<sup>0</sup>С, при котором проходит битуминизация, за минимальное время. Добавим, что при низкой скорости нагревания кусков сланца идет процесс битуминизации. В результате повышается сопротивление слоя.

Идеальная конструкция генератора должна обеспечивать равномерность распределения теплоносителя и схода сланца по всему сечению, минимальный вынос пыли и быструю эвакуацию парогазовой смеси из генератора. В зонах газификации и теплообмена процессы тепло - и массопередачи идут значительно медленнее, поэтому принято, что объём этой части генератора должен быть в 2-3 раза больше, чем ёмкость швельшахты. Со стороны холодной камеры швельшахту отделяет металлическая решётка, изготовленная из труб. Решётка выполнена ступенчато для более равномерного распределения теплоносителя по высоте шахты полукоксования. Данная конструкция применяется в генераторах с поперечным потоком теплоносителя без боковой топки. Считается, что при прямой решетке теплоноситель проходит преимущественно через нижнюю часть швельшахты, а увеличение толщины слоя в швель шахте на 10-15 см выравнивает гидравлическое сопротивление слоя по высоте.

### **5.3.2. Технология «Кивитер»**

Так называется технология переработки сланца в 1000-тонном генераторе. Полукоксование сланца происходит в двух параллельно расположенных шахтах, отделённых друг от друга центральной горячей камерой для приготовления и распределения теплоносителя. Если бы пришлось проектировать генератор с одной шахтой, как у 200-тонных генераторов, то его высота составила бы около 60 метров. В двухшахтном генераторе по технологии «Кивитер» сохранена нужная толщина слоя в обеих шахтах при умеренной высоте агрегата.

Генератор включает загрузочное устройство, две шахты полукоксования, центральную горячую камеру для приготовления и распределения теплоносителя и две холодные камеры сбора и отвода парогазовой смеси. Ниже шахт полукоксования расположена шахта с боковыми топочными устройствами, снабжёнными газовыми горелками и

вводами обратного газа, для дополнительного нагрева полукокса и частичной его газификации. В нижней части находятся шахта охлаждения твёрдого остатка с вводами обратного газа и экстракторы полукокса. 1000-тонный генератор расположен на открытой площадке и подключён к существующей системе сланцеподачи и золоудаления ГГС-5.

Внешний диаметр цилиндрического корпуса- 9,6 м, а высота – 21 м. Общая высота агрегата, включая сланцевый бункер, - 35м.

Температура теплоносителя поддерживается на уровне 800-900 °С, а парогазовой смеси в газосливах - 200-250 °С. Удельный расход воздуха в расчёте на исходный сланец составляет около 0,350 м<sup>3</sup>/кг, а обратного газа на охлаждении твёрдого остатка - в пределах 0,100-0,200 м<sup>3</sup>/кг. Переработки сланца в агрегате ведётся с помощью автоматизированной системы управления.

Выход смолы в 1000-тонном газогенераторе достигает 17,0% на рабочий сланец или 80% от лабораторного потенциала (по Фишеру), а удельный выход генераторного газа составляет около 0,450 м<sup>3</sup>/кг. Для каждой технологической установки разработаны нормы технологического режима, которые зафиксированы в технологическом регламенте – основном нормативно-техническом документе.

Технологический регламент устанавливает, как правило, не оптимальные, а допустимые пределы, обеспечивающие устойчивую и безаварийную эксплуатацию установки. Температура в горячей камере генератора должна быть в пределах 800-900°С. На горение поступает обратный газ и воздух. Между расходом газа и воздуха должно автоматически поддерживаться определённое соотношение. Избыточное количество воздуха приводит к увеличению количества тепла, росту температуры и, как следствие, увеличению вероятности вторичного пиролиза смолы в зоне полукоксования. Избыточное количество воздуха, а, следовательно, и кислорода воздуха может вызвать горение сланцевой смолы в швельшахте. При температуре 1200-1300°С начинается плавление минеральной части, то есть шлакование и жидкий шлак при контакте с менее нагретыми поверхностями швельшахты застывает, затрудняя сход твердого материала.

Следует отметить, что генераторный газ горит при температуре выше 800°С, при 700-800°С горение неустойчивое, а при 500-600 °С вообще не загорается. Это связано с его составом (таблица 5.4.)

**Таблица 5.4. Состав генераторного газа**

Компоненты газа	Объёмный %
CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	18,6
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	0,8
O <sub>2</sub>	0,5
CO	5,7
H <sub>2</sub>	4,4
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	2,3
N <sub>2</sub>	67,7
Содержание H <sub>2</sub> S, г/м <sup>3</sup>	6,5

Теплота сгорания генераторного газа (без учёта газбензина)

- $Q_b$  3070 кДж/м<sup>3</sup>
- $Q_n$  2810 кДж/м<sup>3</sup>
- $Q_b$  735 кДж/м<sup>3</sup>
- $Q_n$  670 кДж/м<sup>3</sup>

Таблица 5.5. Сравнительная характеристика состава генераторного газа

Компоненты газа	Генераторный газ	Газ камерных печей	Газ УТТ
Алканы, %	3,8	17,1	33,5
Алкены, %	0,7	6,3	29,4
H <sub>2</sub> , %	5,3	28,6	13,3
CO, %	4,6	10,6	9,5
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S, %	23,3	17	14,3

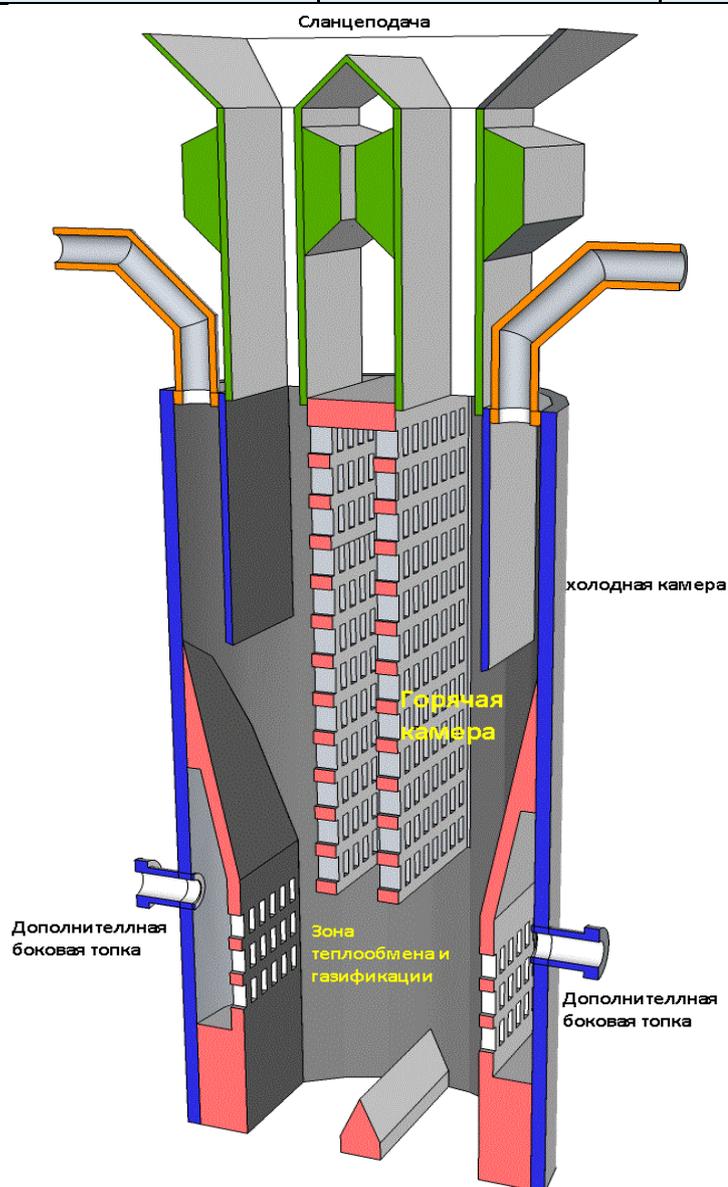


Рис.5.19. Объёмная модель 1000- тонного генератора

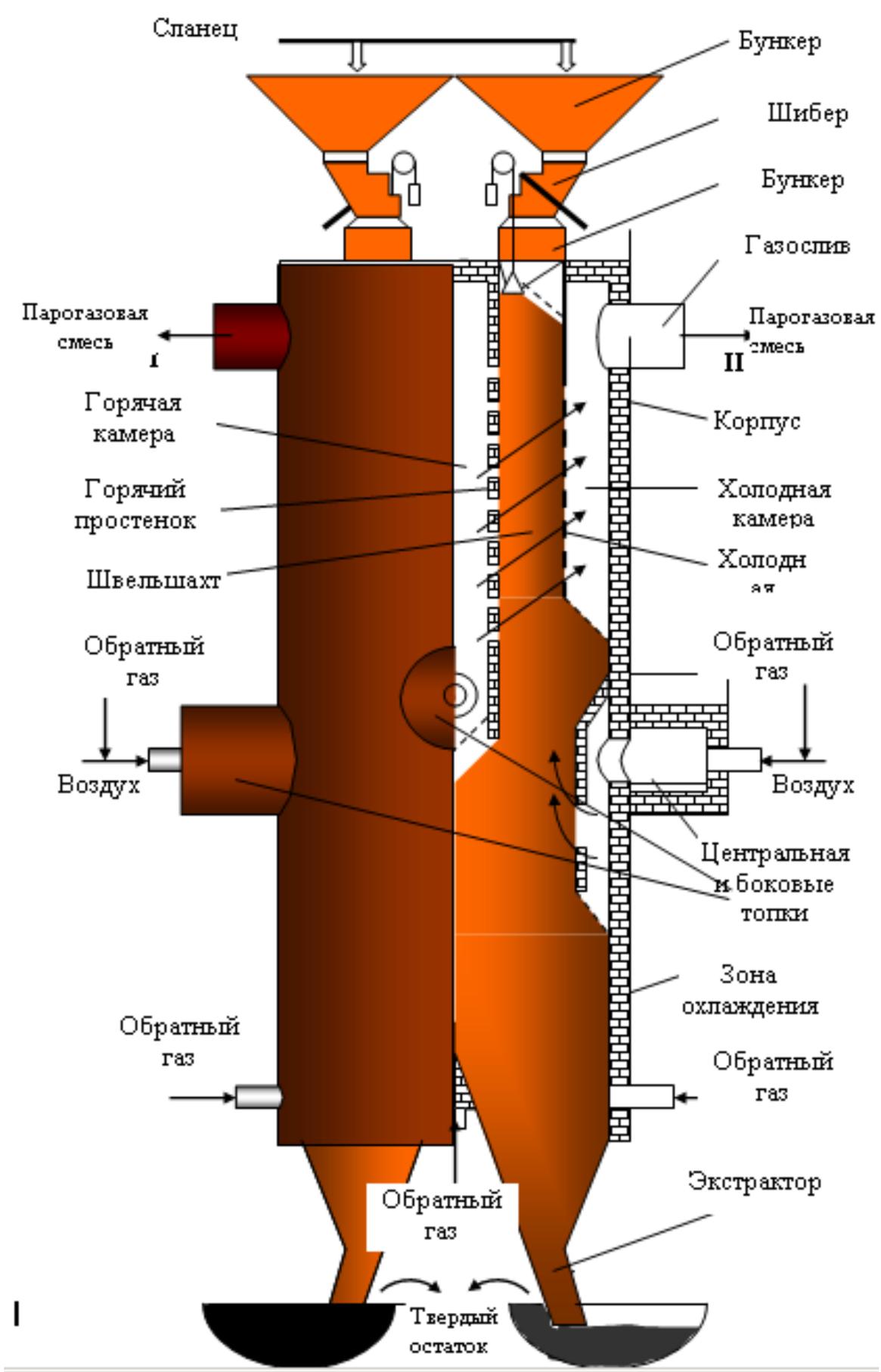


Рис. 5.20. Принципиальная конструкция 1000- тонного генератора смолы  
240

Для получения дополнительного количества теплоносителя проводят газификацию полукокса подачей воздуха на дутьё в нижнюю часть генератора. Однако увеличение подачи воздуха сопровождается не только процессом газификации полукокса, но процессом его шлакования. Кроме этого с повышением температуры в газификаторе усиливается разложение карбонатов минеральной части и, в конечном итоге, нерационально расходуется часть тепла газификации. Для уменьшения опасности шлакования и снижения температуры газификации к воздуху на дутьё подмешивают водяной пар. А с целью экономии его получают непосредственно в газификаторе путём подачи воды в чашу поддона через периферийные дюзы газификатора. Важным условием, снижающим вероятность шлакования, является выгрузка коксозольного остатка, то есть непрерывная работа поддона.

Как уже отмечалось, скорость выгрузки коксозольного остатка (золоудаления), является важным управляющим воздействием. Например, при высокой скорости выгрузки время нахождения куска сланца в генераторе сокращается, и он не успевает нагреться до температуры разложения. В результате коксозольный остаток становится «сырым», то есть в нем присутствуют неразложившиеся куски сланца, при этом температура парогазовой смеси в газосливе уменьшается.

Температуру в газосливе регулируют изменением скорости и выгрузки, и слишком высокая температура приводит к потерям смолы в результате вторичного пиролиза, образованию кокса в газосливе и увеличению тепловой нагрузки на отделение конденсации. Оптимальный уровень температуры на газосливе зависит от качества сланца. Более калорийный сланец требует большего времени пребывания сланца в генераторе, а, следовательно, и более высокой температуры парогазовой смеси на газосливе, как показателя температурного режима разложения.

Однако при плохой работе генератора, то есть, когда в швельшахте есть пустоты или прогары, часть теплоносителя проходит зону полукоксования без теплообмена со сланцем. Это приводит также к увеличению температуры на газосливах и требует увеличения скорости выгрузки, что приводит к еще большему ухудшению процесса.

Условия разложения можно характеризовать удельным расходом тепла на процесс или на тонну сланца. Для полукоксования сланца в генераторах удельный расход тепла составляет 1050-1130 кДж/кг. Расход тепла косвенно можно оценить удельным расходом воздуха, подаваемого на процесс, который составляет на основе опытных данных 400 м<sup>3</sup> на тонну перерабатываемого сланца.

При полукоксовании сланца в генераторе без газификации полукокса воздух расходуется только на сжигание газа, поэтому его удельный расход ниже (около 300 м<sup>3</sup> на тонну) и опасности шлакования коксозольного остатка нет, что упрощает управление технологическим процессом.

Показатель разряжения в барильете для 200-тонного генератора составляет 1500 Па или 150 мм вод. ст. При более низком разряжении генератор начинает «газить», при увеличении разряжения увеличивается скорость теплоносителя, увеличивается унос пыли, а также подсос воздуха через неплотности, что также увеличивает нагрузку на конденсационную систему. Для снижения выбросов уменьшают расходы газа и воздуха в генератор.

Следует отметить, что генераторный процесс является сложным взаимосвязанным процессом, когда в одном аппарате со сланцем последовательно проходят процессы

нагревания, сушки, термического разложения (полукоксования), газификации, теплообмена, охлаждения.

### **5.3.3. Общая характеристика генераторной станции**

Наиболее крупная установка для термической переработки сланца с целью получения сланцевой смолы - генераторная станция ГГС-5 VKG Oil AS представляет собой сложный технологический комплекс, включающий 4 отделения: генераторное, конденсационное, сланцеподачи и золоудаления.

Основным является генераторное отделение, в которое входит 16 однотипных, параллельно работающих на общую конденсационную систему генераторов.

Конденсационное отделение начинается с четырех барильетов, на каждый из которых параллельно работают несколько генераторов. Все четыре барильета работают параллельно на один общий коллектор. Газовый режим характеризуется значениями расходов, давлений и разрежений в различных точках генераторов и конденсационной системы и определяется количеством подаваемого в генераторы теплоносителя, а также степенью потребления генераторного газа другими установками. Газовый режим установки подвержен значительным возмущениям.

Основным возмущением является неравномерное потребление побочного продукта - генераторного газа.

При снижении потребления генераторного газа при неизменной подаче теплоносителя в генераторы происходит повышение давления во всей системе. Больше всего это обстоятельство неблагоприятно сказывается на генераторах. Количество подаваемого теплоносителя может превысить по объему количество выходящей из газослива парогазовой смеси. В этом случае в шахте полукоксования и в газификаторе начинает расти давление. Если не снизить подачу теплоносителя в газогенератор, то избыток парогазовой смеси выделяется в атмосферу через загрузочное устройство или через гидрозатвор поддона газогенератора. В результате происходит загрязнение атмосферы в рабочих помещениях установки, а также потери полезных органических веществ.

Следовательно, при уменьшении потребления генераторного газа необходимо сразу же снижать расходы теплоносителя на газогенераторы, чтобы установить новое соотношение между входами и выходом установки. Это соотношение определяется новым значением выхода (потребления генераторного газа) и технологическими регламентными нормами на величину параметров газового режима – давлений и разрежений в системе.

Другое важное возмущение, влияющее на газовый режим установки – это изменение сопротивления слоя сланца в генераторе. Указанное сопротивление зависит от крупности, влажности сланца, от состояния решеток шахты полукоксования, то есть от факторов, которые являются неконтролируемыми. Чрезмерное увеличение сопротивления слоя сланца и решеток шахты полукоксования также приводит к повышению давления в генераторе и к выделению в атмосферу парогазовой смеси.

Наряду с газовым режимом важное значение имеет температурный режим установки, который определяется температурными режимами генераторов и конденсационного отделения. Температурный режим генераторов характеризуется температурой теплоносителя, температурой в шахте полукоксования, температурой парогазовой смеси на выходе из газогенератора (температура в газосливе) и определяет тепловые условия полукоксования сланца.

Он зависит от соотношения расходов теплоносителя и сланца и от действия возмущений. В качестве возмущений выступают: остановка системы золоудаления, отказ загрузочного устройства, изменение характеристик сланца. В случае первого возмущения прекращается выгрузка золы из генератора; если в этом случае не снизить расход теплоносителя, то возможны значительные перегревы в шахте полукоксования. При отказе загрузочного устройства сланец не поступает в генератор. В этом случае необходимо прекращать выгрузку полукокса, иначе горячий теплоноситель пойдет в конденсационную систему. Изменение характеристик сланца (калорийность, крупность, влажность) приводит к изменению теплового режима шахты полукоксования, однако значительного воздействия на процесс это возмущение не оказывает. Температурный режим конденсационного отделения складывается из температур парогазовой смеси на входах и выходах аппаратов, он характеризует тепловые условия конденсации.

#### 5.3.4. Характеристика основного оборудования

**Генератор.** Генераторы отличаются простотой конструкции и надежностью в работе. Все современные генераторы представляют собой вертикальную печь в цилиндрическом металлическом корпусе, футерованном изнутри огнеупорным кирпичом. Сверху находится загрузочное устройство, снизу - механизм выгрузки. Генератор загружается периодически порциями до 2,5т зависимости от уровня сланца в нем. Выгрузка происходит непрерывно.

**Вертикальный водяной холодильник.** Предназначен для охлаждения ГГС и подогрева воздуха в системе вентиляции для подачи в генераторное отделение в холодное время года. Воздух подается в трубное пространство, а газ – в межтрубное пространство.

**Горизонтальный водяной холодильник.** Трубчатые противоточные теплообменные аппараты предназначены для охлаждения газа за счет отвода тепла с помощью оборотной воды. Охлаждающая обортная вода подается в трубное пространство, а газ – в межтрубное пространство.

**Скруббер.** Скруббер представляет собой вертикальный цилиндр, с устройством для каплеотбоя. Высота – 13,8 м, диаметр-3,5 м, предназначенный для охлаждения ПГС и конденсации из нее легко-средней смолы.

**Барильет.** Барильет представляет собой горизонтальный аппарат с форсунками для орошения, имеет рабочий и аварийный стоки. При забивании рабочего стока, смола из барильета стекает по аварийному стоку. В барильетах происходит конденсация и улавливание из ПГС тяжелой фракции смолы. Конденсирующая смола захватывает механические примеси, содержащиеся в ПГС.

**Воздушный холодильник.** Представляет собой вертикальный пустотелый цилиндр высотой 11 м, диаметром 3,5 м, имеющий форсунки орошения. Предназначен для охлаждения ПГС и конденсации из нее легко средней смолы.

**Отстойник тяжелой смолы.** Отстойник представляет собой ящик прямоугольного сечения с объемом 100 м<sup>3</sup>. Используется в качестве промежуточной циркуляционной емкости.

**Отстойник легко-средней смолы.** Представляет собой ящик прямоугольного сечения, 3-х секционный, с объемом 135м<sup>3</sup>.

**Декантер.** Представляет собой двух секционную емкость прямоугольного сечения, разделенную сплошной вертикальной перегородкой со скатным дном, объемом 145 м<sup>3</sup>. Декантер предназначен для отделения смолы от крупных механических примесей. Одна секция декантера является рабочей, вторая резервной.

**Нагнетатель.** Предназначен для создания необходимого гидравлического режима в газогенераторах установки, подачи генераторного газа в общецеховой коллектор.

### Принципиальные конструкции генераторов

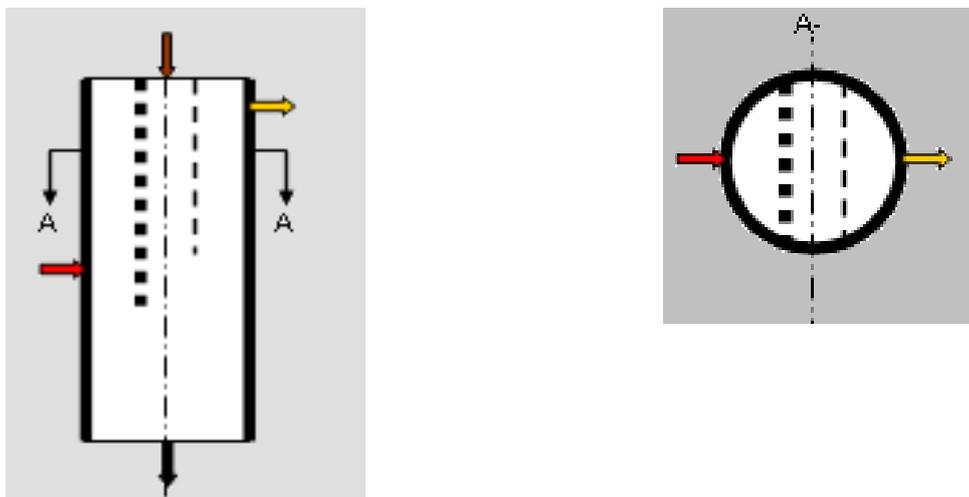


Рис.5.21 Одношахтный генератор

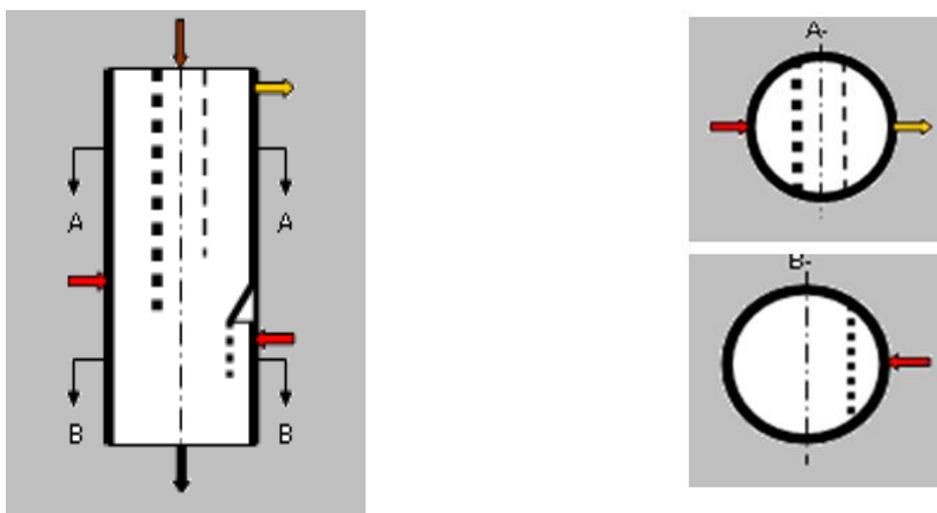


Рис.5.22. Одношахтный генератор с боковой топкой

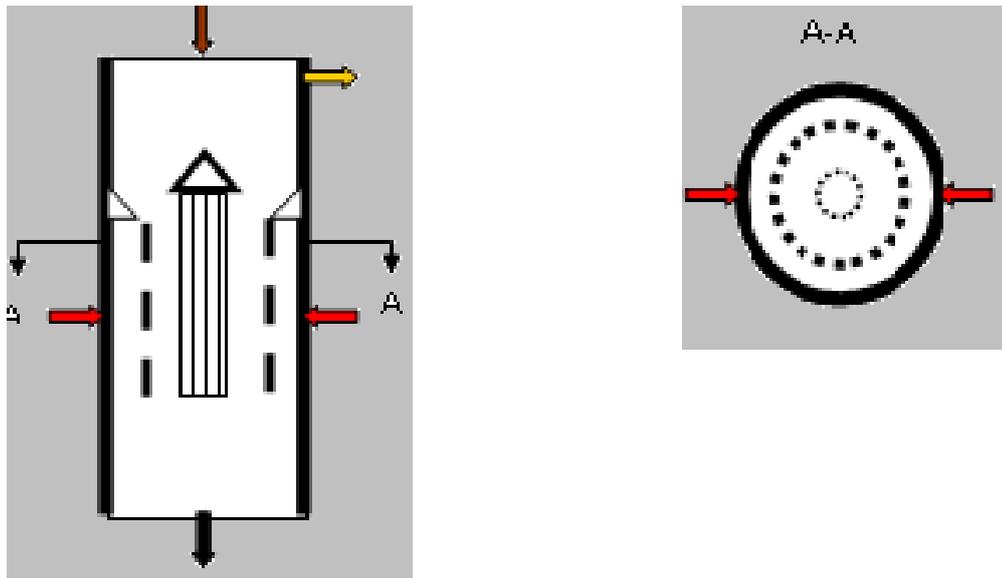


Рис.5.23. Генератор с кольцевой шахтой полукоксования

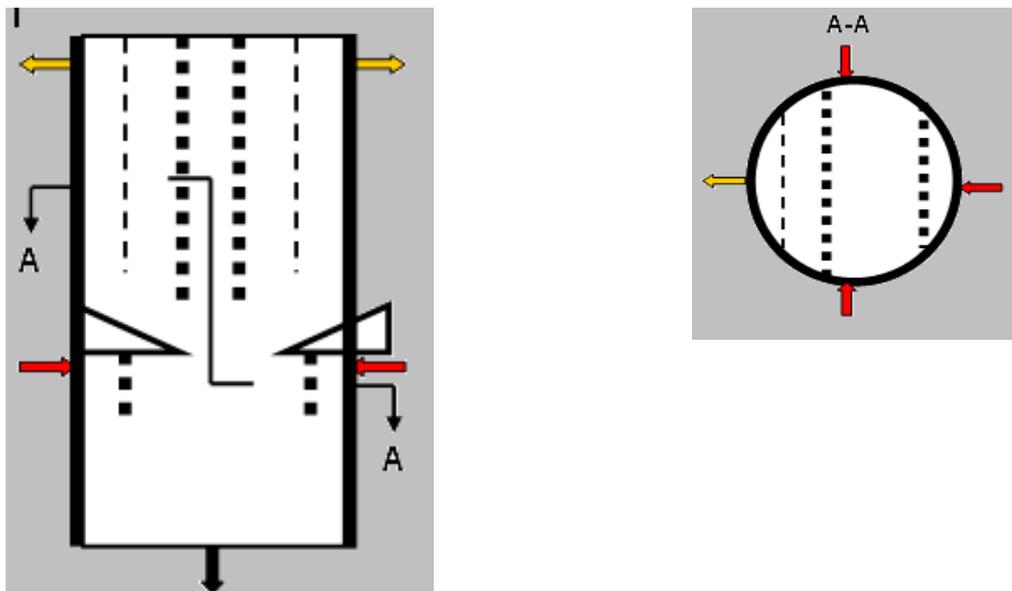


Рис.5.24. Двухшахтный генератор сланцевой смолы «Kiviter»

### 5.3.5. Материальный баланс генераторного процесса

Рассчитаем количество исходных веществ и конечных продуктов 40-тонного генератора, работающего со следующими расходными показателями:

Производительность по сланцу, т/сут	40
Расход воздуха, м <sup>3</sup> /ч	250
Расход обратного газа, м <sup>3</sup> /ч	1000

Таблица 5.6. Материальный баланс 40-тонного генератора в расчёте на 1 ч работы

Приход		Расход	
Исходные вещества	Масса, кг	Конечные продукты	Масса, кг
Сланец сухой	1500	Газ сухой	2340
Влага сланца	167	Газбензин	45
Воздух на дутьё	323	Пары смолы	306
Водяной пар на дутьё	8	Коксозольный остаток сухой	423
Обратный газ сухой	1300	Водяной пар	246
Газбензин	25		
Влага газа	37		
Всего	3360	Всего	3360

### 5.3.6. Перспективы развития технологии переработки горючих сланцев

Концепция экологически допустимой технологии термической переработки сланцев сводится к следующим основным положениям:

- Сланец должен перерабатываться комплексно, то есть должны быть максимально эффективно использованы его органическая и минеральная составляющие.
- Технологии переработки сланца должны быть достаточно гибкими в отношении качества перерабатываемого сырья.
- Отходы переработки сланцев не должны вызывать ни краткосрочного, ни пролонгированного загрязнения окружающей среды.
- Расход природных ресурсов (вода, воздух, почва), связанных с переработкой сланца должен быть минимизирован.

Представленная концепция имеет следующую иерархию экологических приоритетов:

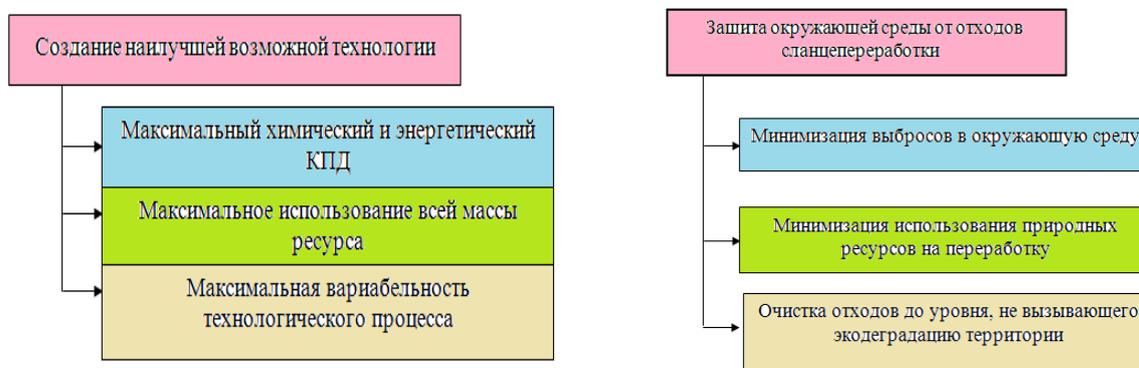


Рис.5.25. Иерархия экологических приоритетов сланцепереработки

### 5.3.7. Вопросы для самоконтроля по теме «Термическая переработка сланца»

- Существуют ли разница между понятиями сланец и горючий сланец?
- «Горючие сланцы» это – каустобиолиты или акаустобиолиты ?
- Как называется порода сланца, добываемая в Эстонии?
- Как называется органическая часть горючего сланца?
- Извлекаемые из горючих сланцев потенциальные запасы сланцевой смолы в мире превышают или не превышают разведанные запасы нефти?
- Почему агрегат термической переработки сланца неверно называют «газогенератором»?
- Назовите стадии процесса полукоксования горючего сланца.
- В каком диапазоне температур происходит явление битуминизации сланца при его нагревании?
- Почему не весь кероген превращается в сланцевую смолу?
- Какие технологические узлы входят в сланцевой генератор смолы?
- В чем отличительная особенность технологии «Кивитер»?
- При какой температуре горит генераторный газ?
- При полукоксования сланца в генераторах какой рекомендуемый удельный расход тепла на килограмм сланца?
- Что является опасным отходом производства в технологии «Кивитер»?

## **5.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА В УСТАНОВКЕ С ТВЁРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ**

### **5.4.1. Теоретические вопросы термической переработки сланца с твердым теплоносителем**

При современной механизированной шахтной добыче массовое количество сланцевой мелочи (до 25 мм) достигает 50-70 %. В Эстонии освоен процесс "Enefit-140" – установка с твердым теплоносителем УТТ (TSK-tahke soojuskandja, SHC-solid heat carrier), который позволяет перерабатывать сланцевую мелочь. Техническим решением, относящимся к способу и установке для получения электроэнергии из сланцев, является схема электростанции с облагораживанием - пиролиз сланца и использование установок с твердым теплоносителем (УТТ). Способ включает пиролиз сланца твердым теплоносителем (горячей собственной золой) с получением парогазовой смеси и полукокса, сжигание полукокса для получения твердого теплоносителя с утилизацией тепла дымовых газов и выработкой пара, очистку и конденсацию парогазовой смеси с получением высококалорийного полукоксового газа (8000 - 11500 ккал/м<sup>3</sup>) и фракций жидких топлив, сжигание полукоксового газа, сжигание фракций жидких топлив (топочного масла и легкой бензиновой фракции) в котле паротурбинного энергоблока с получением пара и выработкой электроэнергии, сжигание фракции газотурбинного топлива в камере сгорания газотурбинного энергоблока с выработкой электроэнергии и с подачей сбросных газов в качестве окислителя на стадию сжигания в котел паротурбинного энергоблока.

#### ***Механизм высокоскоростного термического разложения горючих сланцев***

Органическая часть сланца кукурсита – кероген представляет собой высокомолекулярное полимерное вещество, имеющее отношение углерода к водороду 7:6 и содержащее 10-14% кислорода. По сравнению со всеми углеводородами нефтяного происхождения, кероген сланца обладает наиболее сложными и неустойчивыми к термическому воздействию молекулами. Поэтому термическое разложение сланца осуществляется при более низкой температуре.

Термическое разложение макромолекулы карбогена подчиняется основным закономерностям тепловой деструкции полимеров с принципиально сходными структурными признаками:

1. Совмещение во времени различных стадий распада макромолекулы карбогена и в результате одновременно формируются как «первичные летучие», так и вязко-пластинчатый термобитум и нелетучий остаток - предшественник кокса.
2. Активное развитие вторичных реакций термостабилизации, которые возможно связаны с циклизацией (ароматизацией) « обрывков» макромолекулы и поликонденсацией с участием обнажившихся активных функциональных групп.

Исходя из этого, конечный выход и состав летучих при термической переработке горючих сланцев в большей степени зависят от сравнительной скорости «первичных» актов деструкции и вторичных термостабилизирующих реакций, как в целом процессе, так и на отдельных его стадиях. В свою очередь эти процессы определяются термодинамической характеристикой процесса – скоростью нагрева и конечным температурным уровнем нагрева.

Специфическими особенностями процесса термической переработки сланца с твердым теплоносителем Enefit-140 являются:

- малые размеры частиц топлива;
- квазиизотермический характер и высокая скорость нагрева частиц топлива, благодаря использованию аппаратов со взвешенным слоем и «идеального» перемешивания;
- распределение отдельных стадий процесса термического разложения по отдельным аппаратам и возможность свободного варьирования конечных температур.
- Сочетание термического разложения керогена сланца с пиролизом выделяющихся летучих в слое зернистого материала.

Таким образом, в процессе «Enefit-140» осуществляется переход к скоростному нагреву, что убыстряет вывод системы на относительно высокий температурный уровень, интенсифицирует увод сравнительно тяжелых продуктов и стимулирует протекание вторичных реакций пиролиза.

В процессе «Enefit-140» заложены основы безотходной технологии, отвечающей условиям экологической безопасности технического воздействия сланцевой золы на окружающую среду.

#### *Общие вопросы технологии переработки горючих сланцев в установке с твердым теплоносителем*

В основу технологии был положен метод «Galoter», сущность которого заключается в высокоскоростном термическом разложении (пиролизе) органической части сланца (керогена) при нагревании его в реакторе без доступа кислорода до 450 градусов во время перемешивания с твердым теплоносителем - сланцевой золой. При разложении керогена выделяется парогазовая смесь углеводородов, которая при охлаждении и конденсации разделяется на полукоксовый газ и различные фракции сланцевой смолы.

Переработка мелкозернистого сланца в УТТ предполагает:

- замкнутость энергетических и материальных потоков, обеспечивающих полное использование ресурсного и энергетического потенциала сланца;
- безотходность и экологическую безопасность производства;
- многостадийность обработки сланца с последовательным извлечением вещества.

Агрегаты предназначены для переработки высокзолного, низкокалорийного, мелкозернистого сланца. Этот метод пригоден для термической переработки низкокалорийных других топлив (лигниты, бурые угли и т.д.).

Основная цель переработки - получение товарной продукции в виде жидких сланцевых масел и газа полукоксования, образующегося в результате пиролиза сланца

В настоящее время в Эстонии данный процесс реализован в Нарве - Enefit-140, в Кохтла-Ярве- «Petroter».

За последние более чем полвека данный процесс прошел путь от пилотной установки с производительностью по сланцу 100 килограммов в час на заводе Ильмарине в Таллинне в 1946-1952 годы, до опытно-промышленных агрегатов УТТ-200 на СХЗ «Кивиыли» в Кивиыли с производительностью 200 тонн сланца в 1956-1970 годах и УТТ-500 с производительностью 500 тонн сланца, которая проработала в промышленной эксплуатации до 1980 года.

На УТТ-500 были отработаны технические решения, которые позволили разработать исходные данные для проектирования установки пропускной способностью по сланцу - 3000 тонн в сутки.

Строительство УТТ-3000 было начато в 1976 году на Эстонской электростанции в Нарве и завершилось в 1980 году. Освоение продолжалось до 1990 года. В настоящее время на заводе масел Enefit-140 успешно работает.



Рис. 5.26. Технологическая установка Enefit-140

Все три типа УТТ на производительность 200, 500 и 3000 тонн сланца в сутки в процессе длительной эксплуатации проверены на практике и на сегодняшний день являются реальными агрегатами для промышленного внедрения.

Все типовые размеры реакторов характеризуются одинаковой степенью заполнения твердым материалом (50 %) и одинаковым давлением во внутренней полости барабана-реактора (0,2 бар).

Технические характеристики разработанных УТТ для процесса «Galoter» приведены ниже в таблице 5.7.

**Таблица 5.7. Технические характеристики агрегатов УТТ**

Установка	Отношение внутреннего и внешнего диаметров реактора	Длина реактора, м	Время пребывания в реакторе	
			твёрдого материала	ПГС, с
УТТ-200	1,64/2	4,5	20,6	18
УТТ-500	2,52/3	6,0	21,4	15
УТТ-3000	4,38/5	14,0	20,7	21,2

Установка	Скорость движения твёрдого материала в реакторе, м/с	Производительность по сланцу, т/ч	Число оборотов реактор, об/мин
УТТ-200	0,35	6,34	1,83
УТТ-500	0,57	20,2	1,18
УТТ-3000	1,1	139,0	0,92



Рис. 5.27. Установка «Petroter» VKG Oil

С 1996 года на установках Enefit-140 вместе со сланцем перерабатывались органические «отходы». Практически подтверждена возможность переработки дробленых автопокрышек, резиновых отходов (шин), нефтяных осадков из цистерн, замазученных грунтов и т.п. В 2010 выведен на проектную мощность цех «Petroter» VKG Oil AS, использующий технологию «Galoter». В 2012 году в Нарве планируется ввести в действие установку Enefit-280 аналогичной технологии производительностью 280 тонн сланца в час. Технология «Enefit-140» в настоящее время признана в области термической переработки горючих сланцев Best Available Techniques (BAT)

#### 5.4.2. Характеристика сырья и продуктов процесса Enefit-140

##### *Сырье процесса Enefit-140*

Исходным сырьем для технологического процесса «Enefit-140» является мелкозернистый сланец прибалтийских месторождений.

Поставляемый горючий сланец класса 0-25 соответствует нормам качества, представленным в таблице 5.8.

**Таблица 5.8. Нормы качества горючего сланца**

Теплота сгорания сухого топлива ( $Q_d$ ), не менее ккал\кг	2850
Низшая теплота сгорания рабочего топлива ( $Q_{r/l}$ ), не менее ккал\кг	1860
Средняя объемная насыпная масса, кг\м <sup>3</sup>	1350
Содержание влаги ( $W_{r/t}$ ), % не более	14,0
Содержание золы ( $A_d$ ), % не более	53,0
Содержание серы ( $S_{d/t}$ ), % не более	1,9
Содержание органического вещества, % не более	25,0
Содержание двуокси углерода ( $CO_2_d$ ), % не более	25,0
Летучие вещества ( $V_d$ ), %	42,0

Сырье, поступающее на переработку, должно быть мелкозернистым (фракция 0÷25), так как процессы переработки такого сырья имеют принципиальные преимущества перед процессами переработки крупнокускового по организации высокоинтенсивных процессов. Эта чрезвычайно важная особенность в значительной мере определяет экономичность переработки за счет низких затрат на подготовку сырья, которая заключается в простом дроблении 30% рядового сланца до фракции 0÷25 мм, так как 70% этой фракции «сланцевая мелочь» получается уже в процессе добычи.

##### *Характеристика продуктов процесса Enefit-140*

Основными продуктами установки Enefit-140 являются:

- суммарное масло, подвергающееся дальнейшему фракционированию;
- высококалорийный полукоксовый газ;
- также в результате термической обработки сланца образуется фенольная вода.

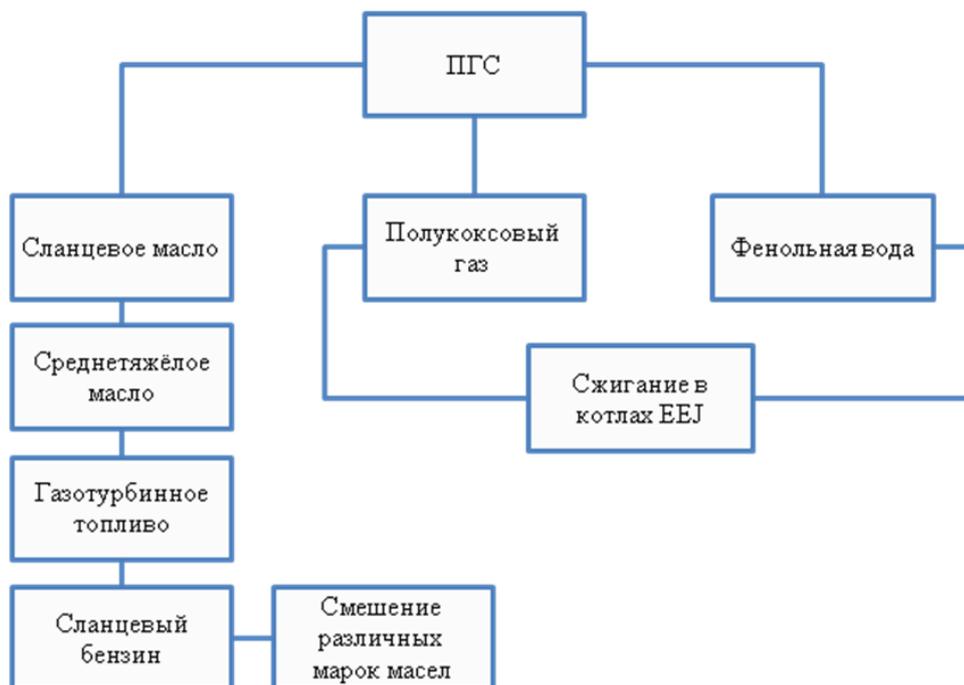


Рис.5.28. Продукты пиролиза мелкозернистого сланца Enefit-140.

Масла сланцевые топливные разных марок производят путем фракционирования и компаундирования сланцевого масла, которое представляет собой смесь углеводородов, выкипающих в широких температурных пределах. Сланцевые масла хорошо смешиваются с нефтяными мазутами М-100, М-40.

Основным и значимым преимуществом сланцевого топочного масла по сравнению с нефтяными мазутами, является

- более низкая вязкость и температура застывания;
- низкое содержание серы и механических примесей;
- коксуемость;
- незначительное содержание тяжелых металлов и практическое отсутствие ванадия;
- смешение, как правило, не сопряжено с трудностями при хранении и при эксплуатации котельных агрегатов.

Применение сланцевых топливных масел:

- в качестве топлива в котельных установках, промышленных печах, в дорожном строительстве;
- как заменители печного топлива в малых котлах, так как в зимнее время не требуют подогрева при подаче на форсунки котлов;
- среднее масло является заменителем нефтяного мазута и используется в качестве топлива на крупных котельных установках;
- как компонент различных топлив, среднее масло может использоваться как компонент судового топлива;

- для технологических нужд как сырье в производстве сланцехимических продуктов.

Сланцевое масло является целевым продуктом. В отделе конденсации происходит конденсация полученных паров при пиролизе сланца и благодаря закрытому передвижению бензиновых фракций через охладитель, в результате образуется четыре различных фракции, параметры которых приведены ниже.

**Таблица 5.9. Фракции продуктов, получаемых из сланцевого масла**

Наименование фракции	Количество фракции в объёмных % и их температуры кипения
Бензиновая фракция	17 – 20 % до t = 200 °С
Газотурбинное топливо	2 – 3 % до t = 300 °С
Средне - тяжелое масло	40 – 45 % до t = 350 °С
Тяжелое масло	40 – 45 % до t = 350 °С

Химический состав сланцевого масла меняется в зависимости от температуры кипения.

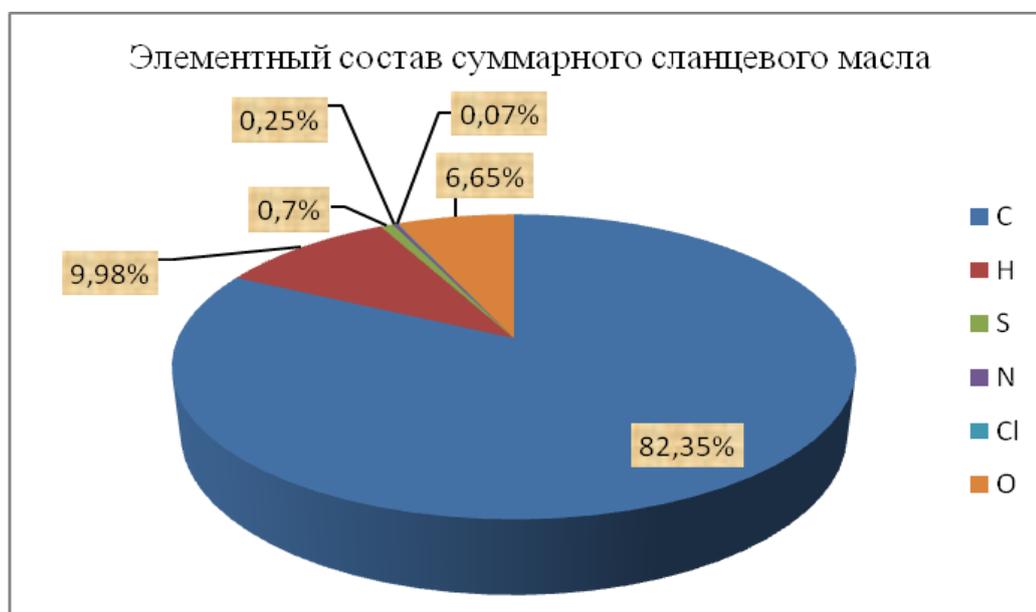


Рис.5.29 . Элементный состав сланцевого масла.

**Таблица 5.10. Элементный состав суммарного масла**

Элементы	Содержание мас. %	Элементы	Содержание мас. %
C	82-84	Fe	0,001
H	9-10	Cr	0,0002
O	6-7	Na	0,0001
S	0,7	Zn,Cu,Pb,Cd	<0,0001
N	0,3	Ni	0,00003
Cl	0,07	As	0,00001
Ca	0,007	V	<0,0000025
K	0,007		

**Таблица 5.10. Характеристика фракции сланцевого масла.**

Показатели	Бензиновая фракция	Средне-дистиллятная фракция	Средне-тяжелая фракция
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	780-820	880-920	1025-1050
<b>Фракционный состав</b>			
Начало кипения °С	50-80	80-110	160-190
Выкипает об. %			
до 100°C	5-15	-	-
до 150°C	50-70	1,5-5	-
до 200°C	70-90	7-40	-
до 250°C	-	50-80	3-5
до 300°C	-	85-95	15-20
до 350°C	-	-	40-60
конец кипения, °С	220-250	300-330	360
Фенольные соединения, %	1-2		40-50
Йодное число гJ <sub>2</sub> /100г	80-120	70-100	80-110
Коксуемость по Конрадсону %	-	0,01-0,3	5-10
Содержание серы %	0,9-1,4	0,5-1,0	0,4-0,7

**Таблица 5.11. Состав сланцевых смол технологий Kiviter и Enefit**

Фракция, выкипающая до 230 °С	Kiviter	Enefit
Алканы и циклоалканы	14	15
Алкены	41	52
Ароматические углеводороды	22	21
Нейтральные кислородные соединения	16	11
Фенолы	7	1
Выход фракции %	3,9	15,7
Фракция, выкипающая при 230 – 350 °С	Kiviter	Enefit
Алканы и циклоалканы	8	6
Алкены	13	12
Ароматические углеводороды	30	35
Нейтральные кислородные соединения	22	27
Фенолы	27	20
Выход фракции %	28,3	39,3

Полукоксовый газ достаточно нестабилен и поэтому не подлежит хранению. Завод Масел направляет полукоксовый газ в котлы Эстонской электростанции. Содержание сероводорода в газе варьируется и в большой мере зависит от температурного режима (от

процесса горения полукокса в аэрофонтанной топке). Газ содержит ядовитые соединения (СО, Н<sub>2</sub>S, меркаптановые соединения). При высокой температуре может самовозгораться и при соответствующей стехиометрической концентрации взрывоопасен.

**Таблица 5.12. Характеристика полукоксового газа.**

Наименование показателя	Единицы измерения	Номинальное значение
Средний состав сухого отбензиненного газа:		
Водород	об. %	13,31
Углеводороды, в т.ч.	об. %	63,84
предельные		33,46
непредельные		29,39
Оксид углерода	об. %	9,53
Диоксид углерода	об. %	9,54
Азот	об. %	1,1
Кислород	об. %	0,15
Сероводород	об. %	2,53
Содержание газбензина	г/нм <sup>3</sup>	200
Содержание водяных паров	г/нм <sup>3</sup>	85
Плотность сухого отбензиненного газа	кг/нм <sup>3</sup>	1,3

#### 5.4.3. Описание технологической схемы установки Enefit-140.



Рис.5.30. Блок-схема установки ENEFIT-140

Установка состоит из двух отделений:

- перегонного отделения, в котором производится пиролиз сланца и очистка от пыли образовавшейся парогазовой смеси;
- отделения конденсации, где происходит пофракционное выделение жидких масляных сланцевых продуктов и подсмольной воды, компримирование не сконденсировавшихся продуктов пиролиза, дополнительное извлечение жидких углеводородов методом абсорбции и транспортировка, оставшегося газообразного продукта – полукоксового газа – на сжигание в сланцевые котлы.

Приём сланца на агрегаты Enefit-140 производится в расходные бункеры ленточными конвейерами.

Далее сланец из расходного бункера с двумя воронками выбирается ленточными питателями. От ленточных питателей сланец самотеком поступает на распределительную решетку, разделяющую фракции до 25мм и больше 25мм. Последние поступают в молотковые дробилки, а из них вместе с фракциями, прошедшими через распределительную решетку, - на ленточный конвейер.

Размолотый сланец по ленточным конвейерам поступает в бункера шнеков сырого сланца.

Шнеки сырого сланца на своих концах имеют герметизирующие камеры с поворотными лотками, которые позволяют надёжно герметизировать внутренний объём аппарата от атмосферы, который находится под избыточным давлением 0,2 бара.

Процесс термической переработки сланца осуществляется в перегонном отделении.

Технологическая схема перегонного отделения включает в себя узлы:

- подготовки и подачи твёрдого топлива – (фракция 0 – 25мм),
- сушки сланца,
- блок пиролиза сланца,
- устройства сухой и мокрой очистки парогазовой смеси из блока пиролиза,
- устройство дожига полукоксов – аэрофонтанную топку,
- узел выделения твёрдого теплоносителя,
- узлы выделения золы и сухого сланца,
- узел очистки дымовых газов - электрофильтр.

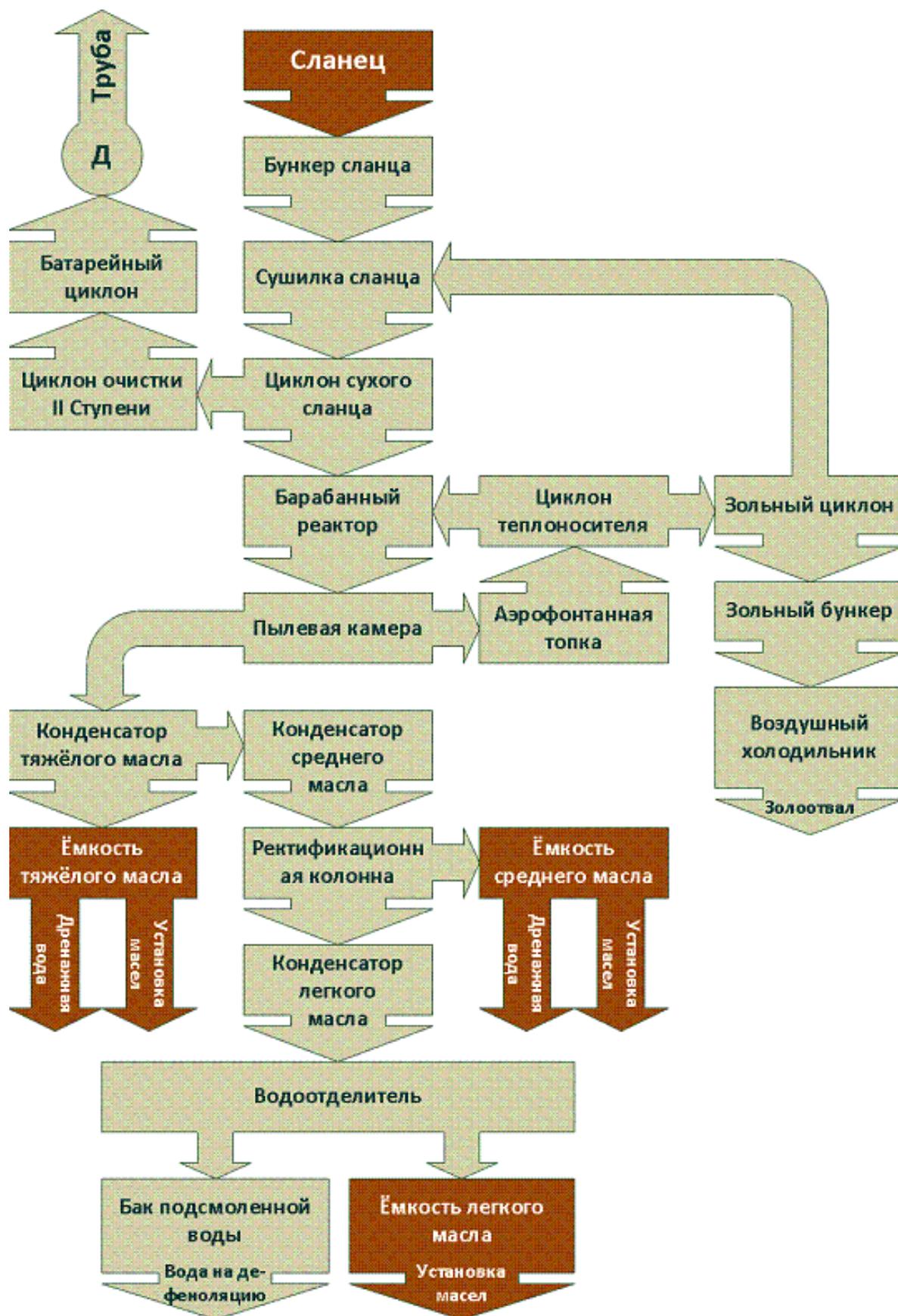


Рис. 5.31. Блок-схема производства переработки мелкозернистого сланца Enefit-140.

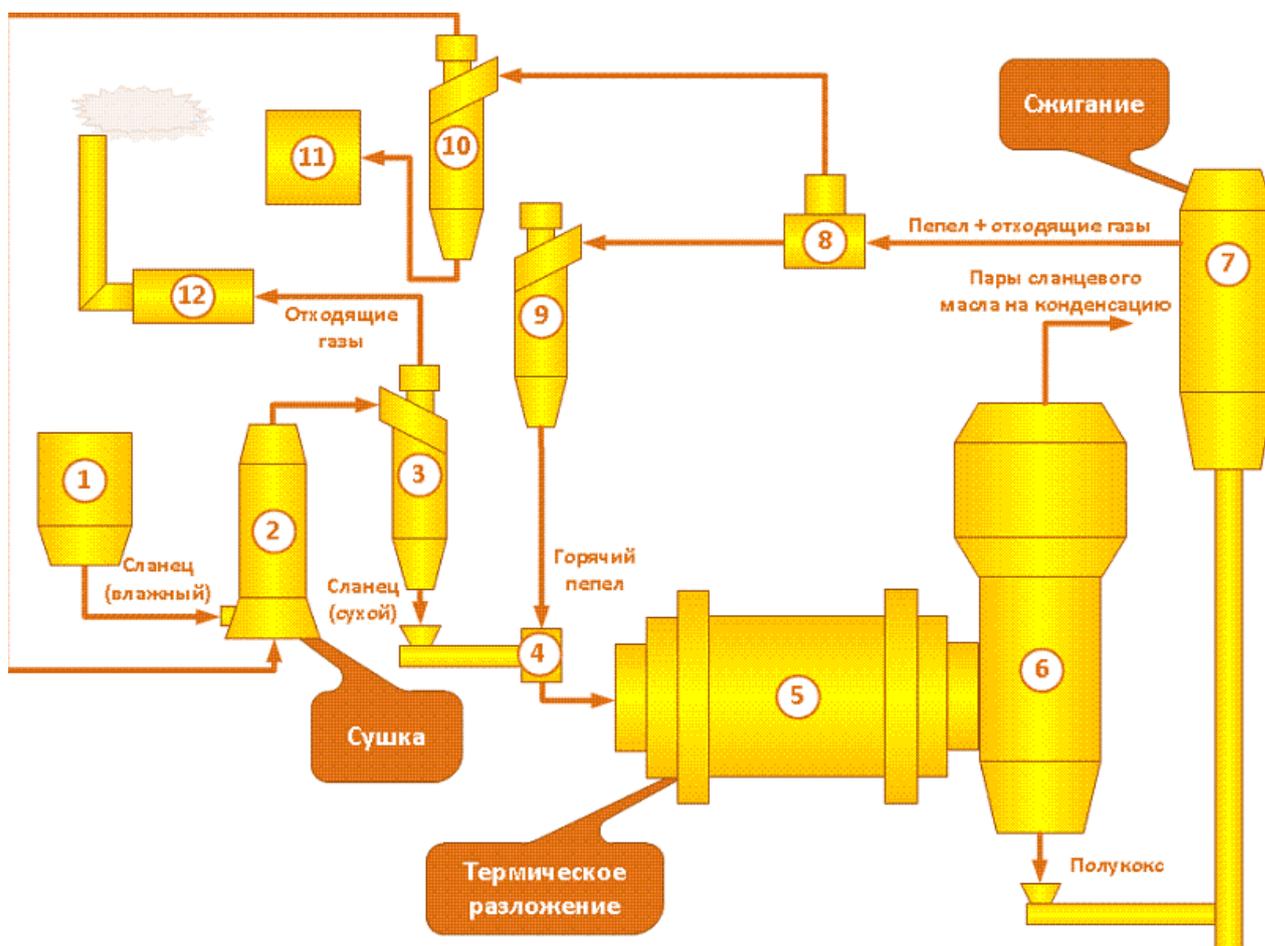


Рис. 5.32. Принципиальная технологическая схема Enefit-140

Из герметизирующих камер (1) шнеком сланец подаётся во внутреннюю полость аэрофонтанной сушилки (АФС) (2). Управление шнеком осуществляется с помощью частотных преобразователей, задания для которых устанавливаются на центральном пульте управления.

Навстречу падающему сланцу движется дымовой газ. Температура дымовых газов составляет 590-600°C от котла-утилизатора. Благодаря уменьшенному сечению внизу АФС скорость дымовых газов увеличивается и частицы сланца, включая самые крупные, сначала «подвигают» в газодинамическом потоке, а затем начинают движение вместе с потоком (пневмотранспорт). Вверху АФС скорость газа за счёт увеличения сечения потока снижается и наиболее крупные куски оседают. Таким образом, возникает фонтанирующая циркуляция твёрдого материала. При колебаниях влажности сланца регулируется расход сушильного агента по температуре газов на выходе из АФС. Высушенный сланец с температурой 110 °С транспортируется сушильным агентом при температуре газа 150°C.

Пылегазовая смесь проходит последовательно три пары циклонов (3) сухого сланца, где выделяется высушенное топливо. Дымовой газ следует на доочистку в электрофильтр (12) и выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу. Пыль, уловленная электрофильтром, посредством системы золоудаления, смешивается с основной массой золы, выводящейся из работающей установки УТТ. Соотношение между количеством пыли выделенной из электрофильтра и балансовой удаляемой золой составляет 1/100.

Выделенный в циклонах (3) сухой сланец подаётся транспортировочными шнеками в герметизирующие шнеки сухого сланца, которые оснащены герметизирующими камерами с поворотными лотками. Благодаря наличию этих устройств, предотвращаются или минимизируются взаимные перетоки газов между объёмами, заполненными дымовыми газами и продуктами термического разложения сланца.

С поворотных лотков сухой сланец с температурой 110 °С подаётся в полость смесителя (4). С потолка камеры смесителя одновременно по футерованным течкам самотёком поступает, выделенная в циклонах теплоносителя зола с температурой 780-830°С. Балансовое соотношение между золой и сухим сланцем составляет 2-2,5 к 1 в массовых долях. Одновременно в камеру смесителя и в реактор могут вспрыскиваться: загрязнённые масляные отходы, возникающие в приготовлениях товарных продуктов - фусы и часть фракции тяжёлого масла, используемая в системе мокрой очистки парогазовой смеси (ПГС).

В смесителе происходит первый контакт между двумя твёрдыми материалами: сланцем и горячей золой. Практически мгновенно в точке контакта раскалённой золы с органическим веществом сланца происходит выделение газов продуктов разложения сланца. Вся масса дисперсного материала становится чрезвычайно подвижной (псевдооживление). По структуре потоков смеситель является реактором идеального смешения.

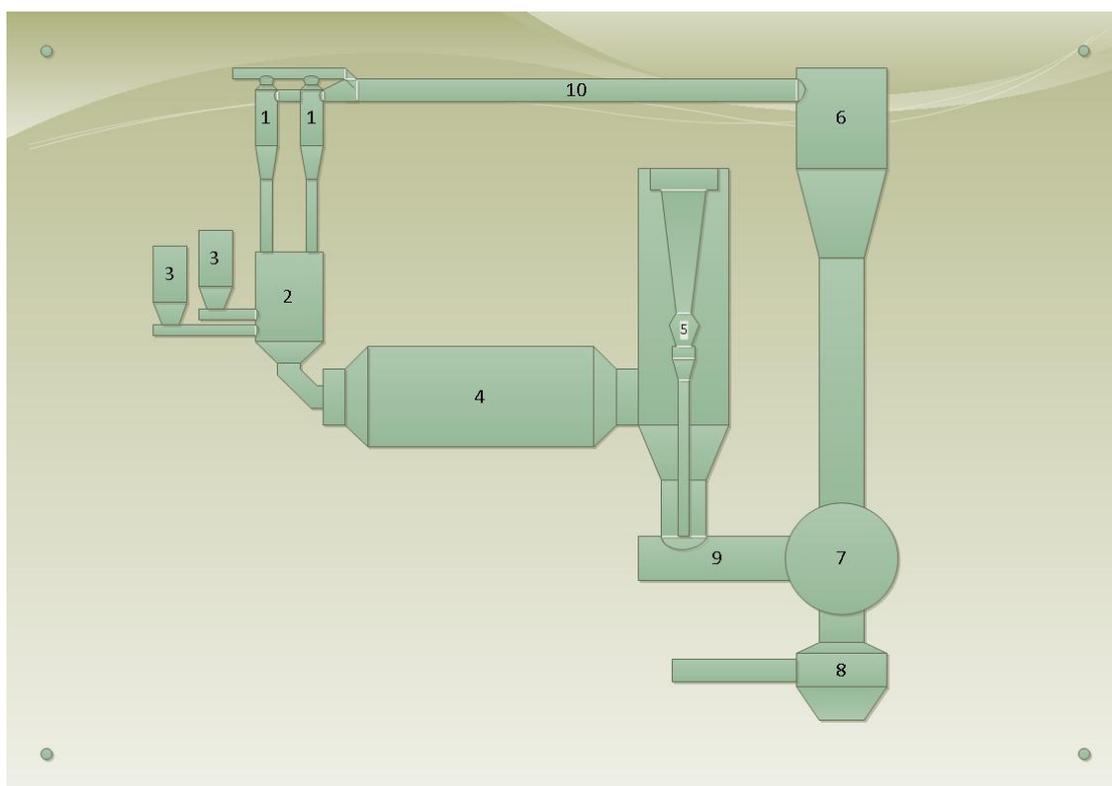


Рис. 5.33. Принципиальная схема отделения пиролиза:

1- зольные циклоны; 2- смеситель; 3- бункер сухого сланца; 4- реактор; 5-пылевая камера; 6- аэрофонтанная топка (АФТ) завихритель; 7- ствол разгонного участка АФТ; 8- бункер провала; 9- шнек; 10-байпас теплоносителя.

Далее «вскипевший» материал по наклонной течеке поступает в реактор (5). Во вращающемся барабане реактора происходит выравнивание температур между разогретой

золой и сланцем. Время нахождения твёрдого материала в реакторе составляет 14-16 минут.

Регулирование соотношения «теплоноситель - сланец» производится изменением положения аэродинамического «козырька» в байпасе теплоносителя (8). Основным показателем технологического режима является температура смеси в реакторе. Изменение этой температуры позволяет осуществить «смоляной» или «газовый» вариант переработки сланца. Эталонным является смоляной вариант с температурой в реакторе 480-485°C. В промышленном масштабе возможна работа установки при 500°C и 530°C.

Изменение температуры в реакторе может быть осуществлено тремя способами:

- изменением температуры сухого сланца;
- изменением температуры зольного теплоносителя;
- регулированием соотношения теплоноситель-сланец.

Газообразные продукты полукоксования (парогазовая смесь и твердые частицы) с температурой 470-490 °C покидают реактор, и попадают в пылевую камеру (6), в которой гравитационным путём происходит первичное разделение газовой фазы и твёрдого материала. С этого момента твёрдые частицы сланца называются полукоксом. Продукт разложения в виде парогазовой смеси после циклонной и мокрой очистки поступает в отделение конденсации. Газовая фаза, также загрязнена мелкодисперсной золой и сажей.

Для очистки парогазовой смеси от твёрдых продуктов в пылевой камере используется система циклонной очистки с принудительным отсосом потока. Сброс выделенной циклонами ПГС пыли производится в нижнюю часть пылевой камеры. Данный технологический узел установки потребовал длительных поисковых исследований. Это связано со спецификой процесса, а именно использованием мелкозернистого сланца и низкой механической прочности сланцевого полукокса, высоким содержанием твердого вещества в газе до 1000-1500 мг на м<sup>3</sup> при размере части менее 10 мкм. Кроме этого, дополнительные трудности очистки связаны с тонкодисперсностью большого количества пыли, большого весового содержания масляных паров и близкого расположения точки росы отдельных фракций парогазовой смеси к температуре процесса.

Парогазовая смесь радикально освобождается от ультрадисперсных компонентов в отделении конденсации путём конденсации части фракции тяжёлого масла в специальной системе мокрой очистки. Очищенная парогазовая смесь поступает далее в ректификационную колонну, где выделяется фракция среднетяжёлого сланцевого масла и керосино-соляровая фракция (газотурбинное топливо), затем в холодильнике конденсируются пары воды и бензина, полукоксовый газ сжимается при помощи газодувок, ещё раз освобождается от сконденсированных продуктов и направляется в виде топлива в энергетические котлы.

Полукокск стекает в нижнюю часть пылевой камеры, откуда он выводится шнеком. Данное устройство также оснащено герметизирующей камерой с поворотным лотком, которая предотвращает попадание кислорода воздуха в разогретую до 490 °C пылевую камеру. Шибер шнека полукокса, как и шибер циклонов теплоносителя, охлаждается паром с расходом 0.25 – 0.3 м<sup>3</sup>/ч.

Твёрдый остаток разложения сланца полукокск – поступает на дожиг в аэрофонтанную топку (АФТ) (7), в которую одновременно подаётся воздух с температурой 400°C.

Полукокс поступает с поворотного лотка герметизирующей камеры шнека в ствол разгонного участка АФТ, в котором снизу вверх с высокой скоростью движется поток воздуха. Движение воздуха создаётся мощным центробежным нагнетателем. Внизу АФТ расположен бункер провала и рядом с ним топка розжига, в которой установлена газовая горелка розжига.

Бункер провала служит для сбора твёрдого материала из АФТ при аварийной остановке отделения, так как в АФТ во время работы цеха находится 5-7 м<sup>3</sup> взвешенного материала. Топку розжига используют при пуске отделения, для того чтобы довести полукокс до температуры воспламенения его органической части.

После перехода на постоянный режим подача природного газа в топку розжига прекращается. Воздух в аэрофонтанную топку подается турбокомпрессором при давлении 1,35-1,7 ата, с расходом 52000 - 58000 нм<sup>3</sup>/час, мощность турбокомпрессора - 3 МВт двумя потоками. Первый поток необходим для поддержания горения газовой горелки в топке розжига, а второй поток необходим для охлаждения и снижения температуры в ядре факела до 850-900°С.

Полукокс подхватывается потоком воздуха и транспортируется в АФТ. На середине разгонного ствола происходит самовоспламенение полукокса и далее смесь горящего полукокса с воздухом и дымовыми газами поступает в расширяющуюся часть АФТ, где твёрдый материал снижает скорость и начинает фонтанировать.

Для интенсификации процесса горения полукокса и уменьшения размеров АФТ в центре топки размещён завихритель. Температура горения полукокса поддерживается в пределах 780-830 °С и контролируется подачей воздуха в топку, но количество воздуха все равно должно быть на минимальном уровне.

Благодаря тому, что горение происходит при недостатке воздуха, в дымовом газе полностью отсутствует кислород, но содержится окись углерода, водород и метан.

Повышению соотношения «воздух-полукокс» препятствует температура горения. При температурах больше 870°С наблюдается плавление золы. Сгоревший полукокс в виде золы покидает АФТ и направляется в параллельно установленные циклоны теплоносителя.

Балансовое количество золы выводится из системы выделения теплоносителя вместе с дымовыми газами и далее поступает в систему циклонной очистки дымовых газов от золы (10).

Дымовой газ проходит последовательно три пары зольных циклонов, где происходит выделение золы.

Зола, уловленная в зольных циклонах, поступает самотеком в зольный теплообменник. Теплообменник имеет секции труб для подогрева дутьевого воздуха АФТ и котла-утилизатора до температуры 400°С. В основном объеме аппарата теплообмен осуществляется в «падающем» потоке золы. Зола отдает тепло воздуху. Уровень золы создается только в его нижней части для предотвращения перетока дымового газа в систему золоудаления и поддерживается в заданных пределах изменением числа оборотов выгружающих шнеков. Температура золы на выходе из теплообменника 150°С.

Дымовые газы, образующиеся в результате горения полукокса, после выделения из них теплоносителя и доочистки от золы в зольных циклонах используются, как теплоагент для сушки сланца, далее они очищаются и выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

Дымовые газы после аэрофонтанной топки содержат в себе продукты сгорания полукокса в виде  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и имеют температуру  $780^\circ\text{C}$ . После выделения золы в системе зольной очистки дымовой газ имеет температуру  $740\text{-}800^\circ\text{C}$ . Количество тепла, содержащегося в дымовом газе, избыточно по отношению к потребности тепла на сушку, что позволяют установить, перед вводом газа в АФС, котёл-утилизатор. Для предотвращения шлакования поверхностей температура газов не должна превышать  $950^\circ\text{C}$ .

Балансовый остаток избыточного тепла трудно быстро регулировать режимом работы котла-утилизатора, поэтому точная регулировка температуры пылегазовой смеси на выходе из АФС, а следовательно, и режима сушки сланца, осуществляется впрыском обратной воды в горловину сушилки. Для снятия избытка тепла по дымовому газу производится впрыск воды в сушилку.

Технологическая схема конденсационного отделения состоит из холодильников-конденсаторов тяжёлого масла-, двойной дефлегмационной колонны, холодильников-конденсаторов водяных паров и бензина –, сепаратора, центробежной пятиступенчатой газодувки и абсорбционной колонны.

#### 5.4.4. Основное оборудование перегонного отделения

##### *Аэрофонтанная сушилка*

Сушилка предназначена для сушки поступающей в установку сланцевой мелочи дымовыми газами.

Влажность сланца на входе в сушилку обычно колеблется от 10 до 15%.

Температура дымовых газов может быть  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ .

Сушилка в агрегатах Enefit-140 принята аэрофонтанного типа. Она представляет собой полую, футерованную изнутри камеру, являющуюся как бы расширением газохода.

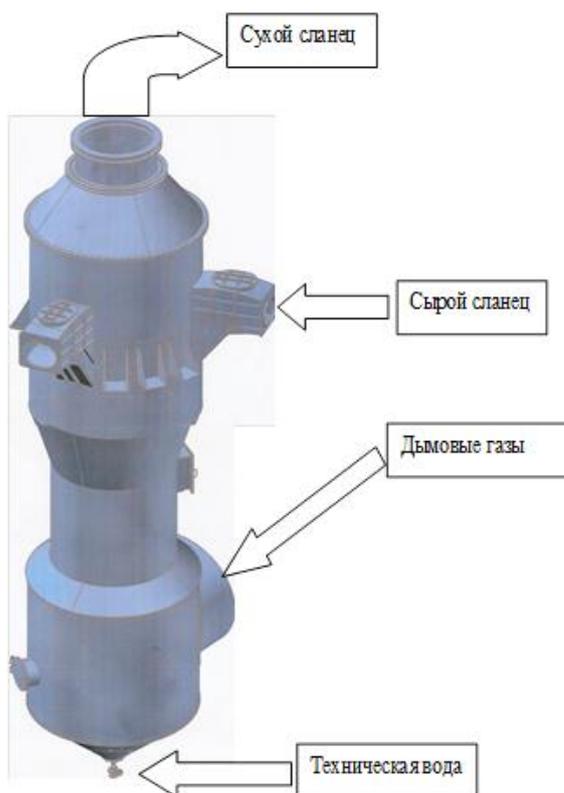


Рис.5.34. Аэрофонтанная сушилка

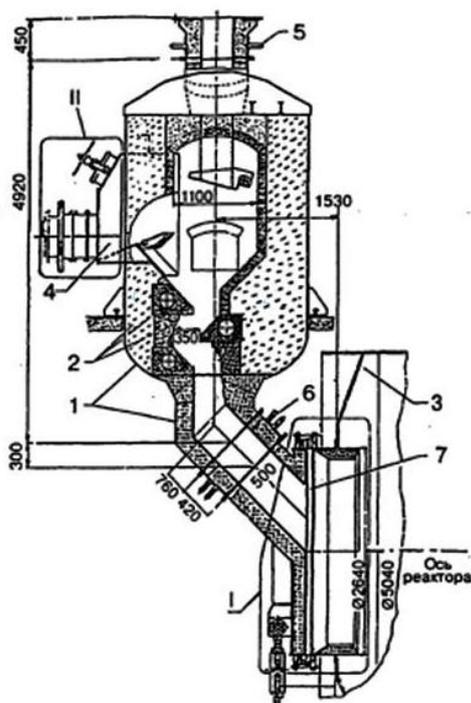


Рис. 5.35. Камера смешения

### Камера смешения

Камера смешения предназначена для предварительного смешения теплоносителя и сухого сланца с целью улучшения теплообмена и предотвращения перегрева частиц сланца.

Контролируется на входе температура теплоносителя, подача сланца регулируется изменением скорости шнека с помощью частотного преобразователя, контролируется давление в смесителе, перепад давления в смесителе и течках циклонов теплоносителя.

На выходе контролируется температура смеси.

На схеме 1-корпус смесителя, 2-обмуровка, 3-корпус реактора, 4- пробка шнека, 5 и 6 - компенсаторы, 7- уплотнительное кольцо. I – узел уплотнения, II – узел выход сухого сланца из шнека.

### Барабанный реактор

Реактор представляет собой футерованный изнутри, горизонтальный вращающийся на роликоопорах стальной барабан. В торцевых стенках реактора имеются отверстия – горловины для входа и выхода материалов.

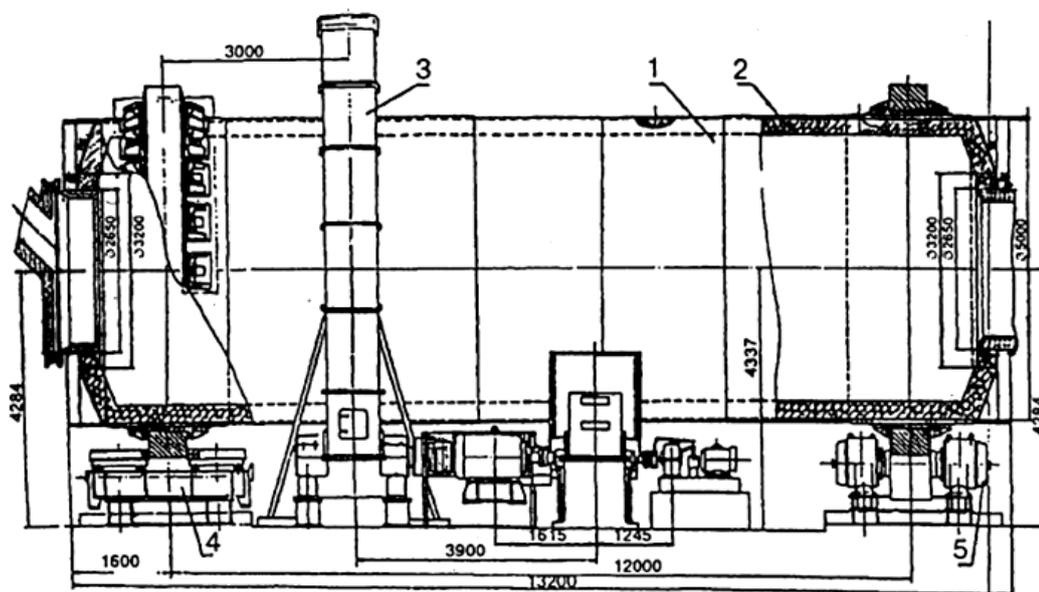


Рис. 5.36. Барабанный реактор: 1- корпус реактора, 2-футеровка (обмуровка),3 привод,4-5 подшипники

Соединение вращающихся горловин с прилегающими к ним неподвижными элементами соседних аппаратов осуществляется при помощи специальных уплотнений.

Контролируется на входе температура смеси, контролируется и регулируется давление в реакторе и температура смеси на выходе из реактора, контролируется и регулируется давление и температура парогазовой смеси.

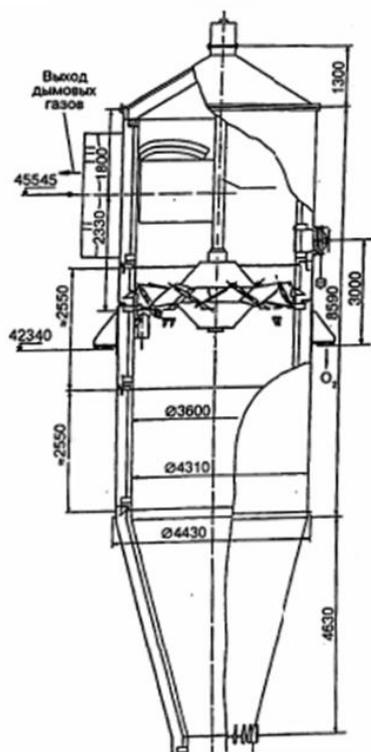


Рис.5.37. Аэрофонтанная топка

### Аэрофонтанная топка

Технологическая топка-нагреватель принята аэрофонтанного типа и представляет собой вертикальную полую, футерованную внутри камеру, являющуюся как бы расширением воздуховода.

В результате выбора соответствующей конфигурации камеры, в ней устанавливается многократная внутренняя фонтанно-образная циркуляция твердой фазы, находящаяся большую часть времени во взвешенном состоянии.

На входе контролируется температура полукокса, давление и температура в бункере провала, давление воздуха, давление в аэрофонтанной топке, контролируется и регулируется расход воздуха

На рис. 5.37. представлена верхняя часть аэрофонтанной топки с завихрителем.

**Пылевая камера.** В пылевой камере осуществляется разделение твердой фазы (полукокса) и парогазовой смеси продуктов термического разложения сланца (ПГС).

**Топка розжига.** Топка розжига предназначена для разогрева агрегата при пуске установки до режимной температуры. Топка розжига включается в основной тракт дутьевого воздуха технологической аэрофонтанной топки. Топливо – средне - тяжелая фракция сланцевого масла, получаемая на установке.

### Шнеки с герметизирующими пробками.

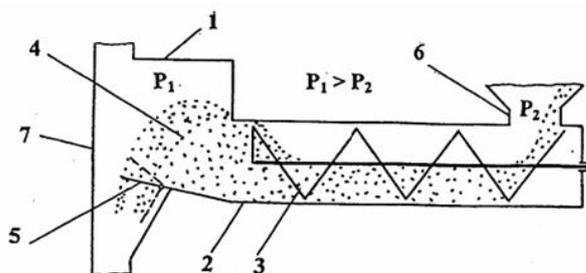


Рис. 5.38. Шнеки с герметизирующими пробками.

Шнеки с герметизирующими пробками предназначены для передачи материалов из аппаратов, находящихся под относительно низким давлением в аппараты с более высоким давлением без перетока газов в обратном направлении.

На рис.5.38. 1-герметизирующая камера, 2- корпус шнека, 3- шнек, 4- пробка из сыпучего материала, 5-козырёк, 6-патрубок подачи сланца, 7 –приемный аппарат (АФС, АФТ и тп)

#### **5.4.5. Перспективы развития процесса термической переработки сланца с твердым теплоносителем**

Эпоха дешёвой нефти завершается, поэтому становится актуальным использование распространенных низкокалорийных ресурсов: горючих сланцев, бурых углей, лигнитов и прочих нетоварных топлив, которые могут быть источниками энергии и углеводородов.

Описанная выше технология «Galoter» освоена в крупном промышленном масштабе. По использованию потенциального тепла исходного сырья и экономической эффективности она превосходит все существующие сегодня в мире технологии термической переработки сланца. Использование ее открывает следующие возможности:

1. Тиражирование проекта в Эстонии и за рубежом. Изготовление установок по термической переработке сланца типа УТТ единичной мощностью от 100 до 6000 т сланца в сутки;
2. Переработка совместно со сланцем на установках УТТ органосодержащих отходов (резину – технических отходов, замазученных грунтов, кека, технических жиров и т.п.) с получением жидких углеводородов и высококалорийного газа. Предприятия по переработке сланца могут выполнять функции региональных утилизационных заводов;
3. Создание мобильных установок УТТ для:
  - отработки небольших поверхностных месторождений сланца;
  - переработки замазученных грунтов в районе аварий на нефтепроводах, на загрязненных территориях портов и предприятий;
  - утилизации органосодержащих отходов в местах их складирования;
4. Выработка сланцевой смолы в качестве химического сырья для производства моторного топлива и других ценных сланцехимических продуктов;
5. Использование сланцевой золы в качестве сырья для промышленности строительных материалов и цемента.

Использование горючего сланца и других низкосортных топлив для целей энергетики и химической промышленности обеспечит энергетическую независимость Эстонии.

### 5.4.6. Технология Alberta Taciuk Process

Из современных зарубежных технологий термической переработки сланца следует выделить технологию Alberta Taciuk Process.

**Технология Alberta Taciuk Process** (АТР, также AOSTRA Taciuk Process) с твердым циркулирующим теплоносителем предназначена для получения жидких углеводородов из нефтяных песков, горючих сланцев и других органических материалов, содержащих, в том числе загрязненных нефтью почв, илов и отходов.

Технология, названная в честь своего изобретателя Уильяма Тасюк.

Последующие исследования и разработку процесса проводила лаборатория UMATAC Industrial Processes.



Рис.5.39. Этапы исследования процесса АТР лаборатории UMATAC Industrial Processes.

АТР изначально была разработана для пиролиза нефтяных песков. Однако, ее первым коммерческим применением в 1989 году была экологическая реабилитации загрязненных почв.

С 1999 по 2004 год АТР технология была использована для получения сланцевого масла на заводе *Stuart Oil Shale Plant* в Австралии.

Отличительной особенностью АТР является то, что сушка и пиролиз горючих сланцев или других низкокалорийных твердых топлив, а также сжигание полукокса и охлаждения горячей золы, все происходит в пределах одной вращающейся горизонтальной мульти-камеры - реторты, размеры которой представлены на рис.5.40.

Мелкие частицы горючего сланца (менее 25 мм, или 1,0 дюйма в диаметре) подаются в зоны сушки вращающейся реторты, где они подогреваются и высушиваются горячей сланцевой золой и горячими дымовыми газами.

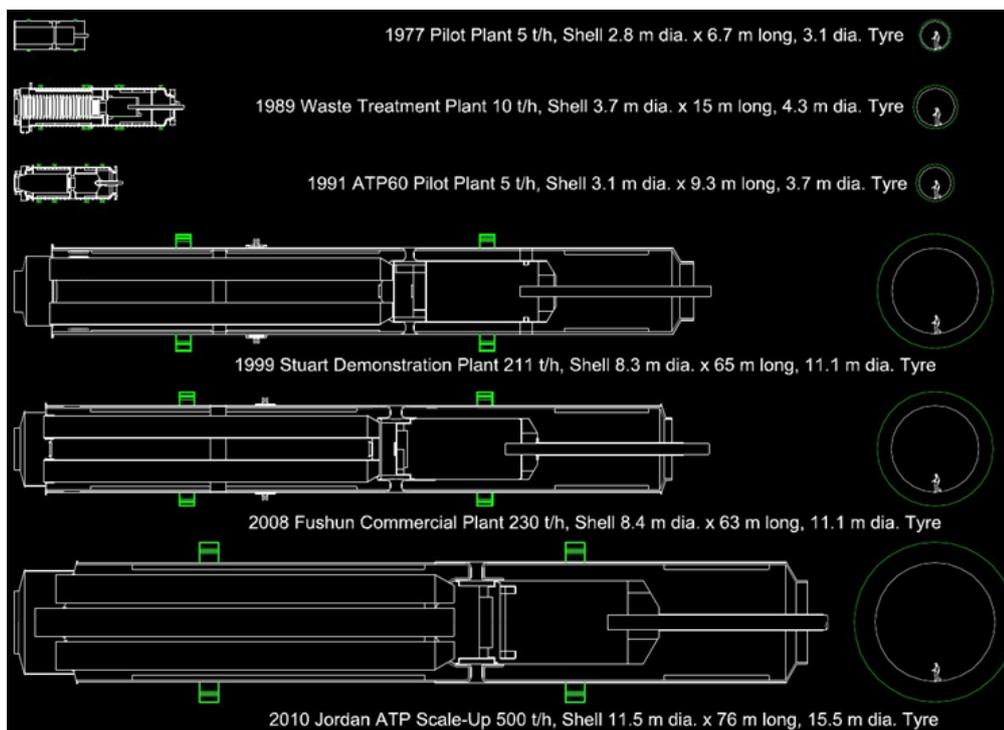


Рис.5.40.Горизонтальная реторта

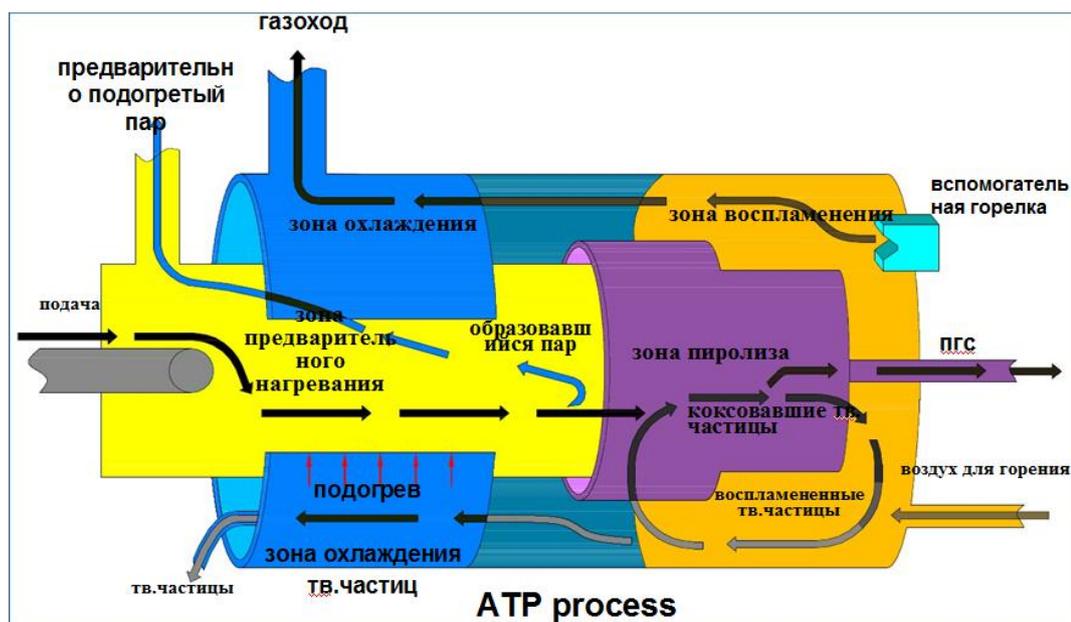


Рис. 5.41 Схема движения потоков в реторте ATP

В зоне пиролиза частицы сланца смешиваются с горячей сланцевой золой.

Пиролиз осуществляется при температуре от 500 °С (930°F) и 550°C (1,020°F). В результате пиролиза образуется парогазовая смесь продуктов термического разложения горючего сланца, которая выводится из реторты в систему конденсации.

Твердый полукокс, смешанный с золой, перемещаются в зону горения при температуре около 800 °С (1,470 °F) в виде сланцевой золы. Часть золы поставляется в зону пиролиза,

где его тепло утилизируется в качестве горячего твердого носителя; другая часть удаляется.

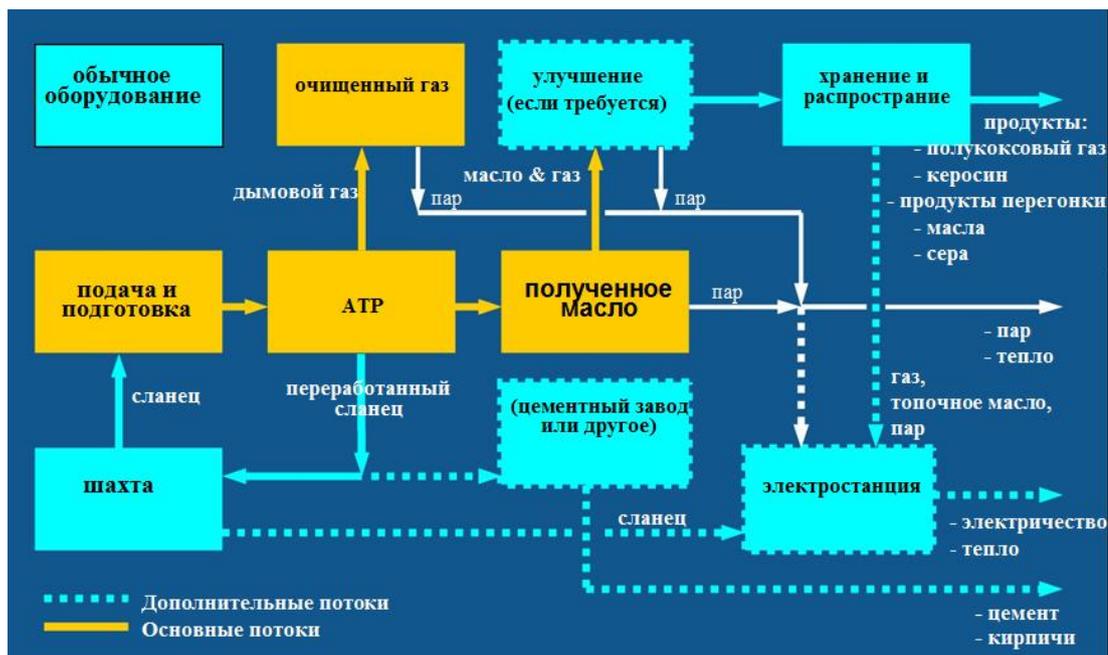


Рис. 5.42. Общая технологическая схема переработки горячего сланца в АТР

#### 5.4.7. Вопросы для самоконтроля по теме «Технология переработки сланца в установке с твердым теплоносителем».

- Что означают следующие названия процессов: УТТ на русском, TSK-tahke soojuskandja- на эстонском, SHC-solid heat carrier – на английском? Это названия?
- Какие специфические особенности по сравнению с процессом «Kiviter» имеет процесс «Galoter»?
- Какими основными преимуществами обладает сланцевые топочные масла по сравнению с нефтяными мазутами?
- Какая фракция сланца используется в качестве сырья в процессе Enefit-140?
- С какой производительностью в настоящий момент существуют промышленные процессы переработки сланца по технологии «Galoter»?
- Укажите балансовое соотношение между горячей золой и сухим сланцем в смесителе перегонного отделения процесса Enefit-140.
- «Смоляной вариант» работы процесса предусматривает температуру в реакторе (укажите какую).
- Какую теплотворную способность (большую или меньшую) имеет газ полукоксования процесса «Galoter» по сравнению с природным газом?
- Назначение аэрофонтанной сушилки, барабанного реактора и аэрофонтанной топки.
- В чем принципиальное отличие технологии Alberta Taciuk Process от Enefit?

## **5.5. ТЕХНОЛОГИЯ КОНДЕНСАЦИИ И ОЧИСТКИ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

### **Технологические задачи отделения конденсации**

Основными задачами конденсационных систем аппаратов термической переработки сланца являются: охлаждение парогазовой смеси, и улавливание из нее смолы, отделение смолы от подсмольной воды, предварительная очистка смолы от механических примесей, откачка смолы, воды и охлажденного газа на другие технологические установки.

В технологиях термической переработки горючего сланца работа конденсационного отделения определяет не только технический выход сланцевой смолы, но ее качество.

Системы конденсации генераторных установок предусматривают возможность раздельного выделения легкосредней и тяжелой смолы, подсмольной воды и генераторного газа.

Особенность охлаждения и конденсации сланцевой смолы в том, что на выходе из газослива генератора при температуре 170 °С около 60% смолы находится уже не в виде пара, а в виде «смоляного тумана». Такое явление обусловлено высокими температурами кипения фракций сланцевой смолы, поэтому наряду с конденсацией необходимо проводить улавливание смоляного тумана из газа. Кроме этого конденсационное отделение предусматривает выделение средней и тяжелой смолы. Тяжелая смола загрязнена больше, чем средняя твердыми частицами неразложившегося сланца, кокса и золы, которые выносятся с парами из генератора. Поэтому требует более сложной технологии очистки.

Во всех конденсационных отделениях для охлаждения парогазовых смесей, улавливания и их очистки от механических примесей применяют различные аппараты непосредственного орошения.

В качестве орошающей жидкости используют сланцевую смолу, воду или смоловодяную смесь. В качестве аппаратов используют тарельчатые колонны, барильеты, промыватели, пенные аппараты, смолоотделители.

Одним из основных показателей работы подобных аппаратов является интенсивность орошения (плотность орошения). В частности низкая плотность или интенсивность орошения является основной причиной высокой температуры парогазовой смеси на выходе из аппаратов.

Как правило, плотность орошения определяется технологическими и конструктивными факторами. К первым можно отнести расход и давление орошающей жидкости. Чем больше давление перед форсунками, тем выше эффект распыления и разбрызгивания жидкости. От конструкции форсунок и разбрызгивателей также зависит контакт парогазовой смеси с орошающей жидкостью.

Следует отметить, что в ходе эксплуатации возможно засорение, механическое разрушение отдельных элементов, например насадки (тарелок) в колонне, что приводит также к ухудшению охлаждения парогазовой смеси, снижению перепада давления и температуры орошающей жидкости в аппарате.

Высокую температуру, то есть температуру выше точки фазового перехода, парогазовой смеси в аппаратах орошения можно снизить добавлением воды к орошающей смоле.

Испаряющаяся вода в 6-7 раз больше отбирает тепла, чем равное количество смолы при этом сама смола в этом диапазоне температур (100-200°С) практически не испаряется.

Однако в целом по конденсационному отделению использование воды не так эффективно. То есть, быстрое снижение температуры в начальных аппаратах по ходу движения парогазовой смеси приводит к повышению парциального давления водяного пара в охлаждаемой парогазовой смеси, ухудшению теплообмена в последующих аппаратах и, в конечном счете, к необходимости конденсации большего количества водяного пара.

По технологии переработки горючего сланца в генераторах температура парогазовой смеси, выходящей из агрегатов, составляет 160-250 °С. Более низкие пределы этих температур - в генераторах, перерабатывающих более бедный сланец (с удельной теплотой сгорания менее 12,5 МДж/кг) или имеющих другую конструкцию, например с кольцевой камерой полукоксования. В других случаях на газосливах генераторов более высокая температура.

Парогазовая смесь в расчёте на 1000 куб.м. сухого газа содержит 150-200 кг паров смолы, примерно столько же водяного пара и 3-15 кг механических примесей, состоящих из частиц сланца, полукокса и золы. Для выделения из газа целевого продукта - сланцевой смолы – его охлаждают в конденсационной системе обычно в два этапа. Первичное охлаждение парогазовой смеси необходимо для выделения из неё тяжелой смолы (30-50 % от общего выхода) и одновременного улавливания основного количества механических примесей. Газ при этом следует охладить до температуры, не превышающей 100-150 °С.

С этой целью газослив, барильет или другой начальный участок или аппарат конденсационной системы орошают циркулирующей тяжелой смолой и одновременно охлаждают.

Более легкие фракции смолы и фенольная вода выделяются при дальнейшем охлаждении газа от температуры 100-150°С до температуры 35-50°С.

Хотя основное количество теплоты из парогазовой смеси (до 80%) отводится на второй ступени охлаждения газа, технически более сложно осуществить охлаждение парогазовой смеси на начальном участке конденсационной системы из-за запыленности газа, высокой вязкости выделяющейся тяжелой смолы и ряда других причин.

### **5.5.1. Способы первичного охлаждения парогазовой смеси генераторов**

Рассмотрим способы первичного охлаждения парогазовой смеси, а также ряд технических решений для начального участка конденсационной системы генераторов.

В технологических схемах охлаждения и конденсации использованы следующие обозначения:

- 1- начальный участок (трубопровод) конденсационной системы;
- 2- ёмкость или отстойник тяжёлой смолы;
- 3- ёмкость воды;
- 4- насосы;
- 5-холодильник;
- 6- трубопровод холодного газа
- 7- смеситель.

## 1. Охлаждение парогазовой смеси непрерывным орошением смолой

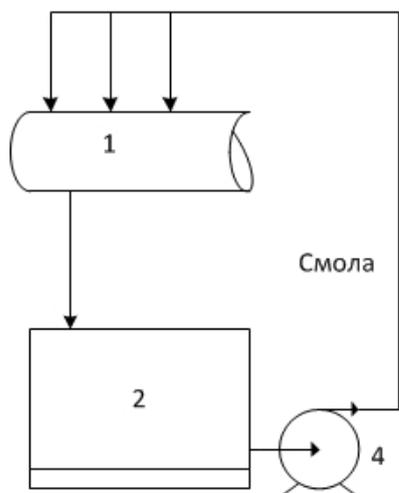


Рис.5.43. Охлаждение парогазовой смеси непрерывным орошением смолой

При работе на бедном сланце и при первоначальной температуре газа 160-170 °С требуемое охлаждение парогазовой смеси удаётся достичь только за счёт естественного охлаждения потоков газа и циркулирующей смолы.

Смола при этом имеет температуру 110-130°С, практически безводна и с вязкостью, которая отвечает требованиям на дорожное масло (ВУ более 3,5° при 75°С). Такая смола является хорошим сырьем для производства сланцевого битума.

**Достоинства:** минимальное оборудование; получение практически безводной смолы;

**Недостатки:** ограниченное применение такой технологии; низкая степень охлаждения парогазовой смеси; нет возможности существенно изменять технологический режим.

## 2. Циклическое орошение газа: первоначально водой с постепенным накоплением в смеси смолы и последующей её сушкой.

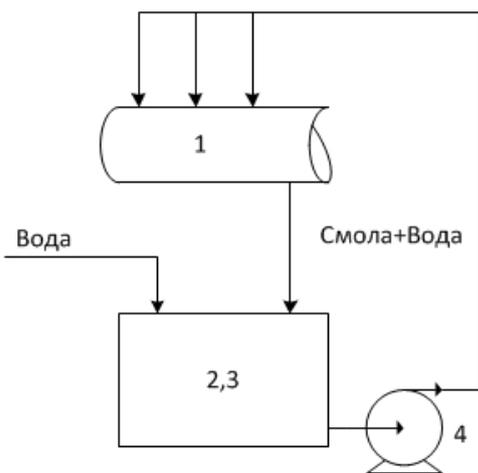


Рис.5.44. Циклическое орошение.

На 200-тонных генераторах парогазовую смесь после газослива приходится дополнительно охлаждать. Узел выделения тяжелой смолы работает следующим образом.

Парогазовую смесь начинают орошать подсмольной водой из соответствующего сборника воды. Вода, испаряясь, снижает температуру газа и из него выделяются тяжелая и частично средняя фракции смолы.

Температура циркулирующей смеси первоначально составляет 50-80 °С. Постепенно в циркулирующей смеси увеличивается доля тяжелой смолы, а вода и более легкие фракции смолы испаряются. При достижении температуры смеси 95-98°С её циркуляцию прекращают и тяжелая смола,

содержащая 4-15 % воды, откачивается. Температура газа в конце цикла повышается, составляя 140-160 °С. Затем операцию повторяют снова.

Этот периодический метод (цикл обычно длится 5-10 часов), связан с необходимостью периодических переключений сборных ёмкостей.

Данный метод не позволяет управлять работой конденсационной системы на определённом температурном режиме и получать смолы постоянного качества.

**Достоинства:** выделение тяжелой смолы технологически простым способом; высокая степень охлаждения парогазовой смеси в начале цикла.

**Недостатки:** периодичность процесса; непостоянный технологический режим конденсационной системы; основное количество воды не выводится из газа; смола содержит воду.

### 3. Непрерывное раздельное орошение парогазовой смеси смолой и водой.

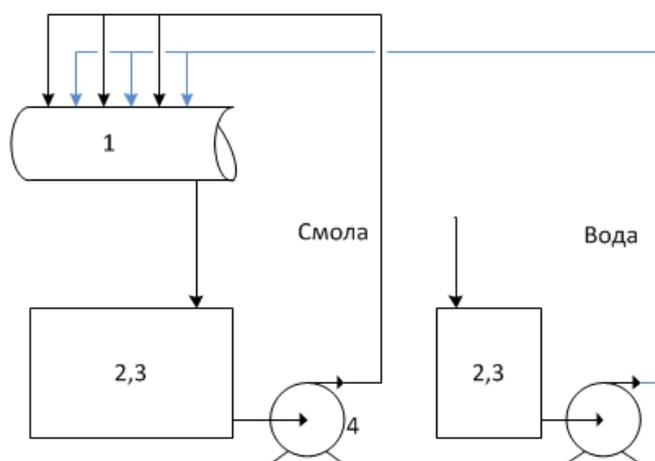


Рис.5.45. Непрерывное раздельное орошение парогазовой смеси смолой и водой.

На 1000-тонных генераторах впервые был применён непрерывный метод первичного охлаждения парогазовой смеси с раздельной подачей воды и смолы на орошение. Тяжелая смола по отдельному трубопроводу непрерывно циркулирует в системе бариллет-декантер, избыток смолы отводится периодически, а вода необходимая для снижения температуры газа, подается непрерывно через отдельные форсунки на газослив или бариллет по другому трубопроводу. При этом температура парогазовой смеси на участке выделения тяжелой смолы поддерживается путем автоматического регулирования количества подаваемой на орошение воды. Первоначально на отдельном 1000-тонном генераторе температура газа составляла около 120°C, а температура циркулирующей тяжелой смолы 85-90°C и содержание воды в ней 5-15%. Позже режим охлаждения газа на этом агрегате был несколько изменён. На ГГС-6 контроль количества подаваемой воды проводился по температуре циркулирующей тяжелой смолы (90-95°C) Газ при этом охлаждался до температуры 95-130°C. Содержание влаги в смоле составляло 3-10 %, зольность средней смолы была постоянна - 0,1-0,2 %.

Недостаток охлаждения ПГС путем подачи в него воды в том, что вода, испаряясь, снижает температуру газа, однако теплота из системы не выводится, что повышает тепловую нагрузку в конечных холодильниках.

Так в условиях ГГС-6, где после участка предварительного охлаждения газа были установлены многосекционные вертикальные воздушные холодильники, при отключении водяного орошения конечная температура газа после них снижалась на 3-5°C.

Кроме того, тяжелая смола и выделяющиеся при отстое фусы содержат значительное количество воды (на ГГС-6 в фусах содержалось 15-30% воды). Производство битума из такой смолы более затруднительно.

**Достоинства:** постоянный технологический режим конденсационной системы; данная схема применима для агрегатов (генераторов) большой единичной мощности.

**Недостатки:** необходимость в двух циркуляционных контурах; смола содержит большое количество воды; основное количество тепла не выводится из газа.

### 4. Непрерывное охлаждение парогазовой смеси смолой с предварительным её охлаждением в теплообменнике.

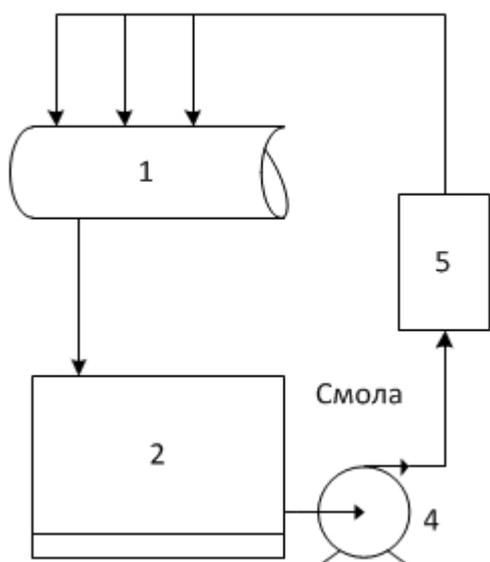


Рис.5.46. Непрерывное охлаждение парогазовой смеси смолой с предварительным её охлаждением в теплообменнике

пустить в эксплуатацию эти холодильники не удалось из-за наличия в смоле большого количества (10-25%) довольно крупных частиц, которые при первом же пуске забили эти аппараты.

**Достоинства:** при средней, по сравнению с другими схемами, степени охлаждения парогазовой смеси удастся получить обезвоженную смолу; теплота выводится из парогазовой смеси в цикле выделения тяжелой смолы; применима для всех конструкций генераторов смолы.

**Недостатки:** повышенные потери давления в контуре циркуляционного насоса; необходимость использования специальной теплообменной аппаратуры.

### 5. Непрерывное охлаждение парогазовой смеси смолой с предварительным её охлаждением холодным газовым потоком в скруббере или трубопроводе.

Горячая циркуляционная тяжелая смола может быть охлаждена более холодным газовым или воздушным потоком генераторного процесса.

Горячая смола подается в специальный скруббер или просто через форсунки в наклонную часть трубопровода, например, обратного газа, в которой газ имеет температуру 40-50°C.

Тяжелая смола с температурой 90-120°C при этом охлаждается, достигая диапазона температур 60-80°C и частично обезвоживается, если в ней присутствует вода. Газ, в зависимости от соотношения потоков теплоносителей, нагревается на 30-50°C и подается в генератор, а охлажденная циркуляционная смола поступает снова на орошение в газослив.

Один из этих способов, позволяющий получать безводную тяжелую смолу – применение поверхностного холодильника для дополнительного охлаждения циркулирующей тяжелой смолы.

Подобное охлаждение газа применено на установке УТТ-3000, где орошающая газ циркулирующая тяжелая смола, охлаждается в воздушных холодильниках типа АВГ-ВВ в среднем от 190 до 110°C.

Забивание труб и отдельных участков аппаратов твердыми частицами не наблюдалось. В смоле УТТ примеси очень мелкие с размером менее 10-20 мкм. Водяные холодильники для частичного охлаждения циркулирующей тяжелой смолы были установлены также в конденсационной системе ГГС-6.

Использовались теплообменники типа «труба в трубе». Они были рассчитаны на охлаждение циркулирующей смолы со 120 до 80°C. Однако

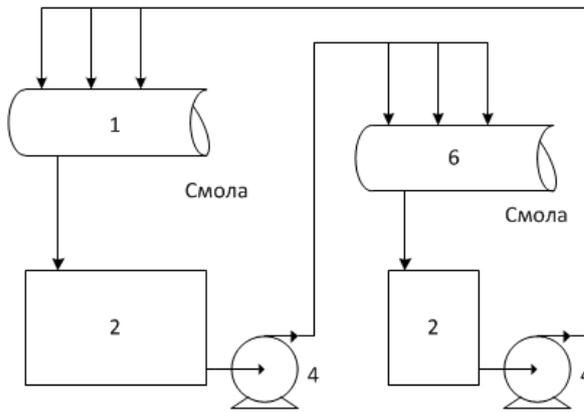


Рис.5.47. Непрерывное охлаждение парогазовой смеси смолой с предварительным её охлаждением холодным газовым потоком в скруббере или трубопроводе.

**Достоинства:** при средней степени охлаждения парогазовой смеси применимы в основном для агрегатов большой единичной мощности; возможность получения смолы с малым содержанием влаги; частичная утилизация теплоты парогазовой смеси.

**Недостатки:** образуются два цикла охлаждения тяжелой смолы; необходим дополнительный скруббер или подходящий участок трубопровода для охлаждения циркулирующей смолы.

### 6. Непрерывное орошение парогазовой смеси смолой, охлаждаемой водой за счет испарения в нагнетающем трубопроводе.

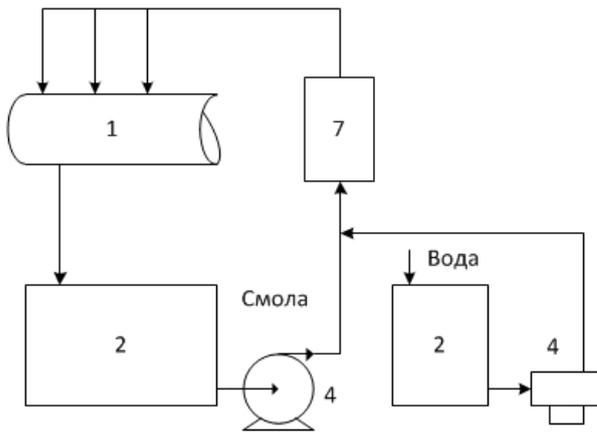


Рис.5.48. Непрерывное орошение парогазовой смеси смолой, охлаждаемой водой за счет испарения в нагнетающем трубопроводе.

При работе генераторов, где перерабатывают более богатый сланец, на участке выделения тяжелой смолы естественного охлаждения не хватает. Поэтому в условиях, когда температура циркулирующей смолы постоянно выше  $100^{\circ}\text{C}$ , можно применять способ охлаждения с подачей регулируемого количества воды в поток циркулирующей тяжелой смолы.

Здесь предполагается, что вся подаваемая в смолу вода полностью испаряется в линии нагнетания и в момент поступления орошающей жидкости в газопровод в капельном виде вода отсутствует.

Это является надежной гарантией того, что вода не попадет в дальнейшем в цикл тяжелой смолы. Количество подаваемой воды рассчитывается, учитывая необходимость снижения температуры циркуляционной смолы на  $10\text{-}40^{\circ}\text{C}$ .

**Достоинства:** простая технологическая схема; возможность достижения средней степени охлаждения парогазовой смеси.

**Недостатки:** теплота охлаждения не отводится из газа; требуется надежная регулировка температуры циркулирующей смолы; повышенное давление на насосе; применение возможно только при условии постоянного поддержания температуры циркуляционной смолы выше  $100^{\circ}\text{C}$ .

Лроне этого возможно прямое охлаждение газа в теплообменнике, начиная с более высоких температур 150-250°С в односекционные вертикальные воздушные холодильники.

Таким образом, можно сделать вывод, что на мощных генераторах переход на непрерывный и раздельный способ водяного и смоляного орошения парогазовой смеси в начальной ступени её охлаждения позволяет поддерживать стабильный технологический режим в конденсационной системе и получать в ней продукты более постоянного качества.

Снижение первоначальной температуры генераторного газа путем впрыска в него воды является технологически простым и надежным способом. Однако при этом из-за уменьшения разности температур теплоносителей, на дальнейших ступенях охлаждения газа потребуется некоторое увеличение (на 15-20 %) поверхности теплообменников в конденсационной системе.

Для получения высококачественной безводной тяжелой смолы, необходимо при традиционном (с использованием водяного орошения) способе первичного охлаждения парогазовой смеси поддерживать температуру циркулирующей смолы более высокой (100-130°С) с одновременным принятием мер, препятствующих попаданию в неё конденсата воды или использовать ряд других вариантов охлаждения.

Обратим внимание ещё раз на то, что одной из наиболее ответственных задач отделения конденсации является разделение смолы и воды. При этом важно, чтобы получающаяся смола содержала не более 2-3% воды, и чтобы вода оставалась практически бессмольной. Разделение методом отстаивания только под действием силы гравитации из-за близости их плотностей воды и сланцевой смолы затруднено. Чтобы улучшить разделение воды и смолы, смесь в отстойниках нагревают. С изменением температуры плотность сланцевой смолы изменяется быстрее, чем плотность воды. При низких температурах (до 20°С) смола заметно тяжелее воды, при средних (около 40°С) плотности практически одинаковые. С дальнейшим ростом температуры плотность воды становится больше плотности смолы.

Высокая температура приводит также к снижению вязкости воды и смолы - смола и вода становятся менее тягучей и, как результат, происходит более быстрая седиментация.

Все это справедливо и для очистки смолы или воды от механических примесей с той лишь разницей, что плотность твердых примесей с изменением температуры не изменяется. В горячей и менее вязкой смоле (или воде) механические примеси отделяются намного быстрее и степень очистки значительно выше.

### **5.5.2. Технология улавливания и конденсации парогазовой смеси процесса «Кивитер»**

Одной из важных технологических проблем отделения конденсации 1000-тонного генератора (процесс «Кивитер») являлась проблема высокой концентрации пыли в парогазовой смеси вследствие более высокого уноса твердых частиц из зоны полуконвекции по сравнению с генераторами с поперечным потоком теплоносителя. Выход фусов в расчете на перерабатываемый сланец примерно в 2-3 выше, чем на генераторах ГГС-5.



Рис.5.49. Конденсационное отделение установки ГГС-5

Опыт эксплуатации конденсационных систем в генераторах разной производительности показал, что механические примеси выпадают наиболее интенсивно в барильете, причем непосредственно под газосливами.

Поэтому в конденсационной системе 1000-тонного генератора вместо традиционных барильетов были использованы инерционные пылеуловители. Выносимые из генератора твердые частицы, смоченные смолой, ударяются о перегородку, резко изменяют направление движения и легко улавливаются под действием инерционных сил.

Рассмотрим более подробно систему конденсации.

Парогазовая смесь, отводится из холодных камер 1000-тонного генератора двумя параллельными потоками с правой и левой стороны через газосливы, циклонные пылеотделители А-1/1,2 и скруббера К-1/1,2 на всас нагнетателей В-1/1÷3. Расход парогазовой смеси, которая отводится с каждой стороны газогенератора, контролируется и автоматически регулируется заслонками с электроприводом, установленными на трубопроводах выхода ПГС из скрубберов. Регулированием расхода парогазовой смеси поддерживаются заданные значения разрежения в холодных камерах и обеспечивается равномерное распределение теплоносителя по камерам полукоксования газогенератора.

Для конденсации тяжелой смолы и очистки парогазовой смеси от механических примесей проводится циркуляционное орошение газосливов смоловодяной смесью, которая подается насосами Н-1/1÷3 из декантера Д-1. Перед началом цикла циркуляции декантер заполняется фенольной водой. В процессе орошения происходит испарение воды и конденсация тяжелой смолы, захватывающей механические примеси, содержащиеся в парогазовой смеси. Смесь тяжелой смолы и фусов поступает самотеком в циклонные пылеотделители А-1/1.

В циклонных пылеотделителях происходит дополнительная конденсация тяжелой смолы и осаждение фусов за счет изменения направления потока парогазовой смеси. Смола с фусами из аппаратов А-1/1 поступает в декантер.

По мере накопления тяжелой смолы в декантере циркуляция останавливается, проводится откачка смолы на установку подготовки тяжелой и легкосредней смолы и обессоливания (УПТЛСО) или в емкости промпарка Е-3,4. После чего проводится новое заполнение рабочей секции декантера фенольной водой и возобновление цикла циркуляционного орошения. Из емкостей промпарка Е-3,4 тяжелая смола периодически откачивается насосами на установку УПТЛСО.

Фусы, накапливающиеся на дне декантера, периодически выгружаются скребковым транспортером через тчки в самосвал и направляются на переработку на узел утилизации фусов.

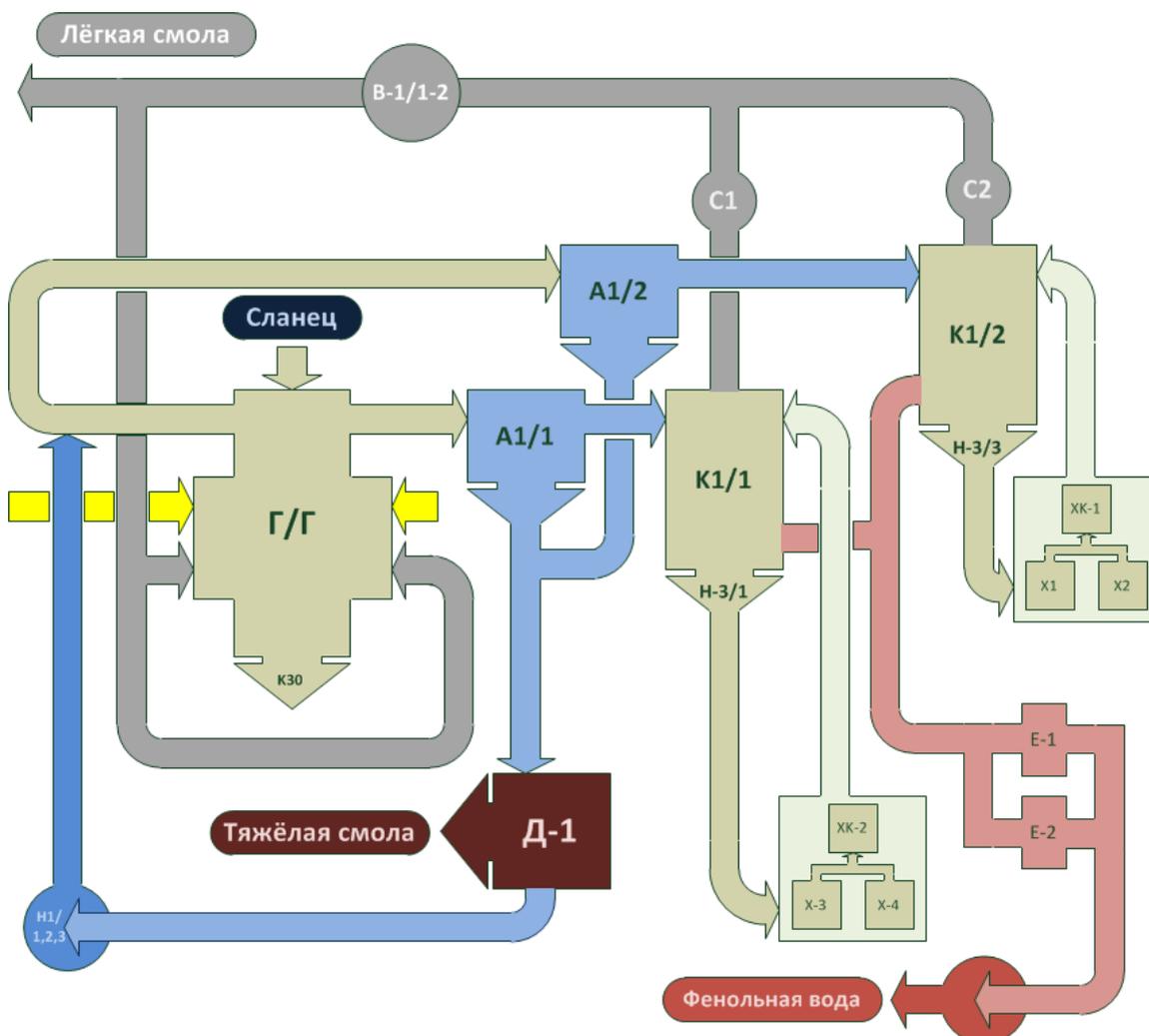


Рис.5.50 Принципиальная схема отделения конденсации 1000- тонного генератора сланцевой смолы: Г- генератор, КЗО- коксозольный остаток, А-1/1,2 – циклонный пылеотделитель, К-1/1,2- скруббер, Н-1/1÷3 – насосы, Д-1 декантера, Е-1,2,3,4 емкости промпарка, Х-1/1,2- холодильники, ХК-1,2- холодильники, С-1,2 – каплеуловители, В-1/1÷2 -нагнетатели.

В процессе конденсации тяжелой смолы контролируются уровни в рабочей и в резервной секциях декантера, температуры смоловодяной смеси в секциях декантера, температура смоловодяной смеси на выходе из декантера, температура парогазовой смеси перед и

после каждого из аппаратов А-1/1. Значения параметров выводятся на компьютер пульта отделения конденсации.

В скрубберах К-1/1,2 парогазовая смесь орошается циркулирующей смоло-водяной смесью, при этом происходит охлаждение парогазовой смеси и конденсация легкосредней смолы и паров воды. Сконденсированная смоловодяная смесь собирается в нижней части скрубберов и поступает через фильтр емкости Е-1,2 на всас насосов Н-3/1÷3, которыми подается на циркуляцию двумя параллельными потоками через воздушные холодильники Х-1 и ХК.

Избыточное количество смоловодяной смеси, образующееся при конденсации из ПГС в скрубберах К-1/1,2, поступает по боковым стокам скрубберов самотеком в емкости Е-1,2 промпарка. В емкостях Е-1,2 смоловодяная смесь отстаивается и разделяется на фенольную воду и легкосреднюю смолу за счет разности плотностей. Фенольная вода периодически откачивается насосами и подается в технологический процесс отделения конденсации ГГС-5 и на заполнение декантера 1000 тонного газогенератора. Фенольная вода из емкостей Е-1,2 может быть подана непосредственно на заполнение декантера и откачана на установку УПТЛСО. Легкосредняя смола из емкостей Е-1,2 периодически откачивается насосами на установку УПТЛСО.

Фусы, накопившиеся в нижней части фильтроемкостей периодически откачиваются насосом Н-1/1-3 в цикл тяжелой смолы. Сетки фильтроемкостей периодически промываются смоловодяной смесью, откачиваемой в цикл тяжелой смолы.

В процессе конденсации легко-средней смолы контролируются уровни смоловодяной смеси в скрубберах К-1/1,2; температуры генераторного газа на выходе из скрубберов К-1/1,2; температуры смоловодяной смеси на выходе из скрубберов К-1/1,2, перед и после холодильников Х-1/1,2, перед и после холодильников Х-1/3,4, после холодильников ХК-1/1 и ХК-1/2. Так же контролируются уровни в емкостях Е-1,2,3,4,5, промпарка. Значения этих параметров выведены на компьютер пульта отделения конденсации.

Охлажденный газ после скрубберов К-1/1,2 поступает через каплеуловители С-1,2 на общий всас нагнетателей В-1/1÷2. В результате компрессии газ в нагнетателях нагревается на 5-10 °С, при этом выделяется конденсат, который отводится в подземную емкость-отстойник через гидрозатвор.

Генераторный газ после нагнетателей В-1/1÷3 разделяется на два потока: около 60 % подается в качестве обратного газа в генератор, остальная часть направляется в цеховой коллектор генераторного газа и далее потребителям. Обратный газ перед поступлением в газогенератор проходит каплеуловитель, в котором происходит выделение конденсата, который через гидрозатвор отводится в подземную емкость-отстойник. Конденсат, образующийся в трубопроводе товарного газа, поступает через гидрозатвор в емкость сбора газового конденсата и откачивается насосом в подземную емкость. Смоловодяная смесь из емкости откачивается погружными насосами в емкости промпарка Е-1,2.

Не содержащие смолу ливневые стоки, поступающие в водный отсек емкости, откачиваются насосом в емкость Е-4 отделения конденсации ГГС-5 и используются для заполнения поддонов газогенераторов ГГС-5.

Независимо от схемы конденсации в газе содержится 20-25 г/м<sup>3</sup> газбензина и некоторое количество туманообразной смолы. Данные компоненты генераторного газа повышают его теплоту сгорания.

Контроль и управление технологическим процессом полукоксования сланца в 1000 т газогенераторе и технологическим процессом на отделении конденсации осуществляется автоматизированной системой управления (АСУТП). АСУТП включает в себя средства контроля и регулирования, расположенные по месту, преобразователи сигналов и программируемые контроллеры, расположенные на центральном пульте управления, два управляющих компьютера: один из которых расположен на ЦПУ, а второй - на пульте отделения конденсации 1000 тонного газогенератора.

### *Характеристика основных аппаратов отделения конденсации процесса «Кивитер»*

**Скрубберы** К1 и К2 – аппараты колонного типа с тарелками, диаметр – 3,5 м, высота – 25 м, количество тарелок – 10 штук. Скрубберы предназначены для конденсации легкосредней смолы и воды за счет прямого контакта парогазовой смеси со смоловодяной смесью.

**Фильтроемкости** F1 и F2 – вертикальные аппараты с эллиптической крышкой, диаметр – 1,2 м, высота – 2,0 м; между крышкой и обечайкой расположена фильтрующая сетка. Фильтроемкости предназначены для отделения из смоловодяной смеси твердых частиц размерами более 2,5 мм.

**Воздушные холодильники** X1/1, X1/2, X1/3, X1/4 – аппараты воздушного охлаждения, поверхность теплообмена 3750 м<sup>2</sup>, мощность двигателя вентилятора – 75 кВт (X1/1, X1/2, X1/3) и 90 кВт (X1/4). Предназначены для охлаждения смоловодяной смеси подаваемой на циркуляцию в скрубберы К1 и К2.

**Воздушные холодильники** ХК1/1, ХК1/2 – аппараты воздушного охлаждения, поверхность теплообмена 2650 м<sup>2</sup>, мощность двигателя вентилятора – 75 кВт (ХК1/2), 40 кВт (ХК1/1). Предназначены для охлаждения смоловодяной смеси подаваемой на циркуляцию в скрубберы К1 и К2.

**Емкость-отстойник** – горизонтальная трехсекционная емкость прямоугольного сечения, длина – 10,4 м, ширина – 3,5 м, высота – 2,2 м, объем - 80 м<sup>3</sup>.

В первую секцию входят трубопроводы, по которым поступают все продукты, подлежащие разделению. Трубопроводы опущены до расстояния 300 мм от дна емкости. Из первой секции (приемный отсек) все поступающие продукты перетекают через перегородку во вторую секцию. За счет перегородки между первым и вторым отсеками в первом отсеке поддерживается уровень жидкости, равный высоте перегородки, что обеспечивает наличие гидрозатвора и предотвращает выброс газов.

Во втором отсеке (разделительный отсек) смола отделяется от воды за счет отстаивания, собирается в верхнем слое и перетекает через перегородку в третий – смоляной отсек. Избыток воды откачивается насосом из нижней части разделительного отсека.

При этом автоматически поддерживается граница раздела фаз смола-вода на заданной высоте между дном емкости и верхней точкой перегородки. Смола откачивается из третьего (смоляного отсека) насосом, при этом автоматически поддерживается заданный уровень смолы в этом отсеке.

### 5.5.3. Принципиальная технологическая схема конденсационного отделения ENEFIT-140

Отделение конденсации включает в себя два независимых отделений конденсации: газодувных и факельных свеч установок TSK. Это отделение предназначено для выделения жидких и газообразных углеводородных продуктов. Получаемая при термической переработке сланца получается парогазовая смесь в перегонном отделении установок TSK – сырье для отделения конденсации.

Отделение конденсации включает в себя:

- узел до очистки от механических примесей ПГС путем орошения тяжелым сланцевым маслом;
- узел охлаждения и выделения сланцевых масел путем ректификации ПГС;
- узел охлаждения и сепарацию;
- узел компримирования и выделения газового бензина путем абсорбции;
- насосную по перекачке различных фракций сланцевых масел;
- систему теплообменников для фракций сланцевых масел с целью охлаждения их оборотной водой.
- узел факельных свеч с конденсатными станциями;
- систему производственных стоков и насосную их перекачки.
- узел отгрузки продукции на сторону с автоналивной эстакадой и весовой.
- система сбора газового конденсата с газопроводов и их перекачка.

**Таблица 5.13. Фракции, получаемые из ПГС установки ENEFIT-140**

Фракции ПГС	Массовый %
Суммарный выход жидких фракций	64,8
Полукоксовый газ	22,0
Фенольная вода	13,2
Итого	100,0

Парогазовая смесь после циклонной очистки от механических примесей с температурой 460÷ 480°С поступает в скруббер-стояк и в газосборник для доочистки от коксо – зольной пыли и частичного охлаждения. Доочистка парогазовой смеси производится путем впрыска циркуляционного тяжелого масла. Тяжелое масло при контакте с парогазовой смесью захватывает на себя коксо-зольную пыль. После орошения тяжелым маслом полученная смесь стекает в емкость тяжелого масла.

Из газосборника парогазовая смесь, очищенная от пыли, поступает в воздушный холодильник для конденсации. Чистое тяжелое масло через задвижку из газосборника стекает в кубовую часть ректификационной колонны. После охлаждения парогазовая

смесь из воздушного холодильника поступает в ректификационную колонну. Она представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из трех ректификационных колонн, которые разделены полуглухими тарелками.

Верхняя колонна служит для извлечения из парогазовой фазы тяжелой фракции бензина, в дальнейшем – керосин. Средняя колонна служит для извлечения из парогазовой фазы газотурбинного топлива. Нижняя колонна служит для извлечения из парогазовой фазы легкой фракции среднего масла. Куб колонны служит для сбора тяжелой фракции среднего масла, получаемой в холодильниках. Для оптимальной организации массопередачи из газовой фазы в жидкую фазу орошается соответствующими продуктами.

Нижняя колонна орошается газотурбинным топливом, средняя колонна орошается керосином и верхняя колонна орошается бензином из сепаратора. Полученные фракции сланцевых масел соответствующими насосами перекачиваются в резервуарный парк.

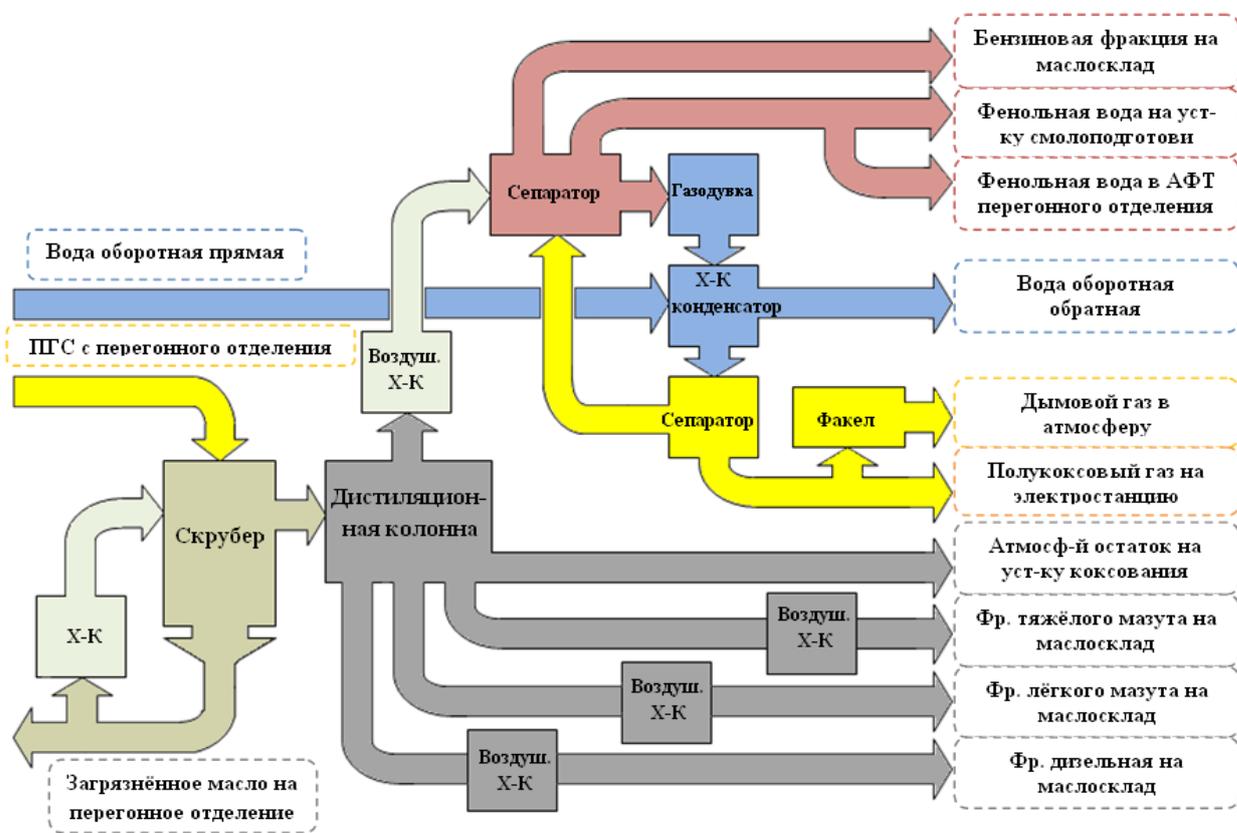


Рис.5.51 Блок-схема отделения конденсации ENEFIT-140.

Парогазовая смесь, содержащая пары бензина, фенольной воды и полукоксовый газ с верха поступает в воздушный холодильник-конденсатор, где происходит конденсация паров и охлаждение жидких фракций и полукоксового газа до температуры 45°C. На выходе из холодильника – конденсатора газовая фаза и жидкая фаза частично разделяются и направляются в сепаратор.

Бензин и фенольная вода поступают по трубопроводу в сепаратор, а газовая фаза – полукоксовый газ с парами газового бензина по другому трубопроводу в этот же сепаратор. В сепараторе происходит дополнительное разделение полукоксового газа от жидкой фазы. Сепаратор снабжён металлической перегородкой, за счет которой

увеличивается время отстаивания жидкой фазы и достигается качественное расслоение бензиновой фракции и фенольной воды. Фенольная вода из сепаратора откачивается насосом на форсунки КТЦ. Балансовое количество бензина откачивается насосом в систему орошения абсорбционной колонны, где бензин служит абсорбентом для улавливания газового бензина.

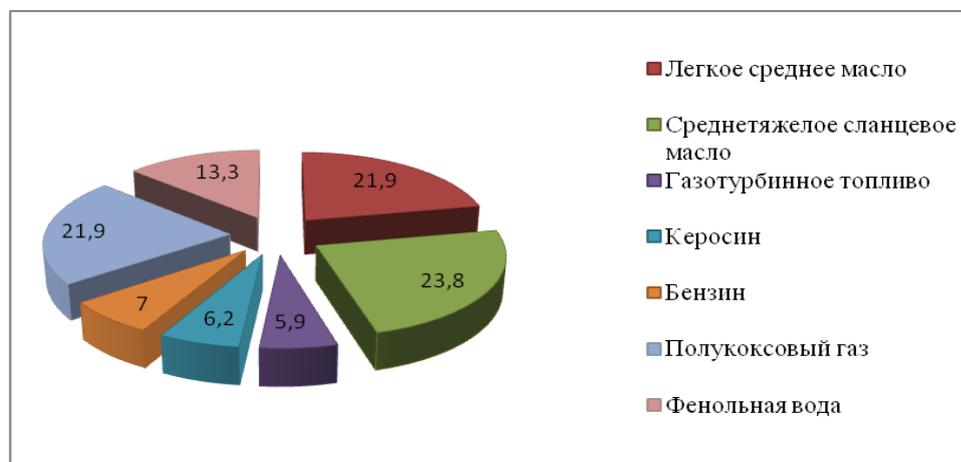


Рис.5.52. Диаграммараспределения фракций, получаемых из парогазовой смеси в процентах.

Полукоксовый газ после газодувки подаётся в абсорбционную колонну для улавливания газового бензина и далее по газопроводу подаётся на газовые горелки пылевидных блоков.

При пусковых и остановочных операциях ENEFIT-140 полукоксовый газ после системы абсорбции по газопроводу подаётся на сжигание в факельное хозяйство.

#### 5.5.4. Вопросы для самоконтроля по теме «Технология конденсации и очистки парогазовой смеси»

- Назовите технологические задачи отделения конденсации установок термической переработки горючих сланцев.
- Чем обусловлено наличие в парогазовой смеси, выходящей из генератора, «смоляного тумана»?
- Назовите орошающие жидкости и аппараты, которые применяются, в отделениях конденсации.
- Какие компоненты парогазовой смеси выделяются на первой ступени конденсации, какие на второй?
- Назовите основные способы первичной конденсации парогазовой смеси генераторов.
- Чем обусловлено применение различных способов первичной конденсации?
- Чем обусловлена необходимость обезвоживания сланцевой смолы?
- Поясните термин «седиментация» применительно к технологии отделения конденсации.

- Что такое сланцевые фусы?
- Составьте блок-схему отделения конденсации 1000 - тонного генератора – технология «Кивитер».
- Назовите основные аппараты отделения конденсации 1000 - тонного генератора.
- Укажите основные фракции, получаемые в отделении конденсации цеха «Petroter» VKG OIL AS.
- Укажите назначение основных аппаратов отделения конденсации установки ENEFIT-140.

## 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Раздел «Технология производства неорганических веществ» предусматривает изучение производства аммиака, карбамида, а также основ электрохимических производств. При изучении этих производств особое внимание должно быть уделено современным малоотходным технологиям и вопросам очистки отходящих газов, промышленных стоков и утилизации отходов производства.

**Производство аммиака.** Аммиак является одним из основных неорганических продуктов, который широко применяется в производстве азотной кислоты и азотных удобрений. Азотсодержащие соединения являются исходными веществами во многих процессах органического синтеза, при синтезе полимеров. Сырьём для получения аммиака служат азот и водород. Необходимо изучить способы получения водорода и очистки азотоводородной смеси. Производство синтетического аммиака следует начать с изучения его физико-химических свойств. При изучении физико-химических основ синтеза аммиака необходимо выяснить, какие факторы смещают равновесие в сторону образования аммиака, какие факторы увеличивают скорость реакции. Установки синтеза аммиака различаются по давлению, используемому в процессе. Наибольшее распространение получили технологические установки среднего давления. Необходимо остановиться на изучении принципиальной схемы синтеза аммиака, её аппаратурном оформлении. Производство аммиака является взрыво- и пожароопасным, поэтому необходимо изучить меры безопасного ведения процесса, условия хранения и транспортирования аммиака.

**Производство карбамида.** При изучении данной темы следует обратить внимание на роль азота в жизни растений. Карбамид является высококонцентрированным азотным удобрением. Процесс получения карбамида состоит из собственно синтеза карбамида, концентрирования его растворов путём дистилляции, упаривания под вакуумом для получения плава и гранулирования. При изучении процесса синтеза карбамида необходимо уяснить влияние на процесс таких факторов как температура, давление, избыток аммиака, содержание основного вещества в углекислом газе, степени заполнения аппарата. При изучении дистилляции следует обратить внимание на роль температуры и давления в этом процессе, уяснить, какие реакции при этом протекают, как используют газы дистилляции.

**Электрохимические производства.** При изучении этой темы желательно предварительно повторить раздел «Электрохимические процессы», изученный в курсе физической химии, усвоить как идёт процесс электролиза солей, а затем приступить непосредственно к изучению теоретических основ процесса электролиза водного раствора поваренной соли в ваннах с твёрдым стальным катодом, ваннах с ртутным катодом и в мембранных электролизёрах. После изучения теоретических основ можно приступать к изучению аппаратуры каждого метода и принципиальной технологической схемы. При изучении гальванотехнических процессов нужно обратить внимание на их сущность, разновидности и области применения.

## 6.1. СИНТЕЗ АММИАКА

### 6.1.1. Азотная промышленность и её сырьевая база

Одной из наиболее важных отраслей современной химической индустрии является азотная промышленность (промышленность связанного азота). Основными продуктами азотной промышленности являются аммиак и азотная кислота.

Азот распространён в природе в различных формах. В атмосфере он находится в виде свободных молекул  $N_2$  (*свободный азот*). В воздухе содержание азота составляет 78,09% по объёму или 75,6% по массе. Азот, входящий в состав азотсодержащих соединений, называется *связанным*. В земной коре азот находится преимущественно в виде минеральных соединений натриевой (чилийской) селитры  $NaNO_3$  и калиевой селитры  $KNO_3$ . В настоящее время азотных месторождений промышленного значения практически не имеется. В небольших количествах азот содержится в каменном угле (1-2%), торфе, почве (в виде органических соединений), воде (в виде нитратов). Азот входит в состав белков, которые являются основой жизни на Земле и играют важную роль во всех процессах обмена веществ. Содержание азота в белках составляет 15-18%.

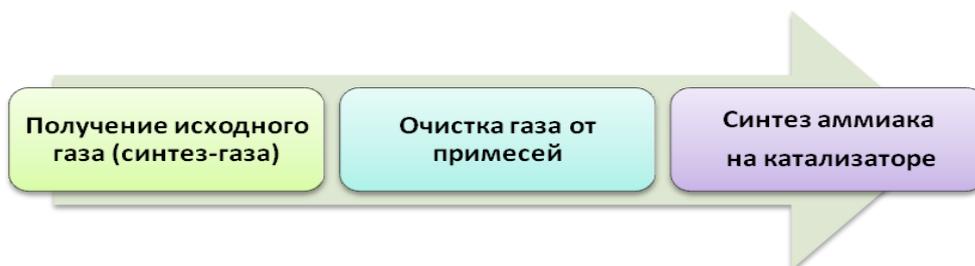
В природе существует постоянный кругооборот азота. Азот является питательным веществом для растений. Растения усваивают азот из почвенных растворов. Большое количество азота, усвоенного растениями, не возвращается в почву. Для восполнения потерь азота и повышения урожайности сельскохозяйственных культур в почву следует вносить азотные удобрения. В качестве удобрения с давних пор использовали навоз, позже стали применять природную чилийскую селитру. В связи с истощением запасов чилийской селитры и развитием производства азотной кислоты, взрывчатых веществ, азотных удобрений, красителей были развёрнуты поиски методов получения соединений азота.

Проблема связанного азота стала одним из ведущих направлений развития химии и химической технологии в конце 19 – начале 20 века. Результатом стала разработка трёх методов фиксации (связывания) азота:

- дуговой метод (прямая фиксация азота в пламени электрической дуги);
- цианамидный метод (получение аммиака через цианамид кальция);
- синтез аммиака из азота и водорода.

Метод синтеза аммиака из простых веществ оказался наиболее экономичным и был реализован в промышленных масштабах. В настоящее время он является основным методом производства связанного азота.

Современный процесс производства аммиака состоит из трёх основных стадий:



Сырьём для получения азотных соединений являются атмосферный воздух и различные виды топлива. Одной из составных частей воздуха является азот, который используют в процессе получения аммиака и других продуктов азотной промышленности. Ресурсы атмосферного азота огромны.

Сырьевая база азотной промышленности определяется в основном вторым видом сырья – топливом (рис.6.1.). Топливо используют для получения водорода или водородсодержащего газа. До середины 20 века в качестве сырья использовали в основном твёрдое топливо (каменный уголь, кокс). С 60-х годов доля твёрдого топлива сокращалась. В настоящее время основным сырьём в производстве аммиака является природный газ. В значительно меньшей степени используют попутные газы, коксовый газ и нефтяное сырьё.

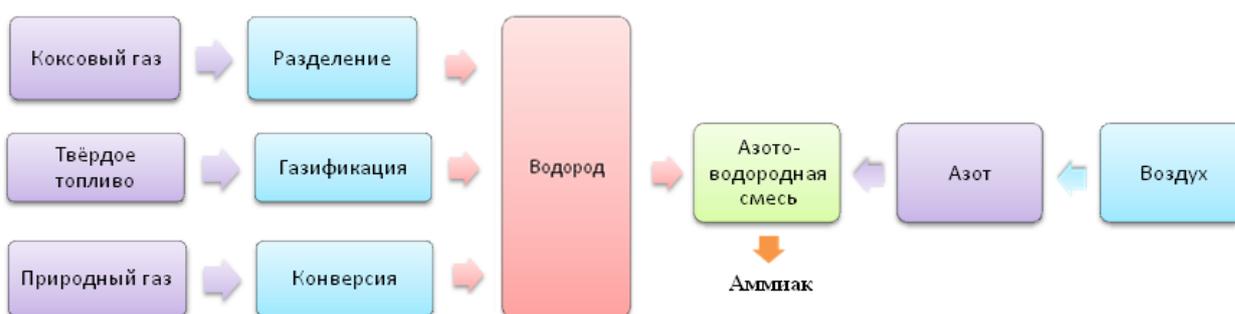


Рис. 6.1. Сырьевые ресурсы производства аммиака.

По мере истощения мировых запасов газа и нефти, а также изменения цен на эти виды сырья всё большее значение будет приобретать каменный уголь, запасы которого значительно превышают запасы газа и нефти.

### Применение аммиака



Рис. 6.2. Основные области применения аммиака

Из аммиака получают все остальные соединения азота. Широкое применение аммиака основано на таких его особенностях, как многотоннажное производство и способность реагировать с другими веществами, разветвляя «дерево» соединений азота промышленного назначения.

Большая часть аммиака применяется в промышленности в качестве сырья для производства азотной кислоты, азотных и сложных минеральных удобрений, взрывчатых веществ, красителей и полимеров, соды (по аммиачному методу) и других продуктов химической промышленности.

Также используют такое свойство, как легкое превращение аммиака в жидкость при повышенном давлении. Испарение жидкого аммиака при понижении давления сопровождается сильным охлаждением окружающих предметов. Используется это свойство в холодильных установках. В холодильной технике аммиак известен как холодильный агент под маркой R717.

Жидкий аммиак применяют в качестве растворителя и при создании защитных сред (атмосфер).

В медицине 10% раствор аммиака, чаще называемый нашатырным спиртом, применяется при обморочных состояниях (для возбуждения дыхания).

В 2010 году мировой потенциал по выпуску аммиака достиг 194 млн. тонн. К настоящему моменту производства аммиака имеются примерно в 60 государствах. До 60-70-х годов 20 века основной объем выпуска аммиака приходился на страны Европы и Северной Америки, однако затем производство переместилось в богатые газом районы Ближнего Востока и Карибского бассейна. В последнее время в лидеры по производству аммиака вышли Китай и Индия, а также Индонезия, Пакистан.

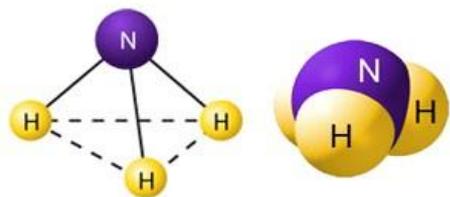
### 6.1.2. Основные свойства азота, водорода и аммиака

**Азот  $N_2$ .** Название азот происходит от греческого слова «азотос», что значит безжизненный. Латинское название азота *Nitrogenium* означает «рождающий селитру». Азот представляет собой бесцветный газ, чуть легче воздуха (плотность азота 1,25 г/л), без запаха, малорастворимый в воде. При охлаждении до  $-195,8^{\circ}\text{C}$  азот превращается в жидкость, а при температуре  $-210^{\circ}\text{C}$  затвердевает, образуя снегообразную массу. Молекула азота состоит из двух атомов, прочно связанных друг с другом ковалентной тройной связью  $\text{N} \equiv \text{N}$ . Азот представляет собой одно из самых устойчивых веществ. Молекула азота весьма инертна и при обычных условиях в химические реакции не вступает. При высокой температуре (свыше  $1000^{\circ}\text{C}$ ) азот соединяется с кислородом, образуя оксид азота NO. В промышленности азот получают из жидкого воздуха перегонкой.

**Водород  $H_2$ .** Название водород происходит от латинского названия *Hydrogenium* - «рождающий воду». Молекула водорода состоит из двух атомов, связанных одинарной связью H-H. Водород представляет собой бесцветный газ, без запаха, в 14,4 раза легче воздуха. При температуре  $-252,8^{\circ}\text{C}$  водород превращается в жидкость, а при  $-259,2^{\circ}\text{C}$  затвердевает в виде снегоподобной массы. Водород плохо растворяется в воде. В воздухе и кислороде горит несветящимся пламенем с образованием воды. Температура водородного пламени около  $3000^{\circ}\text{C}$ , поэтому водородно-кислородным пламенем пользуются для резки и сварки тугоплавких металлов и сплавов.

Смеси водорода с воздухом и кислородом взрывоопасны. Водород является восстановителем. Его применяют в производстве метанола и других спиртов, для гидрирования жиров, нефтепродуктов, смол. Водород используют в качестве ракетного топлива. Ведутся исследования по применению водорода в качестве топлива для автомобилей.

### Аммиак $NH_3$ .



При обычных условиях аммиак представляет собой газ с резким характерным запахом, легче воздуха (плотность аммиака 0,7714 г/л). При охлаждении до температуры  $-33,4^{\circ}C$  аммиак превращается в бесцветную легкоподвижную жидкость. При испарении жидкого аммиака он поглощает много тепла (теплота испарения 23,37 кДж/моль), поэтому его используют в холодильной технике в качестве хладагента. При температуре  $-77,7^{\circ}C$  жидкий аммиак превращается в белые кристаллы. Газообразный аммиак хорошо растворяется в воде. При  $20^{\circ}C$  в одном объеме воды растворяется 700 объемов аммиака. Водный раствор аммиака называется аммиачной водой.

Аммиак является конечным продуктом азотистого обмена в организме человека и животных. Он очень токсичен для организма, поэтому большая часть аммиака превращается печенью в менее токсичное соединение – мочевину, которая затем выводится почками.

Химически аммиак очень активен. Он легко вступает в реакцию с кислотами, образуя аммонийные соли. Аммиак реагирует со многими органическими и неорганическими веществами с образованием комплексных соединений. В присутствии катализаторов он окисляется до оксида азота  $NO$ . На этом свойстве основан способ получения азотной кислоты.

Жидкий аммиак должен удовлетворять определенным требованиям. Требования стандартов некоторых стран к качеству аммиака приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Требования стандартов к качеству жидкого аммиака

Показатель	Для производства удобрений			Высокочистый продукт для использования в качестве хладагента и для создания защитных атмосфер		
	США	Германия	Россия	США	Германия	Россия
Содержание $NH_3$ , %, не менее	99,5	99,5	99,6	99,98	99,98	99,9
Содержание влаги, %, не более	0,5	0,2	0,4	0,015	0,02	0,1

### Из истории



Современный промышленный способ синтеза аммиака был разработан в начале 20 века. Немецкий химик Фриц Габер разработал теоретические основы синтеза аммиака (в 1918 году Нобелевская премия по химии за эту работу), а Карл Бош создал промышленный способ производства (в 1931 году Нобелевская премия по химии за развитие

методов высокого давления в химии).

Первый завод синтеза аммиака запустили в 1913 году в Германии. Процесс Габера-Боша стал важной вехой в промышленной химии, поскольку он сделал производство азотных удобрений, взрывчатых веществ и других азотных соединений независимым от природных месторождений.

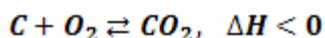
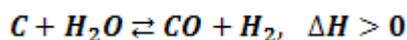
Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии азота и водорода:



На первых этапах развития производства синтетического аммиака необходимый для процесса водород получали громоздким железо-паровым методом. Позже был разработан метод получения водорода, основанный на глубоком охлаждении водяного и коксового газов, образующихся при газификации твёрдого топлива (угля и кокса). Водород получали также электролизом воды. В настоящее время основным сырьём для получения водорода являются углеводородные газы.

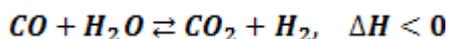
### Получение водорода

**Водород из твёрдых топлив.** Первым из основных источников сырья для получения водорода (синтез-газа) явилось твёрдое топливо. Топливо (кокс, уголь) подвергают газификации по следующим реакциям:



Газификацией топлива называют процесс превращения его органической части в горючие газы путём неполного окисления углерода топлива кислородом или кислородсодержащими соединениями (водяным паром или диоксидом углерода). В промышленных условиях газификацию осуществляют в специальных аппаратах, называемых газогенераторами. Полученный водяной газ содержит 50-53%  $\text{H}_2$  и примерно 36%  $\text{CO}$ .

Для дальнейшего использования в производстве аммиака водяной газ необходимо очистить от соединений серы и провести конверсию оксида углерода по реакции:



Затем из газа нужно полностью удалить диоксид углерода.

**Водород из жидких углеводородов.** Получение водорода (синтез-газа) из жидких углеводородов распространено в странах, бедных запасами природных газов (Япония, Германия и др.). По схемам переработки в синтез-газ жидкие топлива разделяют на две группы. Первая группа включает в себя топлива, перерабатываемые высокотемпературной кислородной конверсией. Сюда относятся тяжёлые жидкие топлива: мазут, крекинг-остатки и т.п. Вторая группа – лёгкие прямоточные дистилляты, имеющие температуру кипения не выше 200-220°C. Она включает в себя бензины, лигроины, смеси светлых дистиллятов. Эта группа топлив перерабатывается в синтез-газ каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах.

**Водород из природного газа.** Конверсия углеводородных газов является в настоящее время наиболее распространённым и экономичным методом получения водорода для синтеза аммиака, а также синтез - газа для получения метанола. Природный газ после сероочистки направляют в совмещённый агрегат конверсии метана и окиси углерода. По используемому окислителю и технологическому оформлению выделяют следующие варианты процесса получения водородсодержащих газов: высокотемпературная кислородная конверсия, каталитическая парокислородная конверсия в шахтных реакторах, каталитическая пароуглекислотная конверсия в трубчатых печах. Состав конвертированного газа (конгаза) должен удовлетворять определённым требованиям. Так азотоводородная смесь, идущая на синтез аммиака должна содержать азот и водород в соотношении  $H_2 : N_2 = 3 : 1$ .

### 6.1.3. Принципиальная схема производства аммиака из природного газа

Принципиальная схема производства аммиака показана на рис. 6.3.

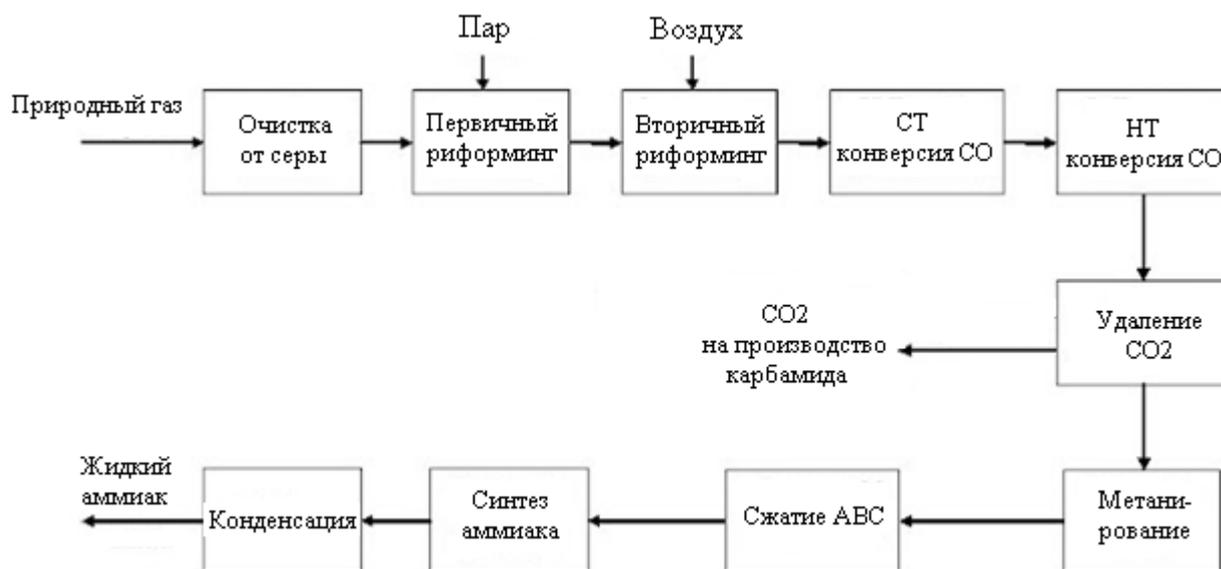
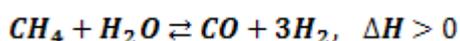


Рис. 6.3. Блок-схема производства аммиака

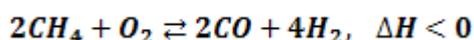
Природный газ ряда месторождений содержит значительное количество соединений серы. Они являются каталитическими ядами, поэтому должны быть удалены из газа. Очистка природного газа от соединений серы производится перед конверсией метана.

Для получения водорода природный газ подвергают каталитической конверсии в две ступени. Первая ступень – первичный риформинг – осуществляется в трубчатых печах водяным паром:



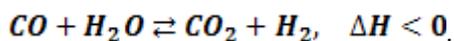
При проведении паровой конверсии получают безазотистый конвертированный газ.

На второй ступени – вторичный риформинг – проводят паровоздушную конверсию остаточного метана:



После вторичного риформинга конвертированный газ содержит азот в количестве, необходимом для получения стехиометрической азотоводородной смеси (АВС) для синтеза аммиака, т.е. 75% водорода и 25% азота.

При конверсии метана наряду с водородом образуется окись углерода СО, которую далее конвертируют по реакции:



приводящей к увеличению содержания водорода в газе. Конверсию СО проводят вначале на среднетемпературном (СТ) и затем на низкотемпературном (НК) катализаторе.

Полученный конвертированный газ содержит примеси СО и СО<sub>2</sub>, которые отравляют катализатор синтеза аммиака. Поэтому синтез-газ подвергают тщательной очистке от вредных примесей. СО<sub>2</sub> удаляют абсорбцией различными жидкостями, а СО – метанированием. Выделенный углекислый газ далее используют в производстве карбамида.

Синтез аммиака проводят при высоком давлении (300 атм). Очищенная АВС сжимается (компримируется) до необходимого давления и направляется в отделение синтеза аммиака. Синтез осуществляют в колоннах на катализаторе при температуре от 450 до 550°С. Степень превращения АВС в аммиак за один проход через катализатор невелика, поэтому применяют многократную циркуляцию газа с промежуточным выделением аммиака при охлаждении. Жидкий аммиак идёт на склад.

#### 6.1.4. Очистка природного газа от сернистых соединений

Присутствие сернистых соединений в технологических газах нежелательно по следующим причинам:

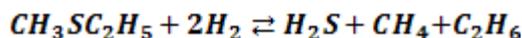
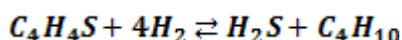
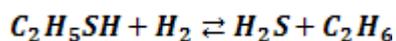
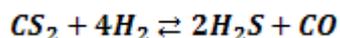
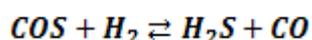
- они являются сильнодействующими каталитическими ядами;
- вызывают коррозию трубопроводов и аппаратуры;
- ухудшают качество продукции;
- загрязняют атмосферу.

В природном газе присутствуют неорганические и органические соединения серы. Неорганические соединения обычно представлены сероводородом Н<sub>2</sub>С. Из органических соединений в газах могут содержаться сульфидоксид углерода СОС, сероуглерод СС<sub>2</sub>, меркаптаны (тиоспирты) RSH, тиозфиры (сульфиды) RSR, тиофен С<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>С и некоторые другие соединения.

Чем больше молекулярная масса соединения, тем труднее оно удаляется из газа. Труднее всего удалить тиофен. Плохо удаляются также сульфиды, и тяжёлые меркаптаны.

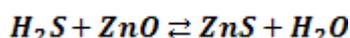
Удаление соединений серы проводят в две стадии. На первой стадии органические соединения серы переводят в сероводород путём гидрирования.

Гидрирование проводят на алюмоникельмолибденовом или алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 350-400°С и давлении 2-4 МПа. При гидрировании протекают следующие реакции:



В условиях проведения процесса реакции являются практически необратимыми, т.е. достигается полное гидрирование.

На второй стадии образовавшийся сероводород при температуре 390-410°C поглощают сорбентом на основе оксида цинка:



При температуре от 200 до 500°C реакция необратима, и можно достичь высокой степени очистки газа.

Принципиальная технологическая схема сероочистки приведена на рис. 6.4. На сероочистку природный газ поступает под давлением 2-4 МПа. Сжатый газ смешивается с синтез-газом. Содержание водорода в смеси составляет 10% объёмных. Газовая смесь направляется в змеевики подогревателя 1, где нагревается до 370-400°C за счёт тепла сжигания топливного газа в специальных горелках. Наличие такого подогревателя позволяет осуществлять пуск и налаживание работы узла сероочистки независимо от работы всей системы. Нагретый газ поступает в аппарат 2, где на катализаторе при 400°C и объёмной скорости 1000-2000 ч<sup>-1</sup> проходит гидрирование органических соединений серы до сероводорода. Затем в адсорберах 3 сероводород поглощается сорбентом на основе оксида цинка. Обычно устанавливают два адсорбера, соединённых последовательно или параллельно. Один из них можно отключать на загрузку свежего адсорбента.

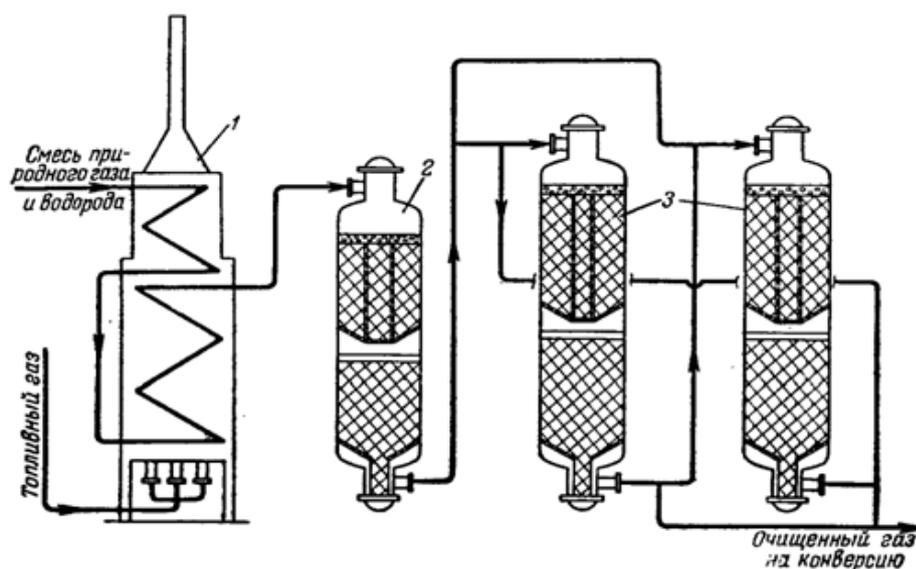


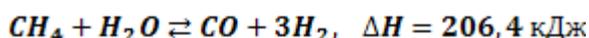
Рис. 6.4. Технологическая схема очистки природного газа от серы:

1 – подогреватель природного газа в смеси с водородом или азотоводородной смесью; 2 – аппарат гидрирования органических соединений серы; 3 – адсорберы соединений серы.

### 6.1.5. Конверсия природного газа

**Конверсией природного газа** называют разложение метана и его гомологов при высокой температуре на водород и оксид углерода CO с помощью окислителей – водяного пара и кислорода. Конверсию углеводородов проводят одним окислителем или смесью окислителей. Если в качестве окислителей применяют водяной пар и технический кислород, то получают безазотистый конвертированный газ (конгаз). Если же в качестве окислителя используют кислород воздуха, то в реакционную смесь с воздухом вводится азот, необходимый для получения азотоводородной смеси. В этом случае получают азотистый конвертированный газ.

**Конверсия водяным паром.** Паровая конверсия протекает по следующей реакции:

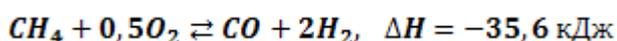


Реакции конверсии гомологов метана протекают по аналогичной схеме. Эти реакции эндотермические (протекают с поглощением тепла) и сопровождаются увеличением объёма. Состояние равновесия этих реакций зависит от давления, температуры и концентрации реагирующих веществ. При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении исходных компонентов достаточно полная конверсия достигается при температуре примерно 800°C. Согласно принципу Ле Шателье с повышением давления равновесие реакции сдвигается влево, что приводит к уменьшению степени конверсии и увеличению содержания остаточного метана в конгазе. Для увеличения степени конверсии метана необходимо увеличивать расход водяного пара по сравнению со стехиометрическим и повышать температуру.

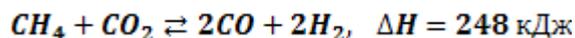
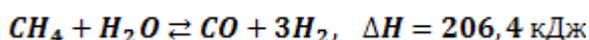
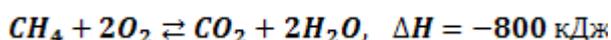
В современных установках при давлении 2-4 МПа соотношение  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ , остаточное содержание метана после паровой конверсии составляет 8-10%.

Для конверсии остаточного метана после паровой конверсии проводят паровоздушную конверсию с использованием кислорода воздуха.

**Паровоздушная конверсия метана.** Для получения водорода конверсией метана кислородом необходимо провести процесс по реакции неполного окисления метана:



Кроме того, протекают следующие реакции:



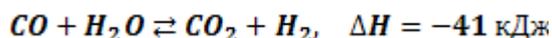
Пока в газовой смеси присутствует кислород, протекают экзотермические реакции. В результате протекания этих реакций повышается температура и создаются условия, в которых непрореагировавший метан взаимодействует на катализаторе с водяным паром по эндотермической реакции, что приводит к понижению температуры. Таким образом, процесс осуществляется автотермично (без подвода тепла извне). Остаточное содержание метана после вторичного риформинга составляет 0,3-0,5%.

**Катализаторы конверсии метана.** Скорость взаимодействия метана с водяным паром без катализатора мала. В качестве катализатора этого процесса применяют никель Ni.

Носителем служит глинозём  $Al_2O_3$ . Активность катализатора конверсии метана характеризуется остаточным содержанием  $CH_4$  в конгазе. Никелевые катализаторы выпускают в виде таблеток или колец Рашига. Срок службы катализаторов конверсии достигает трёх лет и более. Их активность снижается в присутствии сернистых соединений.

### 6.1.6. Конверсия оксида углерода

Процесс конверсии оксида углерода протекает по уравнению:



Частично эта реакция протекает уже на стадии паровой конверсии метана, но степень превращения оксида углерода очень мала, и в выходящем газе содержится до 11 % CO и более. Для получения дополнительных количеств водорода и снижения до минимума концентрации CO в конгазе проводят самостоятельную стадию конверсии оксида углерода водяным паром.

Реакция конверсии CO экзотермическая (с выделением тепла), протекает без изменения объёма. Состояние равновесия данной реакции определяется температурой и концентрацией реагирующих веществ. Повышение давления не вызывает смещения равновесия. В то же время проведение процесса при повышенном давлении является экономически целесообразным, так как позволяет повысить скорость реакции, уменьшить размеры аппаратов, полезно использовать энергию ранее сжатого газа.

Реакция конверсии CO сопровождается значительным выделением тепла. Повышение температуры согласно принципу Ле Шателье сдвигает равновесие влево, т.е. в сторону уменьшения выхода водорода. В связи с этим в процессе конверсии CO требуется отвод тепла. Конверсию оксида углерода проводят в две стадии при разных температурных режимах. На первой стадии рабочая температура составляет  $400-500^\circ C$ , тем самым обеспечивается высокая скорость конверсии большого количества оксида углерода. На второй стадии при пониженной температуре  $200-280^\circ C$  достигается высокая степень конверсии остаточного CO. Ступенчатая конверсия позволяет увеличить выход водорода и снизить расход пара.

**Катализаторы конверсии CO.** Температурный режим на каждой стадии определяется свойствами применяемых катализаторов. На первой стадии используют среднетемпературный (СТ) железохромовый катализатор. На второй ступени применяют низкотемпературный (НТ) медный или цинковый катализатор. Каталитическими ядами для этих катализаторов являются соединения серы, а также фосфора, бора, хлора и другие.

### 6.1.7. Технологическая схема конверсии природного газа

На рис. 6.5. приведена принципиальная технологическая схема агрегата двухступенчатой конверсии метана и оксида углерода.

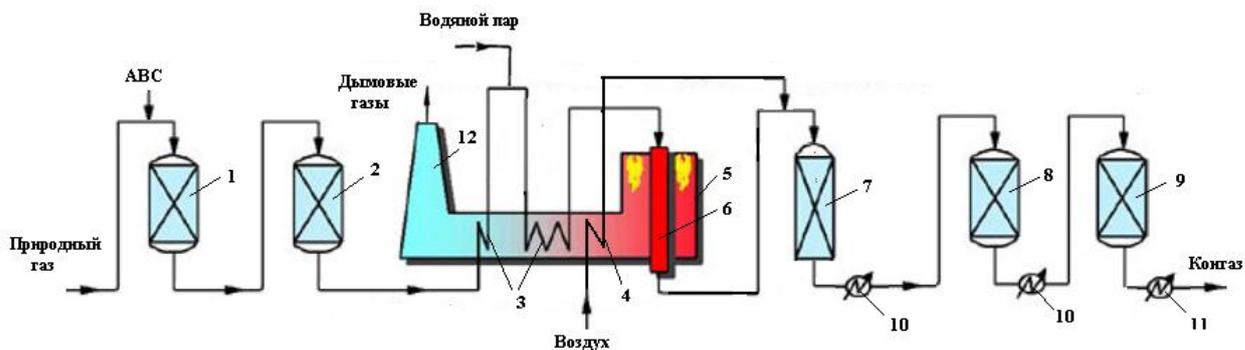


Рис. 6.5. Технологическая схема агрегата двухступенчатой конверсии природного газа: 1 – реактор гидрирования сернистых соединений; 2 – адсорбер; 3 – подогреватели природного газа и парогазовой смеси; 4 – подогреватель воздуха; 5 – трубчатая печь (конвертор метана первой ступени); 6 – реакционные трубы; 7 – шахтный конвертор метана второй ступени; 8 – конвертор среднетемпературной конверсии CO; 9 – конвертор низкотемпературной конверсии CO; 10 – паровые котлы; 11 – теплообменник; 12 – дымовая труба.

Природный газ, сжатый в компрессоре до давления 3,9-4,6 МПа, смешивают с азотоводородной смесью (ABC) и нагревают до температуры 370-400°C (нагреватель на схеме не показан). Далее нагретый газ подвергают очистке от соединений серы в две ступени: в реакторе 1 на катализаторе проводят гидрирование органических соединений серы до сероводорода, а затем в адсорбере 2 сероводород поглощают сорбентом на основе оксида цинка. Содержание  $H_2S$  в очищенном газе не должно превышать  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

Очищенный газ смешивается с водяным паром в отношении 1:3,7 и полученная парогазовая смесь (ПГС) поступает в конвекционную зону трубчатой печи 5. В радиационной камере печи размещены реакционные трубы 6, заполненные никелевым катализатором, и горелки, в которых сжигается природный газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем тепло этих газов дополнительно используется для нагрева парогазовой смеси, воздуха, природного газа, питательной воды паровых котлов. Отработанные дымовые газы выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу 12.

Парогазовая смесь нагревается в подогревателе 3 до температуры 400-500°C и под давлением 3,7 МПа распределяется сверху вниз по большому числу параллельно включённых труб, заполненных катализатором. Температура внутри труб достигает 750-800°C. Конвертированный газ с температурой около 800°C выходит из реакционных труб снизу. Остаточное содержание метана в газе составляет 9-10%.

Далее конгаз поступает в конвертор метана второй ступени 7. Он представляет собой реактор шахтного типа. В его верхнюю часть подаётся технологический воздух, предварительно нагретый в конвекционной зоне печи (подогреватель 4) до температуры 480-500°C. Количество подаваемого воздуха должно обеспечивать стехиометрическое соотношение  $(CO + H_2):N_2 = 3,05 \pm 3,10$ . В шахтном конверторе на никелевом катализаторе при температуре 850-970°C протекают реакции конверсии остаточного метана, содержащегося в ПГС.

При температуре примерно 1000°C конгаз поступает в котёл-утилизатор 10, вырабатывающий пар. Здесь реакционная смесь охлаждается до 380-420°C и идёт в конвертор CO первой ступени 8, где на железохромовом катализаторе протекает конверсия основного количества оксида углерода водяным паром. Выходящая из

конвертора при температуре 450°C газовая смесь содержит примерно 3,6% CO. В паровом котле 10 ПГС охлаждается до 210-220°C и подаётся в конвертор CO второй ступени 9, заполненный низкотемпературным катализатором. В конверторе содержание CO в газе снижается до 0,5%.

Конвертированный газ на выходе из конвертора 9 имеет следующий примерный состав (в объёмных %):

H <sub>2</sub>	61
N <sub>2</sub>	20
CO <sub>2</sub>	18
CO	0,5
Ar	0,2
CH <sub>4</sub>	0,3

После дальнейшего охлаждения конгаз поступает на очистку.

### 6.1.8. Основное оборудование агрегата двухступенчатой конверсии природного газа

Основными аппаратами агрегата конверсии являются трубчатая печь, шахтный конвертор метана, конвертор оксида углерода.

**Трубчатая печь.** Трубчатая радиантная печь представляет собой прямоугольную камеру из огнеупорного кирпича (рис. 6.6.).

Печь имеет наружный металлический кожух. Печь состоит из камеры радиации и камеры конвекции и соединена дымоходом с дымососом и дымовой трубой. Длина печи около 26 м, ширина радиационной камеры примерно 21 м, а высота около 18 м.

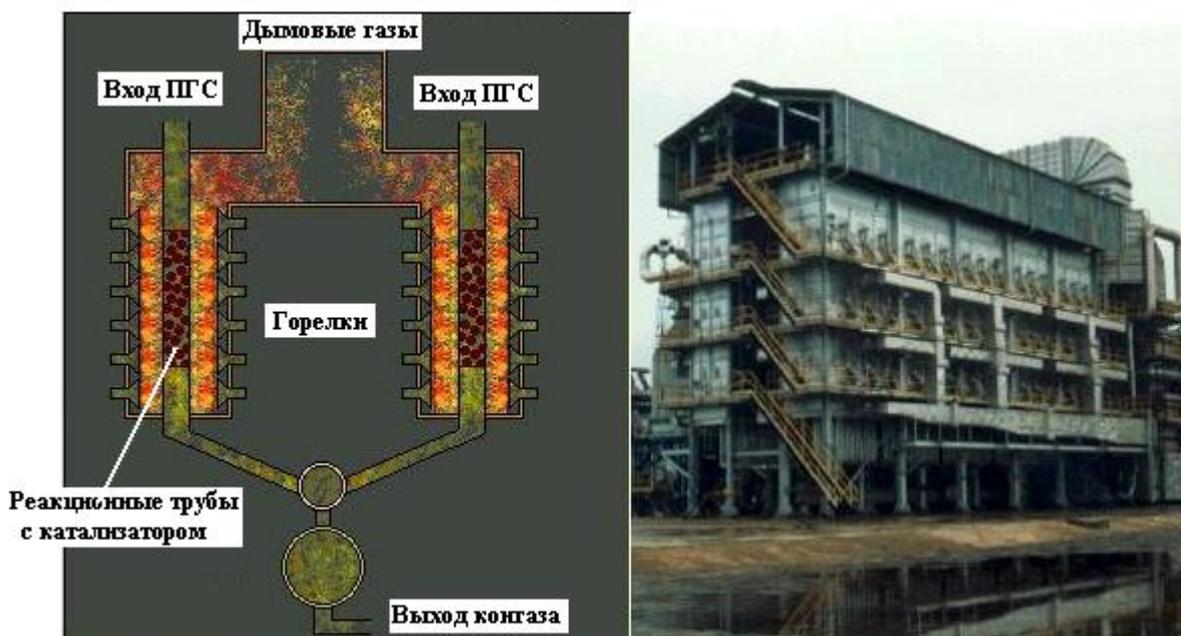


Рис. 6.6. Трубчатая печь.

В камере радиации вертикально размещены два ряда реакционных труб. Размеры их могут быть различными (наружный диаметр 130-150 мм, толщина стенок 16-21 мм, в

зависимости от применяемого давления). Каждая труба имеет высоту около 10 метров. Трубы заполнены катализатором.

Объём катализатора, загружаемого в одну трубу, составляет 45-100 л в зависимости от размера трубы.

На боковых стенках топочной камеры секциями размещены беспламенные горелки. Горелки образуют на каждой продольной стенке печи теплоизлучающий экран. В горелках сжигается природный газ в токе воздуха.

Продукты горения газа, выходящие из трубчатой печи (при температуре около 1000°C), используются далее для подогрева газов и получения водяного пара. Дымовые газы покидают трубчатую печь при температуре 160-200°C.

**Шахтный конвертор метана.** Конвертор метана второй ступени (рис. 6.7.) представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смесительная камера.

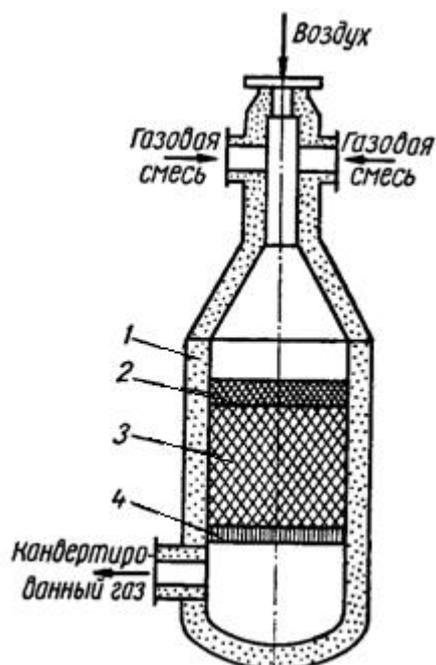


Рис.6.7. Шахтный конвертор метана:

1 – жаропрочный материал (бетон); 2 – защитный слой; 3 - катализатор; 4 – колосниковая решётка.

Почти весь объём конвертора занят катализатором 3, размещённым на колосниковой решётке 4.

Над катализатором расположен защитный слой огнеупорного материала 2.

Этот слой защищает катализатор от разрушающего действия струи газовой смеси, поступающей на катализатор сверху.

Внутренний диаметр аппарата 2,8 – 3,7 м, высота составляет 8 -17 м.

### Конвертор оксида углерода.

Радиальный конвертор оксида углерода (рис. 6.8.) предназначен для дополнительного получения водорода путём каталитического окисления CO водяным паром.

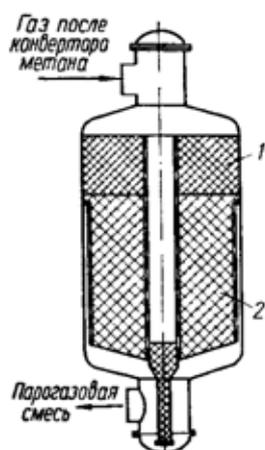


Рис. 6.8. Радиальный конвертор оксида углерода:

- 1 - слой катализатора на усадку;
- 2 - слой рабочего катализатора.

Конвертор представляет собой цилиндрический стальной корпус с тепловой изоляцией.

В аппарате имеется катализаторная коробка, заполненная рабочим катализатором 2.

Сверху размещается катализатор 1, служащий в качестве затвора и восполняющий недостаток рабочего катализатора при его усадке.

Парогазовая смесь входит в конвертор сверху и направляется в камеру, расположенную в центральной части катализаторной коробки.

Газ проходит слой катализатора в радиальном направлении от центра к периферии и собирается в кольцевом канале, образованном наружным сетчатым цилиндром катализаторной коробки и корпусом реактора. По этому каналу отводят продукты реакции.

Газ проходит слой катализатора в радиальном направлении от центра к периферии и собирается в

Таким образом, в радиальном реакторе имеет место сложное движение газа одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу) и радиальном (через слой катализатора).

### Очистка конвертированного газа от диоксида углерода

Технологический газ (он же конвертированный газ) после парового и парокислородного риформинга природного газа и паровой конверсии оксида углерода наряду с водородом  $H_2$  и азотом  $N_2$  содержит такие примеси как  $CO_2$ , CO,  $CH_4$  и Ar. Этот газ в дальнейшем используется для синтеза аммиака.

Кислородсодержащие соединения ( $CO_2$ , CO и др.) являются ядами для катализаторов синтеза аммиака.

Допустимое содержание различных кислородсодержащих примесей в азотоводородной смеси, поступающей на синтез аммиака, не должно превышать 0,002%.

Конвертированный газ перед очисткой содержит 15-30%  $CO_2$ , 0,3 – 4,0% CO. Поэтому следующей стадией технологического процесса является очистка конгаза от  $CO_2$  и CO.

Для синтеза аммиака необходима возможно более полная очистка азотоводородной смеси от кислородсодержащих соединений.

Для очистки газа от этих соединений применяются как физические, так и химические методы (таблица 6.2.).

**Таблица 6.2. Классификация методов очистки конвертированного газа от оксидов углерода**

Метод очистки	Требования к очищаемому газу	Получаемый после очистки продукт
<b>Физические методы</b>		
Промывка водой под давлением	Конвертированный газ под давлением 1,48 –3,16 МПа с любым содержанием CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Промывка органическими растворителями	Конвертированный газ под давлением 1,97-3,95 МПа при T=253 –233К с содержанием CO <sub>2</sub> до 30% (об)	CO <sub>2</sub>
<b>Химические абсорбционные (хемосорбционные) методы</b>		
Поглощение растворами аминоспиртов	Конвертированный газ под давлением 0,16-2,96 МПа с содержанием CO <sub>2</sub> до 30% (об)	CO <sub>2</sub>
Поглощение карбонатными растворами	Конвертированный газ под давлением 0,16-2,96 МПа с содержанием CO <sub>2</sub> до 30% (об)	CO <sub>2</sub>
<b>Химические каталитические методы</b>		
Восстановление водородом (метанирование)	Синтез-газ под давлением 2,76 –31,59 МПа с содержанием CO <sub>2</sub> не более 0,6% об. и СО не более 0,5% об.	CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O

Физические методы очистки от диоксида углерода основаны на повышенной растворимости его в жидкостях (например, в некоторых органических растворителях, в воде при повышенных давлениях) или на конденсации CO<sub>2</sub> при охлаждении.

Химические методы основаны на абсорбции этих примесей растворами химических реагентов, а в случае тонкой очистки – на каталитическом восстановлении их водородом до метана (метанирование).

Почти все способы удаления диоксида углерода дают возможность получить CO<sub>2</sub> в качестве побочного продукта, используемого в производстве карбамида, сухого льда, жидкой углекислоты.

Способ очистки от диоксида углерода определяется технологией производства. Сначала широкое распространение получила водная очистка под давлением. Основной её

недостаток – большой расход электроэнергии вследствие низкой растворимости  $\text{CO}_2$  в воде и необходимость доочистки газа другими способами.

Наиболее широко применяют процессы очистки газов от  $\text{CO}_2$  растворами моноэтаноламина (МЭА) и поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Эти хемосорбенты обладают высокой ёмкостью и селективностью.

После очистки газа растворами моноэтаноламина или поташа конвертированный газ содержит в своем составе 0,03-0,05% диоксида углерода, что требует проведения более тонкой очистки газов. Кроме того, при абсорбционной очистке от  $\text{CO}_2$  почти не удаляется оксид углерода  $\text{CO}$ , содержание которого в неочищенном синтез-газе может составлять 0,3-0,6% об.

Тонкая очистка от кислородсодержащих соединений осуществляется каталитическим методом.

**Моноэтаноламиновая очистка.** Этот способ очистки основан на том, что водные растворы моноэтаноламина образуют с диоксидом углерода карбонаты и гидрокарбонаты, за счёт чего происходит очистка газа. Образующиеся соли при нагревании насыщенного раствора выше  $100^\circ\text{C}$  легко разлагаются. На этом основана регенерация отработанных растворов.

Реакции между МЭА и  $\text{CO}_2$  можно записать следующими уравнениями:



Для очистки от  $\text{CO}_2$  как правило применяют 20% раствор моноэтаноламина. При использовании более концентрированных растворов резко усиливается коррозия оборудования, возрастают потери растворителя, увеличивается вязкость раствора и снижается коэффициент абсорбции.

Отработанные растворы МЭА подвергают регенерации при повышении температуры до кипения раствора. Наибольший эффект регенерации достигается при давлении 0,138-0,246 МПа, когда теплота десорбции выше теплоты испарения растворителя. При этом происходит полная регенерация раствора при меньших затратах теплоты. Следует отметить, что при моноэтаноламиновой очистке основные энергетические затраты связаны с расходом теплоты на регенерацию абсорбента.

Особенности схемы очистки зависят в значительной мере от общей схемы производства.

Типичная схема абсорбционной очистки газа включает непрерывную циркуляцию абсорбента между аппаратом, в котором происходит очистка газа, и регенератором, где восстанавливается поглотительная способность раствора (рис. 6.9.).

В состав установки очистки конвертированного газа растворами этаноламинов входят, по крайней мере, два аппарата колонного типа – абсорбер и колонна регенерации раствора. Кроме этого установка оснащена необходимым насосным, теплообменным оборудованием, арматурой и т.п.

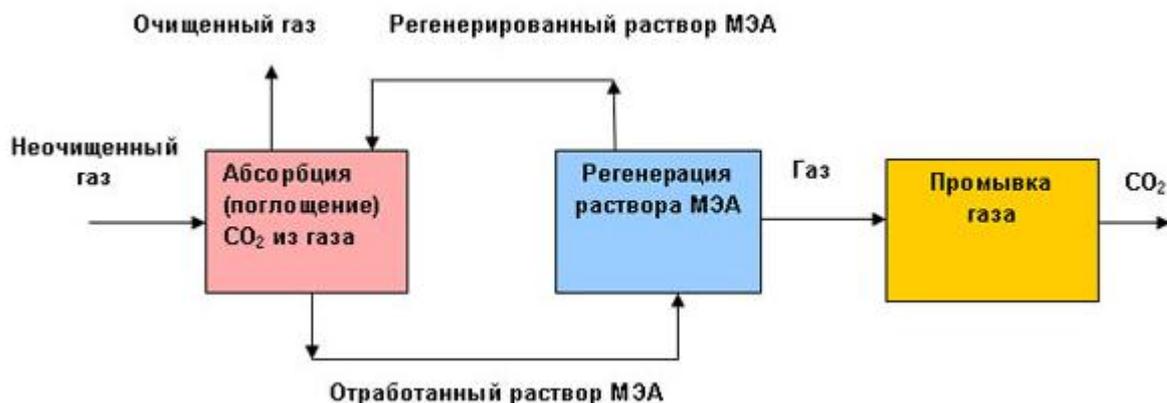


Рис. 6.9. Принципиальная схема моноэтаноловой очистки конгаза от диоксида углерода

На рис. 6.10. показана основная схема абсорбционной очистки газа раствором моноэтаноламина. Конвертированный газ под давлением не менее 2,8 МПа и с температурой не более 50°C подаётся в абсорбер, орошаемый раствором моноэтаноламина с температурой 35–42°C. Абсорбция двуоксида углерода происходит в насадочном абсорбере с кольцами “Инталокс”. Абсорбер разделён на две секции - нижнюю и верхнюю - и орошается 20%-ным раствором МЭА.

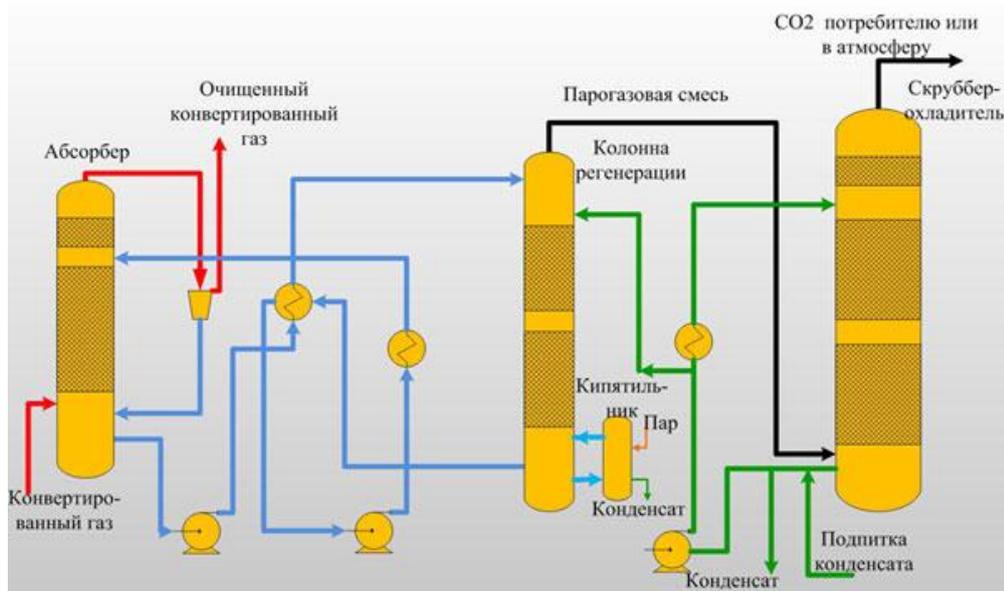


Рис. 6.10. Технологическая схема моноэтаноловиновой очистки конгаза от CO<sub>2</sub>

Конвертированный газ проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, где происходит грубая очистка газа от 18 до 1,7% CO<sub>2</sub> (степень очистки 67 – 76 %). Затем газ проходит верхнюю секцию абсорбера, где очищается до остаточной объёмной доли CO<sub>2</sub> не более 0,03 %. В верхней части абсорбера очищенный от CO<sub>2</sub> конвертированный газ проходит насадку, орошаемую флегмой, сепарирующее устройство и выносной отделитель для уменьшения уноса моноэтаноламина с газом. Затем очищенный от CO<sub>2</sub> конвертированный газ направляется на метанирование.

Насыщенный раствор МЭА выходит из нижней секции абсорбера при температуре 57–65°C и поступает на регенерацию в регенератор. Десорбция CO<sub>2</sub> из раствора происходит

за счёт тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции регенератора. Окончательная десорбция  $\text{CO}_2$  из раствора происходит при кипячении его в выносных кипятильниках. Выходящая из верхней секции регенератора смесь двуокиси углерода и водяного пара под абсолютным давлением 0,17 МПа и при 75–85°C поступает в конденсатор, где температура смеси снижается до 40°C. При охлаждении конденсируются водяные пары. Конденсат поступает в сборник флегмы, откуда возвращается насосами в цикл раствора для поддержания баланса воды в системе. Часть флегмы поступает на питание тарелок в верхней части абсорбера для промывки конвертированного газа от паров моноэтаноламина. Двуокись углерода направляется на использование или выбрасывается в атмосферу.

### Очистка газа от оксида углерода CO

После удаления диоксида углерода конвертированный газ поступает на очистку от CO. В современных агрегатах получили распространение два метода – метанирование и промывка газа жидким азотом. Жидкий азот одновременно растворяет метан и аргон, в результате получается азотоводородная смесь, тщательно очищенная от каталитических ядов и инертных газов. Содержание CO в такой смеси не превышает 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

**Метанирование.** Тонкую очистку азотоводородной смеси от CO и  $\text{CO}_2$  на современных установках синтеза ведут каталитическим гидрированием этих соединений до метана. Процесс основан на следующих реакциях:

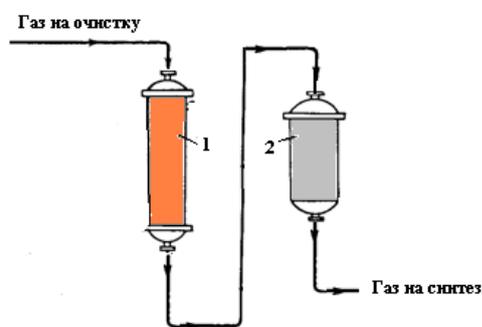
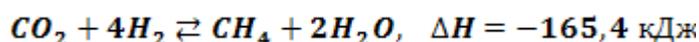
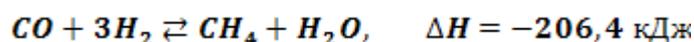


Рис. 6.11. Схема установки каталитического гидрирования: 1 – метанатор; 2 – холодильник газа

Процесс проводят на никелевом катализаторе при температуре 250–350°C. В этих условиях реакции необратимы и идут до конца с выделением большого количества тепла.

В установке каталитического гидрирования (метанирования) (рис. 6.11.) газ под давлением 2,7–2,8 МПа подаётся сверху в реактор метанирования 1.

Это вертикальный цилиндрический аппарат, в котором размещён катализатор. На катализаторе протекают реакции гидрирования. Азотоводородная смесь далее охлаждается в ряде теплообменников 2 и поступает во влагоотделитель для удаления сконденсировавшейся при охлаждении воды. При температуре 35°C азотоводородная смесь поступает на сжатие в компрессор высокого давления и далее на синтез аммиака.

Процесс метанирования отличается простотой аппаратного оформления и лёгкостью управления.

### 6.1.9. Теоретические основы синтеза аммиака

Реакция синтеза аммиака из газообразных азота и водорода протекает по уравнению:



Реакция каталитическая, обратимая, экзотермическая, протекает с уменьшением объёма. Для сдвига равновесия реакции вправо, т.е. в сторону увеличения выхода аммиака, согласно принципу Ле Шателье, процесс следует проводить при высоком давлении. В промышленности установки по производству синтетического аммиака работают под давлением 30-100 МПа (300-1000 атм).

Повышение температуры смещает равновесие реакции влево, в сторону уменьшения выхода аммиака, т.е. чем выше температура, тем меньше азота и водорода вступают в реакцию. Однако с понижением температуры уменьшается скорость реакции синтеза аммиака. Поэтому для обеспечения высокой скорости образования аммиака реакцию необходимо проводить при достаточно высокой температуре. Практически синтез аммиака ведут при температуре 450-500°C, при которой реакция протекает достаточно быстро, и содержание аммиака в газовой смеси сравнительно высоко.

По закону действия масс для сдвига равновесия реакции синтеза аммиака вправо, т.е. в сторону увеличения выхода аммиака, необходимо в равновесной газовой смеси увеличить концентрацию азота и водорода или уменьшить концентрацию аммиака. Последнее осуществляется на практике. За один проход через катализатор в аммиак превращается 17-30% исходной азотоводородной смеси. После того, как из азота и водорода образовалось некоторое количество аммиака, газовую смесь выводят из колонны и выделяют из смеси аммиак. Затем к газовой смеси добавляют свежие азот и водород и вновь пропускают её через колонну синтеза. Повторяя этот процесс многократно, добиваются почти полного использования азотоводородной смеси. Таким образом, синтез аммиака осуществляют по циркуляционной схеме, которая предусматривает выделение аммиака и возвращение непрореагировавшей АВС в цикл синтеза.

Образовавшийся аммиак выделяют из газовой смеси его конденсацией. При давлении 30 МПа газ необходимо охлаждать до температуры -5°C. В системах синтеза аммиака, работающих под давлением 300 атм, охлаждение газовой смеси проводят в две ступени: водой на первой ступени и испаряющимся жидким аммиаком на второй ступени. В системах, работающих под давлением 500 атм и выше, охлаждение газовой смеси проводят водой в одну ступень.

Содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны зависит ещё и от объёмной скорости. Чем больше объёмная скорость, тем меньше времени газовая смесь находится в колонне синтеза аммиака. С увеличением объёмной скорости содержание аммиака в газовой смеси уменьшается. Для каждого давления существует своя оптимальная объёмная скорость газа, обеспечивающая максимальную производительность аппаратов.

Присутствие инертных примесей (CH<sub>4</sub>, Ar) в реакционной смеси равносильно снижению общего давления, поэтому с увеличением их содержания в газовой смеси скорость реакции синтеза уменьшается.

Для регулирования содержания инертных примесей в газе осуществляют постоянную продувку системы, т.е. часть газа перед циркуляционным компрессором удаляют из цикла.

**Катализаторы.** Каталитическими свойствами по отношению к реакции синтеза аммиака обладают многие металлы (Fe, Ru, Re, Os, Mn и др.). В промышленности наибольшее применение получили железные катализаторы, являющимися по сравнению с другими особенно активными и дешёвыми в изготовлении.

Контактными ядами для катализатора синтеза аммиака являются соединения серы, кислородсодержащие соединения ( $H_2O$ , CO,  $CO_2$ ) и кислород и другие. Отрицательное действие на активность катализатора оказывают также смазочные масла, уносимые газовой смесью из компрессоров. Поэтому газ после сжатия должен подвергаться тщательной очистке от капелек масла.

Срок службы катализаторов составляет в среднем 2-3 года.

#### **6.1.10. Технологическое оформление процесса синтеза аммиака**

На рис. 6.12. и 6.13. представлены, соответственно, блок-схема и технологическая схема синтеза аммиака.

Свежая азотоводородная смесь и циркуляционный газ поступают в фильтр 1. Здесь из газовой смеси выделяются капельки смазочных масел. Из фильтра циркуляционный газ направляется в межтрубное пространство циркуляционной колонны 2, где охлаждается, отдавая часть тепла газу, движущемуся в трубках. По выходе из конденсационной колонны газ поступает в испаритель 3. В испарителе циркуляционный газ охлаждается до температуры  $-5^{\circ}C$ , и из газа конденсируется аммиак.

После испарителя смесь газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где отделяется жидкий аммиак. Жидкий аммиак поступает в аппарат 9, а азотоводородная смесь направляется в колонну синтеза аммиака 5.

Газ поступает в колонну синтеза двумя потоками: главный поток поступает сверху, байпасный поток поступает снизу. Байпас предназначен для регулирования температуры в колонне синтеза. Путь газа в колонне зависит от конструкции её насадки. В колонне на железном катализаторе при температуре  $460-530^{\circ}C$  протекает синтез аммиака.

Из колонны 5 газовая смесь, содержащая 15-20% аммиака направляется в водяной конденсатор 6, где происходит конденсация аммиака.

Отделение жидкого аммиака от непрореагировавшей азотоводородной смеси происходит в сепараторе 7. Жидкий аммиак из сепаратора 7 через газоотделитель 9 поступает на склад, а газовая смесь дожимается циркуляционным компрессором 8 до давления 32 МПа и возвращается в цикл.

Для поддержания в циркуляционном газе постоянного содержания инертных газов, проводят продувку газа после первичной конденсации аммиака.

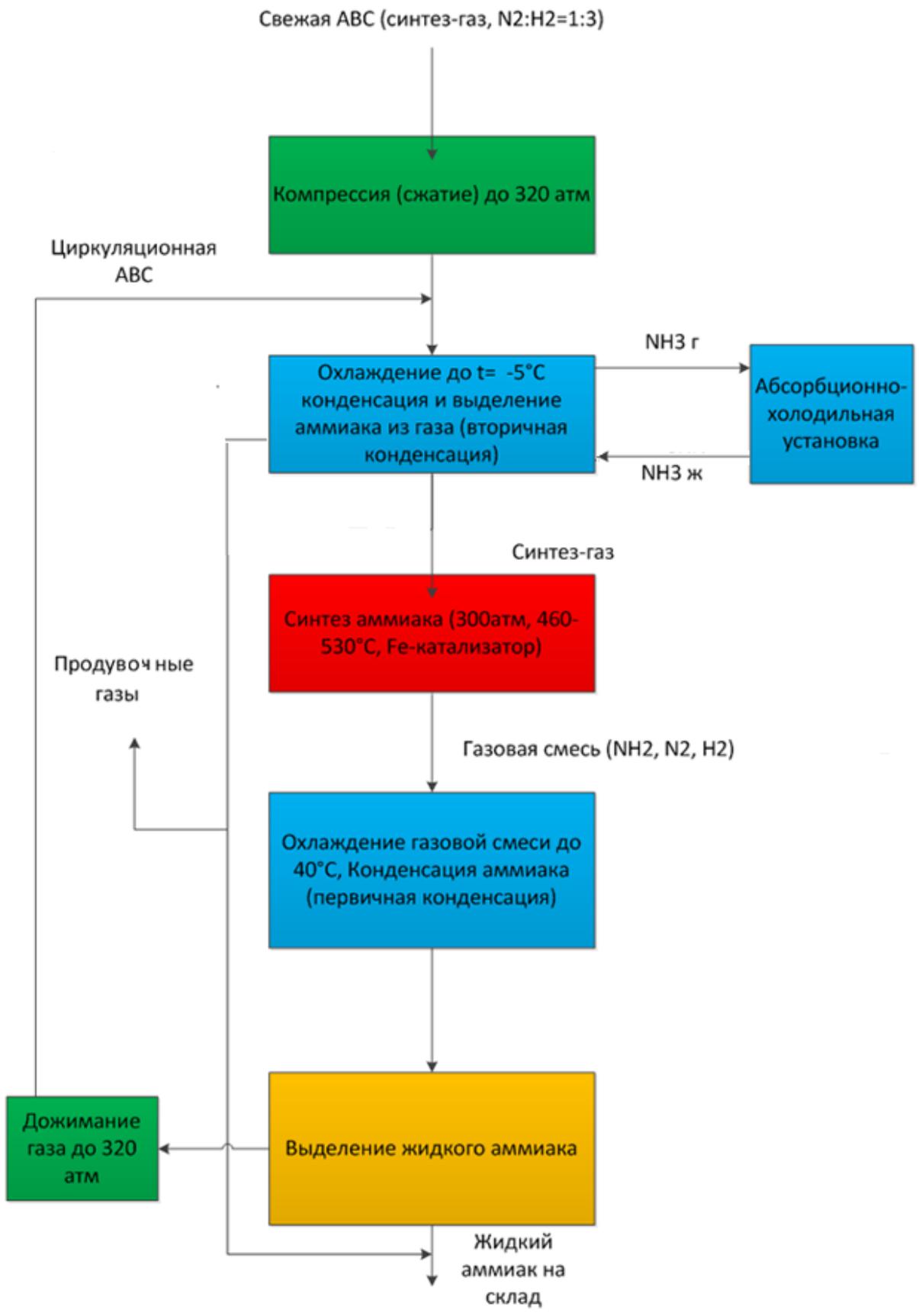


Рис. 6.12. Блок-схема синтеза аммиака

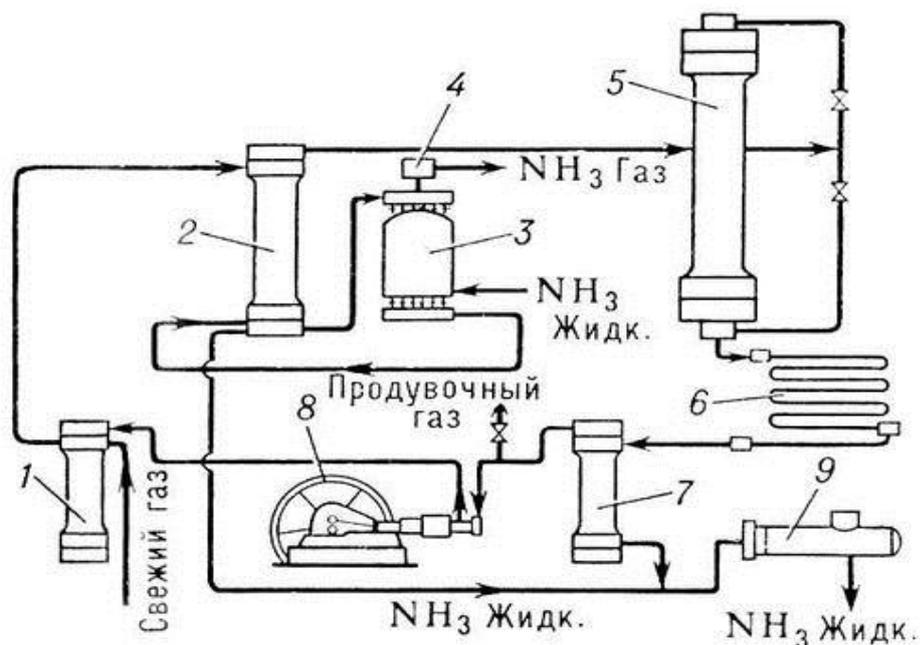


Рис. 6.13. Технологическая схема синтеза аммиака при давлении 30 МПа  
 1 – фильтр; 2 – конденсационная колонна; 3 – испаритель; 4 – брызгоотделитель; 5 – колонна синтеза аммиака; 6 – водяной конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – циркуляционный компрессор; 9 – отделитель жидкого аммиака из газа.

### Колонна синтеза аммиака

Колонна синтеза аммиака состоит из корпуса высокого давления и вмонтированной в нём насадки, заполненной катализатором. В большинстве колонн имеются внутренние (встроенные) теплообменники.

Корпус колонны представляет собой толстостенный цилиндр, изготовленный из легированной стали. Внутренняя насадка колонны синтеза предназначена для проведения процесса синтеза при определённом температурном режиме и для защиты корпуса от воздействия высоких температур.

Насадка колонны синтеза состоит из катализаторной коробки и теплообменника. В полочных насадках катализаторная масса разделяется по высоте колонны на несколько слоёв (полок), через которые последовательно проходит газ. Между полками подаётся холодный газ (через байпасы), что позволяет регулировать температуру в зоне катализа.

В современных агрегатах применяют колонны синтеза с четырёхполочной

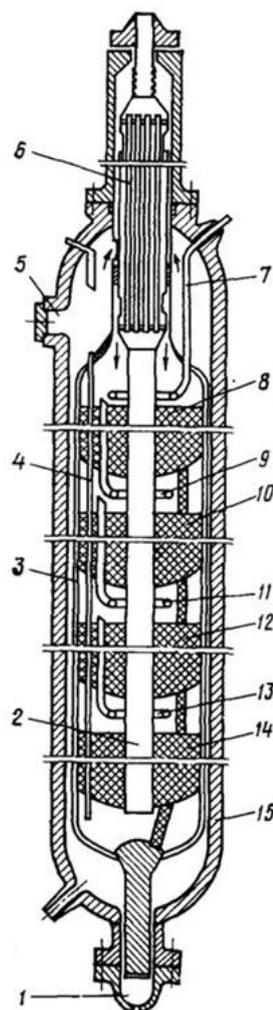


Рис. 6.14. Четырёхполочная колонна синтеза аммиака:  
 1 – люк для выгрузки катализатора; 2 – центральная труба; 3 – корпус катализаторной коробки; 4 – чехол для термопары; 5 – загрузочный люк; 6 – теплообменник; 7, 9, 11, 13 – ввод байпасного газа; 8, 10, 12, 14 – катализаторные слои; 15 – корпус колонны

насадкой (рис. 6.14.). Основной поток газа поступает в колонну снизу, проходит по кольцевой щели между корпусом колонны 15 и кожухом насадки 3 и поступает в межтрубное пространство теплообменника 6. Здесь синтез-газ нагревается конвертированным газом до 420–440°C и проходит последовательно четыре слоя катализатора 8, 10, 12, 14, между которыми подается холодный байпасный газ.

После четвертого слоя катализатора газовая смесь при 500–515°C поднимается по центральной трубе 2, проходит по трубкам теплообменника 6, охлаждаясь при этом до 320–350 °C, и выходит из колонны.

### 6.1.11. Техника безопасности в производстве аммиака

В производстве аммиака можно выделить основные опасные факторы:

- применение горючих и взрывоопасных газов;
- отравляющее действие газообразного аммиака, оксида углерода CO, соединений серы;
- возможность получения ожогов жидким аммиаком;
- высокие температуры
- высокие давления.

**Возможность взрывов и пожаров.** Водород, метан, оксид углерода CO, аммиак, при определенных соотношениях с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси. Взрывоопасность газов характеризуется пределами взрываемости. Пределы взрываемости смесей водорода с воздухом в обычных условиях находятся в границах от 4,15 до 74,2% H<sub>2</sub>. Смеси аммиака с воздухом взрывоопасны в концентрационном интервале 15,5-27% NH<sub>3</sub>, а смеси метана с воздухом взрывоопасны в пределах от 4,9 до 15,4% CH<sub>4</sub>. Взрывы газовых смесей могут произойти только под влиянием определенного внешнего воздействия (импульса), например, нагревания смеси до температуры, превышающей температуру её воспламенения или детонации. Температура воспламенения водородо-воздушных смесей составляет 510°C, аммиачно-воздушных 780°C.

**Отравления.** Основными вредными веществами в производстве аммиака являются оксид углерода (угарный газ), аммиак, сероводород. Оксид углерода CO – бесцветный газ, без запаха, почти не поглощается активированным углем. Угарный газ легко вступает во взаимодействие с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин. Отравление угарным газом сопровождается поражением центральной нервной системы. Аммиак – бесцветный газ с острым характерным запахом, раздражающе действует на органы дыхания и глаза. Сероводород – бесцветный газ с запахом тухлых яиц, поражает центральную нервную систему.

**Ожоги жидким аммиаком.** Попадая на кожу, жидкий аммиак вызывает обморожение и химические ожоги. Очень опасно попадание жидкого аммиака в глаза.

Для безопасной работы необходимо соблюдать нормы технологического режима, правила безопасного ведения процесса, использовать средства индивидуальной и коллективной защиты.

### 6.1.12. Охрана окружающей среды в производстве аммиака

Производство аммиака характеризуют следующие выбросы в окружающую среду:

- газовые выбросы, содержащие аммиак, оксиды азота, оксиды углерода, углеводороды;
- сточные воды, состоящие из конденсата, продуктов промывки реакторов и систем охлаждения;
- низкопотенциальная теплота.

Относительная концентрация токсичных примесей в отходящих газах невысока, но для устранения даже незначительных выбросов разрабатываются специальные мероприятия. Одним из методов снижения токсичных выбросов является каталитическая очистка газов.

Для снижения количества сточных вод используют водооборотные циклы. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выбросов загрязнённых стоков в водоёмы.

Для использования низкопотенциальной теплоты разрабатывают схемы, в которых используют не только теплоту водяного пара, но и продуктов сгорания топлива.

### 6.1.13. Вопросы для самопроверки по теме «Синтез аммиака»

- В чем заключается проблема «связанного азота»?
- Укажите промышленные методы «связывания» атмосферного азота и сравните их энергоёмкость и эффективность.
- Перечислите основные области использования аммиака.
- В чём преимущества природного газа перед другими видами природного сырья для производства аммиака?
- Нарисуйте блок-схему получения технологического газа для синтеза аммиака из природного газа.
- Почему необходима очистка природного газа от соединений серы? Как и при каких условиях её осуществляют?
- Нарисуйте блок-схему сероочистки.
- Напишите химические реакции, лежащие в основе получения водорода методом паровоздушной конверсии метана.
- Какие факторы влияют на процесс паровоздушной конверсии природного газа?
- Какие катализаторы применяют для конверсии природного газа и оксида углерода? Какие примеси вызывают отравление катализаторов? Каков средний срок службы катализаторов?
- Объясните устройство трубчатой печи, шахтного конвертора метана, конвертора оксида углерода.

- Какие методы применяют для очистки технологического газа от диоксида углерода? Укажите их достоинства и недостатки.
- Напишите химические реакции, лежащие в основе моноэтаноламиновой очистки газов от диоксида углерода.
- Как осуществляют регенерацию отработанного моноэтаноламинового раствора?
- Нарисуйте блок-схему моноэтаноламиновой очистки газа от CO<sub>2</sub>.
- Как осуществляется тонкая очистка конгаза от оксида и диоксида углерода?
- Каковы основные физико-химические особенности реакции синтеза аммиака из азота и водорода, влияющие на выбор технологического режима процесса? Учитывая эти особенности, обоснуйте выбор давления и температуры?
- Какие катализаторы используют для синтеза аммиака?
- Нарисуйте блок-схему синтеза аммиака.
- Почему в производстве аммиака используется циклическая схема?
- Как выделяют аммиак из циркуляционного газа?
- Почему в производстве аммиака наиболее распространены системы так называемого «среднего» давления (30 МПа)?
- Объясните устройство колонны синтеза.
- Перечислите основные опасности в производстве аммиака.
- Загрязнение окружающей среды в производстве аммиака.

## 6.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА

### 6.2.1. Общая характеристика производства карбамида

Карбамид (мочевина) открыта Руэлем в 1773 г. и идентифицирована Праутом в 1818 г. Все промышленные способы получения карбамида основаны на его образовании по реакции аммиака с диоксидом углерода при температурах около 200°C и давлениях порядка 20 МПа. и выше, поэтому в большинстве случаев производства мочевины совмещают с аммиачными производствами.

Первые промышленные установки получения карбамида за рубежом появились в 1920-е годы на базе работ, проводившихся химиками Германии, США, Франции в начале 20 века.

Эти установки работали по так называемой открытой схеме (рис.6.15.).



Рис.6.15. Производство карбамида по открытой схеме.

Плав карбамида дросселировали до атмосферного давления, при этом давлении отделяли не прореагировавшие газы и использовали содержащийся в них аммиак для производства аммонийных солей, а затем выпаривали раствор карбамида и получали карбамид в кристаллическом виде. Этот метод был экономически невыгоден.

В этот период фирмой Stamicarbon (Нидерланды) был разработан и в 1959 году доведен до промышленного воплощения процесс производства карбамида с полным рециклом не прореагировавших веществ в виде водного раствора углеаммонийных солей - так называемый полный жидкостный рецикл - с получением гранулированного продукта путем разбрызгивания расплава карбамида в пустотелой башне навстречу восходящему потоку воздуха. Позднее этот способ гранулирования получил название «приллирование».

В настоящее время промышленность по производству карбамида базируется

- на схеме с **полным жидкостным рециклом**, - ТЕС (Япония), ОАО «НИИК»,
- на схемах **со stripping-процессом** фирм Stamicarbon, Snamprogetti (Италия) и Tecnimont (Италия).

Предприятия по производству карбамида расположены в таких странах как Россия, Украина, Белоруссия, Узбекистан, Литва, Эстония, Таджикистан.

На этих предприятиях применяется пять основных методов производства карбамида:

- полный жидкостной рецикл АК-70 (31 установка),
- stripping-процесс  $\text{CO}_2$  Stamicarbon (13 установок),
- stripping-процесс аммиака Snamprogetti (3 установки),
- Tecnimont (3 установки)
- ТЕС (1 установка).

### *Производство карбамида по процессу компании Stamicarbon*

На рынке технологий для создания новых мощностей имеются различные модификации stripping-процесса, отличающиеся в основном аппаратным оформлением узла синтеза. Зарубежные фирмы предлагают сегодня установки мощностью преимущественно от 1000 до 2000 и даже 3000 т/сутки.

Рассмотрим более подробно stripping-процесс  $\text{CO}_2$  Stamicarbon.

Упрощенная схема процесса представлена на рис. 6.16.

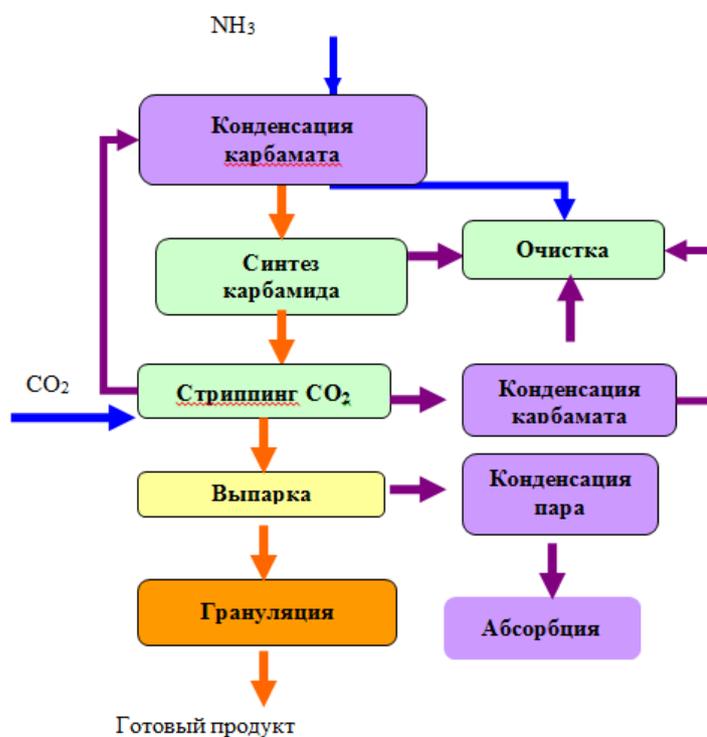


Рис.6.16. Стриппинг-процесс  $\text{CO}_2$  компании Stamicarbon

Аммиак и диоксид углерода превращаются в карбамид через карбамат аммония при давлении около 14 МПа и температуре 180-185°C. Конверсия аммиака достигает 41%, углекислого газа – 60%. Непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода поступают в **стриппер**, при этом  $\text{CO}_2$  выступает в роли **стриппинг-агента**. После конденсации  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  идут на рецикл и возвращаются в процесс синтеза. Теплота конденсации используется для выработки пара, поступающего в компрессор  $\text{CO}_2$ .

Данная технология успешно эксплуатируется на производстве карбамида мощностью 2700 тонн/сутки в Китае, запущенном в 2004 году, а также на производстве мощностью 3200 тонн/сутки в Катаре, запущенном в 2005 году. Второй вариант осуществления данного процесса предполагает использование бассейнового реактора процесса.

На данный момент существуют также разработки мега-установок карбамида, мощностью до 5000 тонн/сутки. Ниже представлена схема мега-установки, предложенная компанией Stamicarbon.

### *Вариант стриппинг-процесса, предложенный компанией Snamprogetti*

Вариант стриппинг-процесса, предложенный компанией Snamprogetti, предполагает использование аммиака в качестве стриппинг-агента.  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  реагируют с образованием карбамида при давлении 15 МПа и температуре 180°C (рис.6.2.3.). Непрореагировавший карбамат разлагается в стриппере под действием аммиака. Упрощенная схема процесса выглядит следующим образом:

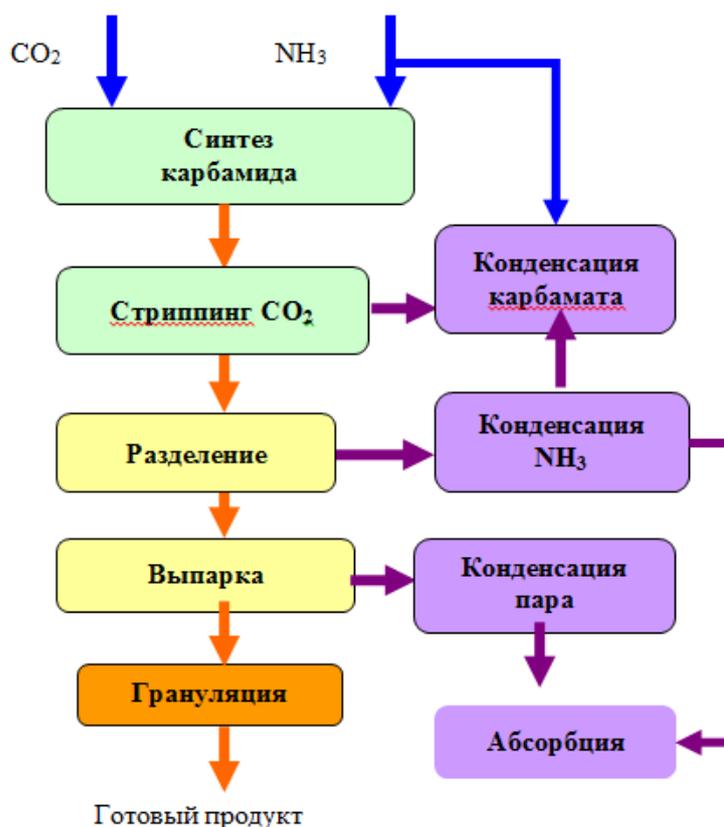


Рис.6.17. Стриппинг-процесс в токе  $\text{NH}_3$  компании Snamprogetti

Конечным этапом всех технологических процессов синтеза карбамида является получение гранул товарного карбамида.

## Области применения карбамида

По своей природе карбамид - это *минеральное удобрение*, которое используется на всех видах почв под любые культуры. Такая форма удобрений обеспечивает значительную прибавку урожая сельскохозяйственных культур. Выпускается он в этом качестве в устойчивом к слеживанию гранулированном виде. По сравнению с другими азотными удобрениями карбамид содержит наибольшее количество азота (46,2%), что в основном и определяет экономическую целесообразность его использования в качестве удобрения для многих сельскохозяйственных культур на любых почвах.

В рубце жвачных животных обитают микроорганизмы, способные использовать мочевины для биосинтеза белка, поэтому её добавляют в *корма как заменитель белка*.

В медицинской практике мочевины чистую используют как дегидратационное средство для предупреждения и уменьшения отёка мозга.

Карбамид является весьма реакционно-способным соединением, образует комплексы со многими соединениями, например с перекисью водорода, которые используются как удобная и безопасная форма «сухой» перекиси водорода. Способность мочевины образовывать комплексы включения с алканами используется для депарафинизации нефти.

При нагревании до 150—160°C карбамид разлагается с образованием биуретана, аммиака, углекислого газа и др. продуктов. В водном растворе гидролизуется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , что обуславливает его применения в качестве минерального удобрения. При взаимодействии с кислотами образует соли. При алкилировании образуются алкилмочевины, при взаимодействии со спиртами — уретаны, при ацилировании — уреиды (N-ацилмочевины). Последняя реакция широко применяется в синтезе гетероциклических соединений, например, пиримидинов. Карбамид легко конденсируется с формальдегидом, что обуславливает широкое его применение в производстве смол.

Химические свойства карбамида обуславливают широкое его применение в химической промышленности в синтезе карбамидо-альдегидных (в первую очередь карбамидо-формальдегидных) смол, широко используемых в качестве адгезивов, в производстве древесно-волоконистых плит (ДВП) и мебельном производстве. Производные мочевины - эффективные гербициды.

Часть производимого карбамида используется для производства меламина. Значительно меньшая доля используется для нужд фармацевтической промышленности.

Интересные направления применения карбамида связаны с использованием его для очистки выбросов ТЭЦ и мусоросжигательных установок, где в качестве восстановителя оксидов азота используются продукты термического разложения карбамида. Причем карбамид может применяться как в твердом виде, так и в виде водного раствора. Сегодня данная технология уже внедряется на мусоросжигательных заводах.

Еще одним перспективным направлением использования карбамида является производство продукта AdBlue – 32,5%-го раствора карбамида, используемого для обработки выхлопных газов дизельных двигателей.

Применение данного раствора позволяет добиться соответствия состава выхлопных выбросов нормам Euro-4 и Euro-5. В этом случае более предпочтительным является применение прилированного карбамида ввиду его физических свойств.

### Свойства карбамида

Химическая формула карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Карбамид представляет собой бесцветные кристаллы легко растворимые

- в воде,
- в спирте,
- в жидком аммиаке,
- в сернистом ангидриде.

Температура плавления  $132,7^\circ\text{C}$ , плотность  $1,33 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Карбамид при нормальных условиях пожаро- и взрывобезопасен, не токсичен.

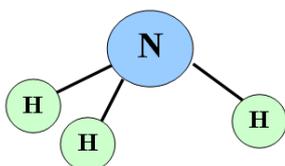
Карбамид упаковывают в клапанные бумажные и полимерные мешки по нормативно-технической документации. Навалом в железнодорожные вагоны типа «хopper», минераловозы, а также в специализированные металлические контейнеры. Для розничной торговли продукт упаковывают в полиэтиленовые пакеты, массой не более 3 кг. Хранят в закрытых сухих складских помещениях. Контейнеры с карбамидом и транспортные пакеты допускается хранить на открытых площадках. Транспортируют в упакованном виде и насыпью всеми видами крытого транспорта, кроме воздушного.

### Требования к качеству сырья и продукта

Сырьем для производства карбамида является аммиак и углекислый газ.

### Аммиак

Структурная формула аммиака приведена на рис.6.2.4.



Аммиак  $\text{NH}_3$  — бесцветный газ с резким характерным запахом, почти вдвое легче воздуха. Растворимость аммиака в воде чрезвычайно велика — около 1200 объемов (при  $0^\circ\text{C}$ ) или 700 объемов (при  $20^\circ\text{C}$ ) в объеме воды. Требования к качеству приведены в таблице 6.3.

Рис.6.2.4. Структурная формула аммиака

Таблица 6.3 .Требования к качеству аммиака

Показатели	Марка А	Марка Ак	Марка Б
Массовая доля аммиака, т/о	99,94	99,94	99,94
Массовая доля азота, %	-	82	82
Массовая доля воды (метод Фишера), %	0,06	-	-
Массовая концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	0,4	0,4
Массовая концентрация масла, мг/дм <sup>3</sup>	1,4	1,4	1,4

Пары аммиака сильно раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания, а также кожные покровы. Пары аммиака вызывают обильное слезотечение, боль в глазах,

химический ожог конъюнктивы и роговицы, потерю зрения, приступы кашля, покраснение и зуд кожи

При соприкосновении сжиженного аммиака и его растворов с кожей возникает жжение, возможен химический ожог с пузырями, изъязвлениями. Кроме того, сжиженный аммиак при испарении поглощает тепло, и при соприкосновении с кожей возникает обморожение различной степени.

Запах аммиака ощущается при концентрации 37 мг/м<sup>3</sup>. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет 20 мг/м<sup>3</sup>. Следовательно, если чувствуется запах аммиака, то работать без средств защиты уже опасно.

### Углекислый газ



Оксид углерода (IV) (углекислый газ) CO<sub>2</sub> - бесцветный газ, без запаха, со слегка кисловатым вкусом. Плотность при нормальных условиях 1,97 кг/м<sup>3</sup>. Структурная формула углекислого газа приведена на рис.5 Требования к качеству приведены в таблице 6.4.

Рис.6.2.5. Структурная формула углекислого газа

Диоксид углерода играет одну из главных ролей в живой природе, участвуя во многих процессах метаболизма живой клетки. Диоксид углерода получается в результате множества окислительных реакций у животных, и выделяется в атмосферу с дыханием

Предельно допустимая концентрация двуокиси углерода в воздухе рабочей зоны не установлена, при оценке этой концентрации можно ориентироваться на нормативы для угольных и озокеритовых шахт, установленные в пределах 0,5 % (об.) или 9,2 г/м<sup>3</sup>.

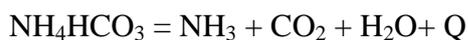
**Таблица 6.4. Основные технические требования**

Наименование показателя	Высший сорт
1. Объемная доля двуокиси углерода (CO <sub>2</sub> ), %, не менее	99,8-99,9
2. Объемная доля окиси углерода (CO)	отсутствие
3. Массовая концентрация минеральных масел и механических примесей, мг/кг, не более	отсутствие
4. Массовая концентрация водяных паров при температуре 20°С и давлении 101,3 кПа (760 мм.рт.ст.), г/см <sup>3</sup> , не более	0,036

**РУАС – раствор углеаммонийных солей** – промежуточный продукт в производстве карбамида.

Углеаммонийные соли (УАС) находят применение в качестве азотных удобрений, консервантов сельскохозяйственной продукции и кормовых добавок. Существенным недостатком товарной углеаммонийной соли, выпускаемой химической промышленностью, является ее термическая неустойчивость. При температуре выше

50°C основной компонент - гидрокарбонат аммония полностью разлагается с выделением  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



Процесс разложения протекает и при более низких температурах, но с меньшей скоростью. Потребительские свойства УАС можно существенно улучшить, если увеличить сроки их хранения без значительного разложения. Скорость же разложения определяется величиной давления продуктов разложения над солью (в первую очередь, давлением  $\text{CO}_2$ , а также  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ).

При термической диссоциации гидрокарбоната аммония на поверхности кристаллов образуется пленка насыщенного маточного раствора, из которого выделяется трудно растворимый газ  $\text{CO}_2$ .

Существенно увеличивается парциальное давление аммиака, который также выделяется в газовую фазу. В конечном итоге это приводит к увлажнению соли водой из продуктов разложения, количество маточного раствора увеличивается, растет скорость разложения.

### *Карбамид*

Карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – содержит азот в амидной форме и является самым концентрированным твердым азотным удобрением.

Это гранулированное вещество белого цвета, малогигроскопичное и почти не слеживается в период хранения, хорошо рассеивается, характеризуется хорошей растворимостью в воде ( при  $t = 20^\circ\text{C}$  у  $100\text{ см}^3$  воды растворяется  $51,8\text{ г}$  удобрения ).

Особенное место среди биологически кислых удобрений занимает мочевины. В первые дни внесения просматривается подщелачивание почвенного раствора, через время за счет нитрификации возможно частичное биологическое подкисление. При внесении в почву амидная форма под действием уробактерий переходит в аммонийную, которая поглощается ППК, а в процессе нитрификации аммоний может превращаться в нитратную форму. После усвоения растениями всего азота мочевины в почве не остается не кислых, не щелочных остатков и реакция почвенного раствора не изменяется. Поэтому карбамид называют безбалластным удобрением.

За счет того, что удобрения содержит амидную форму азота, которая быстро усваивается через листовую поверхность растений, выгоднее использовать карбамид для некорневых подкормок, особенно зерновых культур.

В отличие от других азотных удобрений, мочевины при некорневой подкормке даже в повышенной концентрации ( $>5\%$ ) не обжигает листья.

В промышленности используется в качестве сырья для производства клеев и синтетических смол. В сельском хозяйстве используется как универсальное азотное удобрение для всех видов почв и под любые культуры, а также как добавка к кормам жвачных животных.

Требования к качеству жидкого технического аммиака приведены в таблице 6.5.

Выпускают карбамид двух марок: А - для использования в химической промышленности и животноводстве, Б – для использования в сельском хозяйстве.

**Таблица 6.5. Технические характеристики карбамида**

Технические характеристики	Марка А		Марка Б	
	И сорт	высший сорт	И сорт	II сорт
Внешний вид	Белые и слабоокрашенные гранулы			
Массовая доля:				
Азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,2	46,2	46,2	46,2
Биурета, %, не более	1,4	1,4	1,4	1,4
Воды, %, не более				
метод высушивания	0,3	0,3	0,3	0,3
метод Фишера	0,6	0,5	0,5	0,6
Свободного аммиака, %, не менее	0,03			
Гранулометрический состав, массовая доля гранул размером, %:				
от 1 до 4 мм, не менее	94		94	
от 2 до 4 мм, не менее	70		50	
менее 1 мм, не более	3		5	
остаток на сите 6 мм, не более	отсутствует			
Рассыпчатость, %, не менее	100		100	
Статическая прочность гранул, кгс/гранулу, не менее	0,7		0,5	
Конденсирующая добавка: Карбаминоформальдегидная смола, %	0,2-0,5			

### 6.2.2. Блок схема производства карбамида

На рис.6.18. изображена блок-схема синтеза карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом.

Исходные сырьевые компоненты  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и РУАС поступают на отделение синтеза, где при  $T=185-190^\circ\text{C}$  и  $P=20\text{МПа}$  в две ступени протекает реакция образования плава карбамида. Плавом называется смесь, содержащая менее 30% воды.

- $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{Q}$
- $\text{NH}_2\text{COONH}_4 = (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} - \text{Q}$

Поскольку обе реакции обратимы, то после синтеза в выходящем плаве содержатся:

- целевой продукт-  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  ( карбамид)
- непрореагировавшие сырьевые компоненты -  $\text{NH}_3$ (аммиак),  $\text{CO}_2$ (диоксид углерода)
- побочные продукты и промежуточный продукт-  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$  (карбамат)

Плава поступает на отделение дистилляции с целью извлечения непрореагировавшего сырья  $\text{NH}_3, \text{CO}_2$ . Дистилляция протекает в 2 ступени, в ходе которых постоянно увеличивается концентрация карбамида благодаря разложению карбамата (реакция 2) и удалению непрореагировавших сырьевых компонентов

После отделения дистилляция 70% раствор карбамида поступает на выпарку для удаления воды. Выпарка проходит в 2 ступени.

На первой ступени концентрация карбамида возрастает до 92-95%, а на второй до 99,5-99,8%. Плава карбамида направляется на грануляцию с целью образования твердого продукта - гранул карбамида.

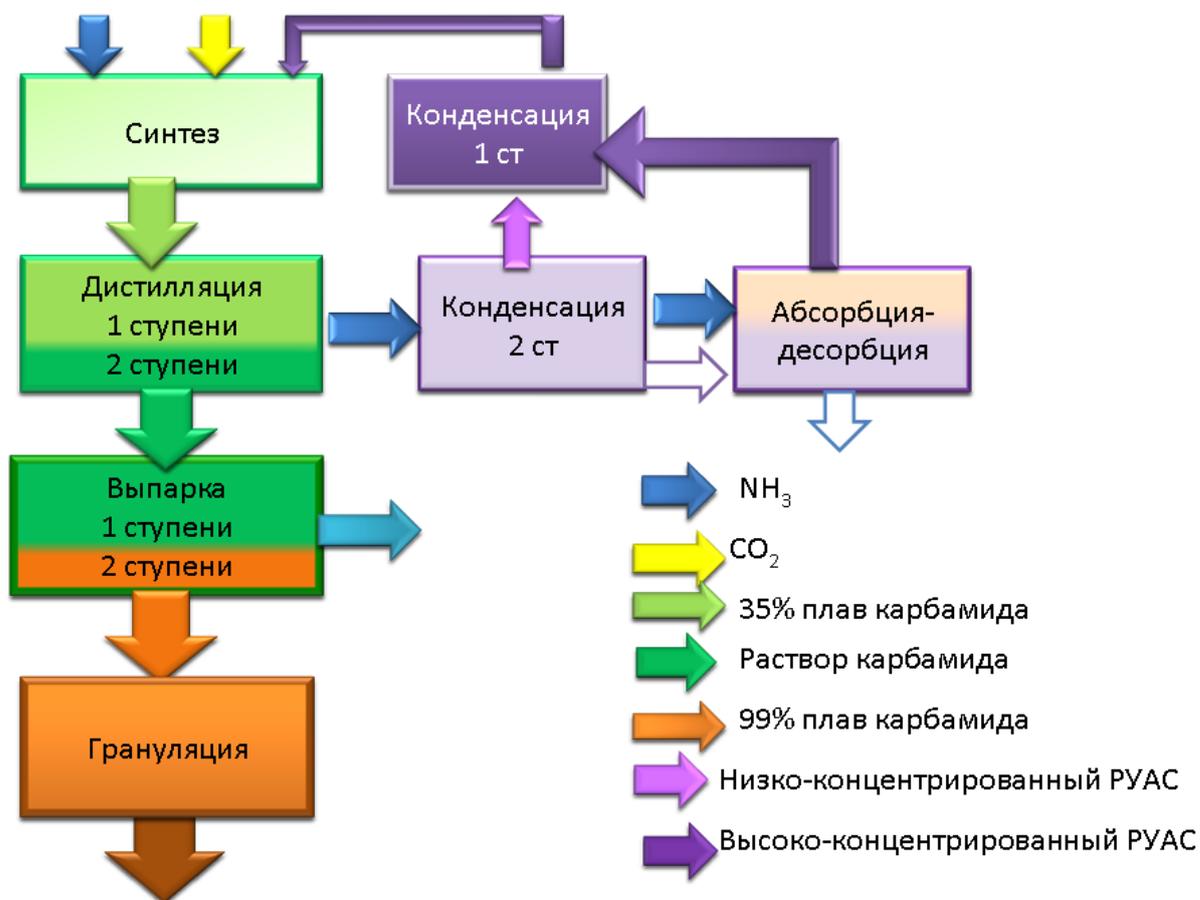


Рис. 2.18. Блок-схема синтеза карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом

К вспомогательным этапам относятся конденсация 1 и 2 ступени, а также отделение абсорбции-десорбции.

Непрореагировавшие газообразные сырьевые компоненты поступают на отделение конденсации для образования жидкого раствора углеаммонийных солей ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

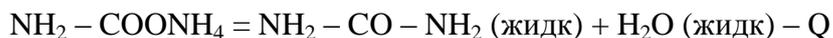
Несконденсировавшиеся сырьевые компоненты направляются на отделение абсорбции-десорбции для извлечения  $\text{CO}_2$  из парогазовой смеси и удаления инертных газов и избыточной воды

### 6.2.3. Физико – химические основы синтеза карбамида

На 1-ой стадии из газообразных аммиака и двуокиси углерода образуется карбамат аммония:



На 2-ой стадии карбамат аммония превращается в карбамид, отщепляя воду:



Обе реакции обратимы, их равновесие и скорость зависят от T, P, соотношения реагентов  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и количества в реакционной смеси  $\text{H}_2\text{O}$ .

Скорость реакции возрастает приблизительно пропорционально квадрату давления, а также увеличивается при повышении температуры. Применение высоких температур (160- 170° С) и давлений (18-20 МПа) в 1-ой стадии процесса ускоряет образование карбамата аммония.

Вторая стадия процесса протекает с поглощением тепла, поэтому увеличение температур смещает равновесие вправо, т.е. возрастает степень конверсии карбамата.

Аммиак обладает дегидрирующим свойством, т.е. он связывает реакционную воду, удаляя ее из сферы реакции. Это смещает равновесие в направлении образования карбамида. Следовательно, избыток  $\text{NH}_3$  по сравнению со стехиометрическим его количеством повышает выход карбамида по  $\text{CO}_2$ . Выход по аммиаку при этом соответственно уменьшается.

С увеличением температуры возрастает также скорость процесса дегидратации карбамата аммония.

С ростом давления в реакторе выход карбамида увеличивается, так как повышенное давление препятствует диссоциации карбамата аммония.

Реакция образования карбамида при нагревании твердого карбамата аммония протекает с низкой скоростью. Так как давление паров карбамида над его растворами мало, в газовой фазе карбамид практически не образуется. Наиболее интенсивно реакция проходит в жидкой фазе, поэтому факторы, способствующие увеличению содержания жидкой фазы, ускоряют образование карбамида.

Совместное присутствие карбамата аммония и карбамида снижает температуру плавления каждого из этих соединений. Особенно большое влияние на температуру плавления смесей оказывает аммиак, способствуя образованию жидкой фазы. Присутствие в реакционной смеси  $\text{H}_2\text{O}$  тоже ускоряет конверсию карбамата аммония.

Поскольку карбамат аммония наиболее интенсивно превращается в карбамид в жидкой фазе, выход карбамида при прочих равных условиях возрастает с увеличением степени.

#### Физико – химические основы дистилляции плава карбамида

Сущность дистилляции заключается в том, что аммиак выделяют из газовой смеси в колонне конденсации-ректификации, которая носит название промывной колонны (рис.6.19).

Эта колонна выполнена в виде двух секций. Нижняя содержит несколько слоев насадки, между которыми устанавливаются барботажная тарелка. В верхней - колпачковые тарелки с охлаждающими элементами. Газы дистилляции вводят в нижнюю часть колонны, сверху на орошение подают жидкий аммиак и воду.

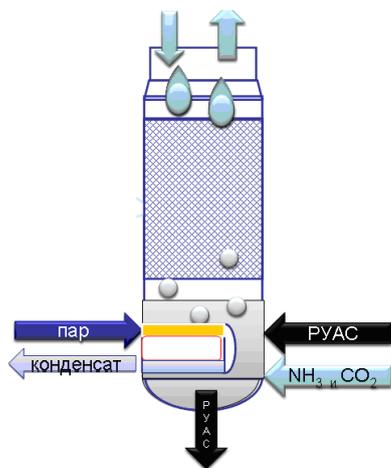


Рис.6.19. Промывная колонна

Каждый слой насадки нижней секции орошается отдельно поглотительным раствором, циркулирующим через выносной холодильник. Концентрация раствора при переходе от нижележащего слоя к вышележащему снижается.

Преимущество этого метода состоит в том, что отвод избыточного количества теплоты с помощью выносных холодильников и охлаждающих элементов тарелок позволяет значительно уменьшить расход аммиака и в некоторой степени воды на орошение и регулировать температуру по высоте колонны, поддерживая оптимальный температурный режим.

### Физико – химические основы выпарки плава карбамида

Выпаривание - процесс испарения растворителя из раствора, процесс этот может сопровождаться кристаллизацией. Выпаривание используют для разделения раствора на части с большей и меньшей концентрацией. В идеальном случае при выпаривании раствор разделяется на чистый растворитель и раствор повышенной концентрации. При выпаривании раствора карбамида, в зависимости от вида получаемой продукции (гранулированный или кристаллический) требуется разная конечная концентрация растворов карбамида. Существует несколько способов их концентрирования:

- одно ступенчатое выпаривание в аппарате плёночного типа;
- двухступенчатое выпаривание (рис.6.20.) при разрежении с применением во второй ступени аппаратов роторного типа или с применением трубчатых испарителей; выпаривание в токе воздуха или инертного газа.

Как следует из уравнения синтеза карбамида:



на каждый моль воды получаемого карбамида образуется моль воды. Это означает, что даже при самой совершенной системе рециркуляции из производственного цикла следует вывести 0,3 кг воды на 1 кг карбамида. Данную задачу и решают процессы обработки водного раствора карбамида, уже освобождённого в основном от  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Для получения гранулированной мочевины раствор необходимо упаривать до консистенции плава, концентрация которого близка к 100%. Поэтому выпаривание водного раствора мочевины до концентрации 98-99% должно проводиться в условиях исключаяющих насколько это возможно вредное влияние температуры, регулярное повышение которой ускоряет, процесс разложения мочевины и образование биурета ( $(\text{NH})_2\text{NHCOO}$ ). Необходимо иметь ввиду, что время, в течение которого раствор мочевины будет находиться при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , должно быть сокращено до минимума. Это

позволит не только уменьшить содержание биурета в плаве, поступающем после выпарного аппарата на грануляцию, но также снизить степень образования биурета во время прохождения плава через грануляционную башню. После выпарного аппарата расплавленную мочевины нельзя оставлять в трубопроводе или какой-либо ёмкости при высокой температуре в течение длительного времени. Несоблюдение этого условия может свести на нет все преимущества, которые достигаются за счёт максимального сокращения времени пребывания раствора в выпарном аппарате.

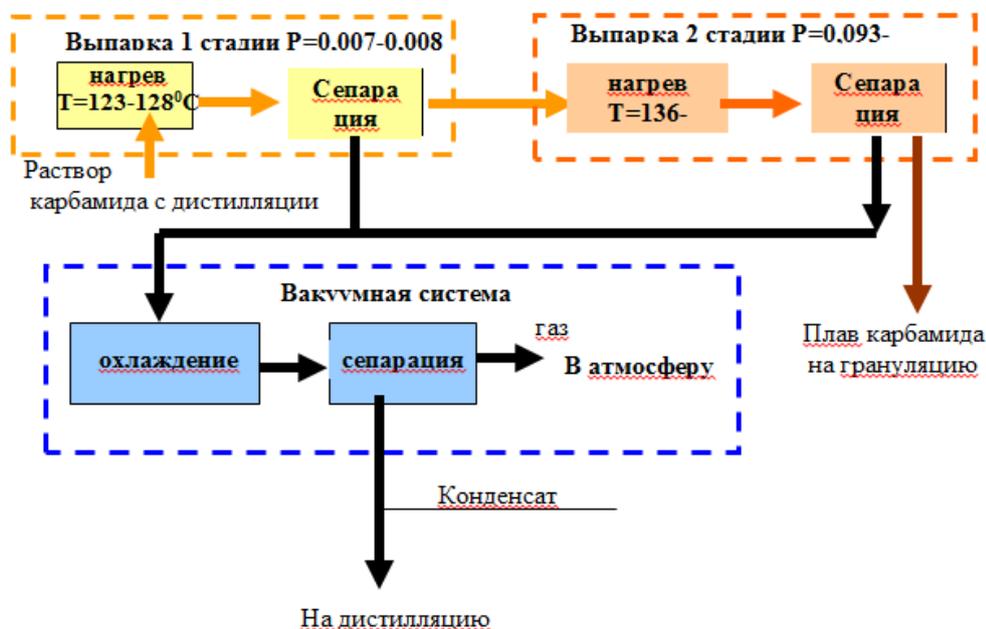


Рисунок 6.20. Блок-схема двухступенчатой выпарки карбамида

Раствор карбамида, полученный после дистилляции плава, далее подвергают выпариванию с последующей кристаллизацией и грануляцией продукта и его сушкой. При выпарке раствора карбамида происходят существенные его потери. Они определяются гидролизом карбамида и превращением его в биурет. Часть карбамида попадает в соковый пар и не только за счет брызгоуноса, но и за счет наличия паров карбамида над его водными растворами. Потери карбамида уменьшаются с увеличением интенсивности нагрева. При остаточном давлении  $<500$  мм рт ст потери при выпаривании в две стадии ниже, чем при выпаривании в одну. В последней ступени выпарки расплав карбамида почти полностью освобождается от воды, подогревается с целью предотвращения кристаллизации и подается на гранулирование

Раствор, поступающий из сепаратора в вакуум-испаритель, имеет примерный состав:

- 0.8 –2.0%  $\text{NH}_3$ ,
- 0.2 –0.5%  $\text{CO}_2$ ,
- 64 –72%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,
- 26 –36%  $\text{H}_2\text{O}$ .

В 1-ой ступени раствор упаривается до 93–95% при остаточном давлении 0,07...0,08 МПа и температуре  $T=124...126^\circ\text{C}$ , а во 2-ой ступени при остаточном давлении 0,003 –0,0066 МПа и температуре около  $T=136...140^\circ\text{C}$  содержание карбамида увеличивается до 99,7–99,8%. Необходимое для выпаривания раствора разрежение обеспечивается системой

конденсаторов и эжекторов. Конденсат сокового пара стекает в барометрический сборник и далее в сборник циркуляционного раствора узла абсорбции - десорбции.

Парогазовая смесь из сепаратора 2 ступени поступает в промежуточный сепаратор 2 ступени, откуда отсасывается пароструйным эжектором и вместе с парогазовой смесью через трубу Вентури в колонну. После колонны парогазовая смесь проходит каплеуловитель и поступает в конденсатор сокового пара. Несконденсировавшиеся пары и газы из конденсатора поступают в кондиционер - абсорбер, откуда отсасываются пароструйным эжектором и направляются вместе с рабочим паром эжектора в межтрубное пространство теплообменника.

### Физико – химические основы грануляции методом прилирования

Существует два основных способа получения гранул – прилирование и грануляция.

*Способ прилирования* заключается в охлаждении капель плава карбамида, находящихся в свободном падении, и их кристаллизации во встречном потоке охлаждающего воздуха.

Плава карбамида насосами направляется через фильтр в центробежный гранулятор и разбрызгивается в башне 1 диаметром и высотой 40 м (высота падения гранул 32.5 м).

*Способ грануляции* сводится к распылению и последующему многократному наслаиванию плава карбамида на «затравочные» (твердые) частицы некондиционного продукта с образованием сферических гранул и последующему охлаждению последних.

Для получения гранул азотных удобрений, в том числе и карбамида, в мировой практике наиболее распространен способ прилирования.

В конце XX века на рынке карбамида появился продукт, полученный способом гранулирования в «кипящем» слое и отличающийся по своим свойствам от прилированного. В настоящее время технологию гранулирования карбамида в «кипящем» слое предлагают фирмы «Stamicarbon», ТЕС, Јара и ряд других. Основным преимуществом гранулированного карбамида является более высокая прочность гранул и, соответственно, меньшая слеживаемость при транспортировке. Однако капитальные затраты на строительство установки гранулирования продукта в среднем в 1,5-1,8 раз выше, чем прилирования. Кроме того, установка гранулирования карбамида характеризуется также большей занимаемой площадью, наличием большого количества ретур (до 50% от выработки), сравнительно высокими энерго – и эксплуатационными затратами. Тем не менее, на сегодняшний день темпы роста мощностей гранулированного продукта превышают темпы роста прилированного.

В процессе грануляции под влиянием высоких температур в карбамиде может образоваться токсичное для растений вещество – биурет. При его содержании больше 2,7-3,0% может вызвать угнетение молодых растений при внесении непосредственно перед посевом. Стандартом, допускается содержание биурета в гранулированном карбамиде не больше 1,4 %. Биурет, как правило, в почве растворяется на протяжении 10-15 дней.

Метод прилирования заключается в кристаллизации и отверждении капель расплава, разбрызгиваемого высокими полых башнях навстречу потоку охлаждающего воздуха. Таким способом гранулируют аммиачную и известково-аммиачную селитру, карбамид, нитрат кальция, а также некоторые виды сложных удобрений. Отверждение жидких капель происходит следующим образом: капли расплава при падении внутри башни начинают кристаллизоваться с поверхности.

Следует иметь в виду, что вследствие малой теплопроводности твёрдых неорганических солей перепад температуры внутри гранул может быть очень значительным. В случае карбамида при охлаждении безводного плава с 132 °С до температуры образования кристаллов (20°С) объём вещества уменьшается на 9%. В результате такого сжатия вещества поверхностная корочка растрескивается, образуя блоки кристаллов, плавающих на поверхности ещё не закристаллизованного продукта. Так как плав хорошо смачивает кристаллические блоки и под действием капиллярных сил блоки притягиваются друг к другу. При этом на поверхности в той области, которая кристаллизуется в последнюю очередь, образуется достаточно глубокий канал - углубление, наблюдаемое визуально на многих гранулах. Через канал и трещины поверхности происходит дальнейший теплообмен, приводящий к кристаллизации плава в глубине капли. Если охлаждение протекает быстро, то образуется губчатая структура типа С2.

Присутствие добавок посторонних веществ, обладающих высокой температурой плавления, существенно влияет на процесс формирования пористой структуры гранулы. Очевидно, что структура гранул удобрений, получаемых методом приллирования, в большей степени зависит от скорости кристаллизации плава.

***Чем выше скорость, тем более прочная мелкозернистая структура формируется в грануле.***

Сравнительно медленно протекает кристаллизация у карбамида и сложных удобрений, что требует применения более высоких грануляционных башен. Большое влияние на скорость кристаллизации и структуру гранулы оказывает её размеры. Укрупнение капли на 0,5 мм увеличивает время кристаллизации в 1,5-1,7 раза. По мере приближения размеров гранул к 3 мм всё больше вероятность получения их в виде непрочных пустотелых сфер, большинство из которых разрушается в процессе транспортировки и хранения. Формирование структуры приллированных гранул продолжается и после окончания кристаллизации. В процессе охлаждения происходит сжатие частиц. При этом трещины между кристаллическими блоками вновь расширяются, часть кристаллов между ними разрывается, а в других возникает напряжённое состояние. В результате прочность гранул резко снижается, иногда в 1,5-2 раза. Под действием возникших упругих сил идёт процесс перекристаллизации в зоне фазовых контактов, который способствует релаксации возникших напряжений.

Для протекания этого процесса необходимо, чтобы продукт имел некоторую остаточную влажность, которая не должна быть ниже определённого уровня.

Карбамид гранулируют в гранбашнях, в которые подают воздух для охлаждения свободно падающих капель, образовавшихся при распылении расплава. Процесс образования гранул можно разделить на три этапа:

- 1) охлаждение жидких капель от начальной температуры плава до температуры затвердевания;
- 2) затвердевание жидких капель при постоянной температуре;
- 3) охлаждение твердых гранул от температуры затвердевания до температуры продукта на выходе из гранбашни.

В процессе гранулирования важно получить гранулят с определенным грансоставом, который определяется свойствами расплава и конструкцией распыляющего устройства,

температурой расплава (понижение температуры заметно уменьшает долю основной фракции –1.3 –1.5 мм).

Грануляция карбамида происходит в грануляционной башне, в которую подаётся воздух. Температура, подаваемого воздуха, не регулируется и зависит от температуры окружающей среды. Плав застывает в виде свободно падающих гранул.

Факторы, влияющие на грануляцию:

- высота башни;
- концентрация плава;
- наличие газов;
- температура охлаждающего воздуха.

Объемы производства аммиака и карбамида могут регулироваться в зависимости от конъюнктуры и уровня цен на мировом рынке минеральных удобрений.

Охлаждение гранул осуществляется воздухом, который просасывается через башню четырьмя хвостовыми вентиляторами производительностью по 80000 м<sup>3</sup>/ч. Гранулированный продукт с температурой 60– 70 °С выгружается из башни скребком на транспортер и поднимается элеваторами на грохот, где некондиционные гранулы отсеиваются и подаются в растворитель, откуда через фильтры возвращаются в сборник. В зависимости от назначения может выпускаться продукт различного гранулометрического состава (фракция 1-2.5 мм или 0.2–1.0 мм), что достигается соответствующим подбором гранулятора. Основная фракция, пройдя пылеотделитель и охладители, транспортером ссыпается в распределительный бункер. Отсюда гранулы могут быть направлены транспортерами на склад или упаковку.

Под гранулированием химических материалов обычно понимают такую стадию технического процесса, которая позволяет получать продукцию в виде зёрен определённых размеров, формы и прочности. Сыпучие зернистые материалы можно рассматривать как особую форму агрегатного состояния вещества. С одной стороны, это безусловно твёрдые вещества, характеризующиеся определёнными значениями: температурой плавления, параметрами кристаллической решётки и другими известными свойствами твёрдых тел.

С другой стороны, зернистые материалы имеют некоторые свойства, характерные для жидких сред: кинематическую вязкость, малое сопротивление напряжением сдвига, способность гравитационно вытекать через донные отверстия и принимать форму сосуда, в котором они помещены. Наконец, имеется ряд свойств, характерных лишь для зернистых материалов - насыпная плотность, угол естественного откоса, сыпучесть, слёживаемость и уплотняемость. Именно эти свойства во многих случаях определяют качество продукта; в свою очередь они в большей степени зависят от размеров, формы и структурно-механических свойств зёрен.

Гранулированные удобрения из расплавов получают методом разделения плава на отдельные капли и их последующего затвердения в воздухе. Величина гранул примерно равняется величине капли или определяется ею в случае удаления жидкости при сушке. Размер капли зависит от поверхностного натяжения, вязкости плава и условий протекания разбрызгивания плава. При истечении струи с высокой скоростью образуются большие сферические капли. С повышением скорости дробление струи увеличивается.

Применение для распыления плава грануляторов различной конструкции позволяет подобрать оптимальные условия распыления для любых расплавов. Капли плава, падая сверху вниз, охлаждаются потоком воздуха, в результате чего плав кристаллизуется. В местах соприкосновения кристаллов образуется так называемые кристаллические мостики, которые и определяют прочность гранул.

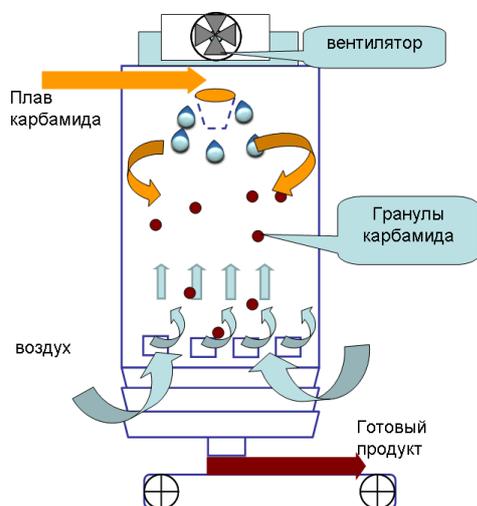


Рис.6.21. Грануляционная башня

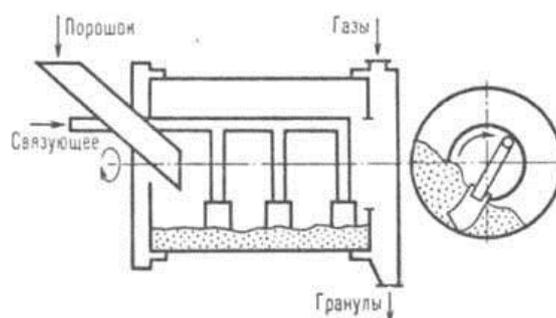


Рисунок 6.22. Барабанный гранулятор

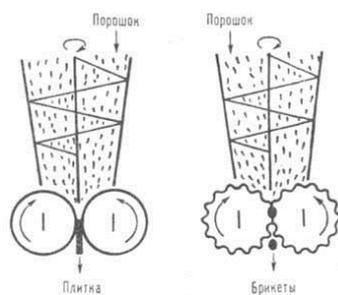


Рис.6.23. Валковый процесс

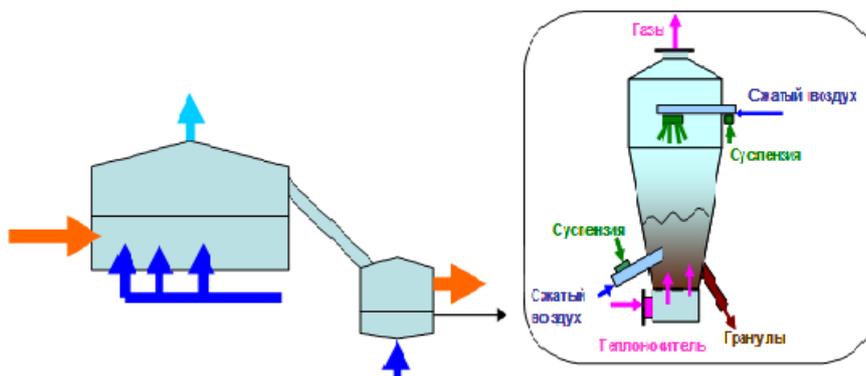


Рис.6.24. Аппарат для распылительной сушки и гранулирования в кипящем слое

Образование кристаллов, как правило, начинается у поверхности охлаждаемой капли и распространяется от неё вглубь капли. В настоящее время хорошо известны и широко применяются в производственной практике различные способы гранулирования, существенно отличающиеся, как по механизму гранулообразования, так и по аппаратному оформлению. Каким бы образом не были получены гранулы материала, они всегда представляет собой пористый сросток кристаллических блоков основных компонентов удобрения.

Следует различать 4 типа различных структур гранул:

С<sub>1</sub>-прилловая структура, которая формируется из капель безводного расплава солей в процессе кристаллизации их в гравитационном режиме;

C<sub>2</sub>-пористая зернистая структура, состоящая из более мелких частиц, образующаяся, в основном, при окатывании увлажненной смеси;

C<sub>3</sub>- плотная зернистая структура, формирующаяся при прессовании безводных порошков и в некоторых случаях при окатывании в барабане в многооборотном процессе;

C<sub>4</sub>-слоистая структура, получаемая в аппаратах - сферодайзерах при разбрызгивании водных пульп или в грануляторах кипящего слоя.

В соответствии с приведенной классификацией гранул существующие методы гранулирования мелкодисперсных материалов целесообразно классифицировать также на 4 основных типа (в скобках даны их аббревиатуры по первым буквам названий наиболее распространенных аппаратов-грануляторов):

1 - *приллирование* (БП-башня приллирования) (рис.6.21.)

2 - *окатывание на движущейся поверхности* (БГ-барабанный гранулятор) (рис.6.22.)

3 - *прессование, таблетирование или экструзия* (ВП-валковый процесс) (рис.6.23.)

4 - *распыление жидких пульп* на поверхность частиц (БГС-барабанный гранулятор-сушилка) и гранулирование в кипящем слое (РКСГ-аппарат для распылительной сушки и гранулирования в кипящем слое) (рис.6.24.).

#### 6.2.4. Технологические схемы

##### Технологическая схема синтеза и дистилляции

Описание технологических схем изложено в электронном приложении

[http://www.e-ope.ee/download/euni\\_repository/file/2402/karbamid.zip/index.html](http://www.e-ope.ee/download/euni_repository/file/2402/karbamid.zip/index.html)

На рис.6.25. изображена схема синтеза карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом. Газообразная двуокись углерода (CO<sub>2</sub>), предварительно очищенная от сероводорода (H<sub>2</sub>S) и органической серы (S), освобожденная от механических загрязнений и в которую для уменьшения коррозии колонны синтеза добавлен кислород (O<sub>2</sub>), сжимается в четырехступенчатом компрессоре (1) и при 35-40 °С направляется в смеситель (2). Сюда же, также под давлением 200 ат., плунжерным насосом (20) подается жидкий аммиак, и вторым плунжерным насосом (17) – раствор аммонийных солей, в виде которого возвращаются в цикл непревращенные в карбамид аммиак (NH<sub>3</sub>) и двуокись углерода. В результате перемешивания компонентов в смесителе (2) при температуре 75 °С образуется карбамат аммония. Затем реакционная смесь поступает в колонну синтеза (3) в которой при 185 °С идет образование карбамида.

Плава, выходящий из колонны синтеза карбамида и содержащий 30-31 % карбамида, 21-22 % карбамата аммония, 33-34 % избыточного аммиака и 16-17 % воды, направляется на двухступенчатую дистилляцию. Агрегат дистилляции состоит из трех аппаратов: ректификационной колонны (5 и 10), подогревателя (6 и 11) и сепаратора (7 и 12).

Плава карбамида, выходящий из колонны синтеза (3), после дросселирования (4) подается в ректификационную колонну первой ступени (5) для дальнейшего разложения карбамата и выделения газообразных продуктов разложения и свободного аммиака из раствора карбамида. Давление поддерживается в пределах 1,6-1,7 МПа, температура в верхней части колонны 110-120 °С и жидкой фазы на выходе из колонны 135-140 °С.

Ректификационная колонна работает в цикле с подогревателем (6) и сепаратором (7). В подогревателе (6) жидкость нагревается до температуры 156-160 °С паром давлением 0,9 МПа. В сепараторе (7) давление такое же, как и в ректификационной колонне, а температура около 160 °С. Газо-жидкостная смесь входит в сепаратор тангенциально.

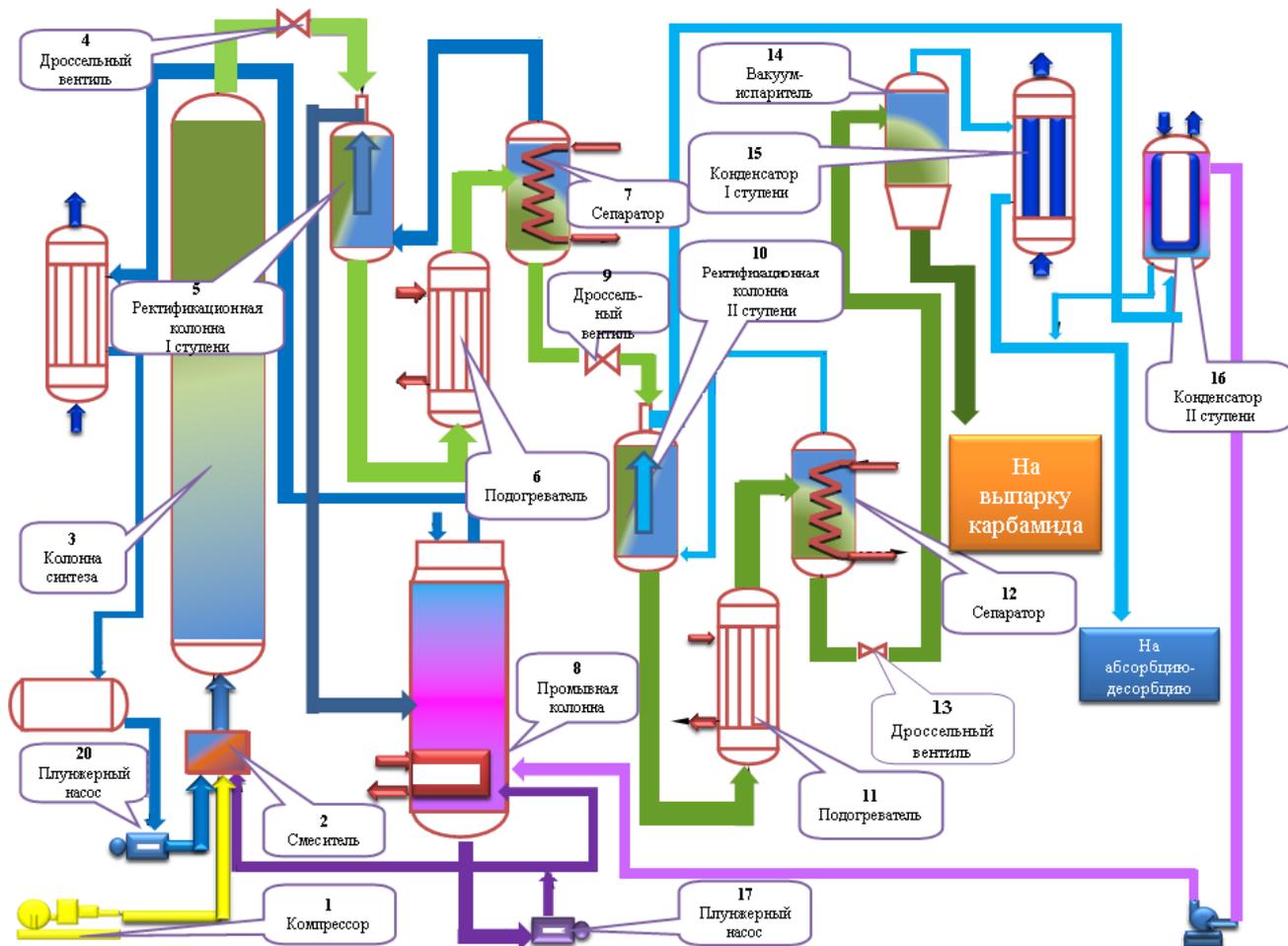


Рис.6.25. Технологическая схема синтеза и дистилляции карбамида.

Газ из сепаратора поступает в нижнюю часть ректификационной колонны (5), где отдает тепло встречному потоку жидкости. Из ректификационной колонны газ направляется в промывную колонну (8), в которой получают концентрированный раствор аммонийных солей и чистый газообразный аммиак

Раствор карбамида, еще содержащий карбамат аммония и свободный аммиак, после сепаратора первой ступени (7) дросселируется через дроссельный вентиль (9) до 0,3 МПа и проходит ректификационную колонну второй ступени (10). Схема работы и устройство этой колонны такие же, как и у колонны первой ступени. В подогревателе второй ступени (11) раствор нагревается до 135-143 °С. Газ после ректификационной колонны охлаждается водой и конденсируется в конденсаторах первой и второй ступени (15, 16), после чего образовавшийся раствор аммонийных солей обрабатывается в промывной колонне (8). Паро-газовая смесь вводится в конденсатор (16) снизу и барботируется при 40 °С через слой жидкости, абсорбирующей аммиак и двуокись углерода. Раствор солей выходит через верхний штуцер.

Раствор, выходящий из сепаратора второй ступени (12) под давлением около 0,2 МПа, содержит 70 % карбамида. После дросселирования (13) этот раствор концентрируется до 74 % карбамида в вакуум - испарителе (14) при давлении 40 КПа. Концентрированный раствор карбамида поступает далее на выпаривание, кристаллизацию и гранулирование.

Газ из ректификационной колонны первой ступени (5) и раствор аммиачных солей, полученный в результате конденсации газа (15, 16) после ректификационной колонны второй ступени поступают в промывную колонну (8). Здесь при температуре 95 °С поглощается основное количество (до 90 %) двуокси углерода, а оставшая часть абсорбируется в верхней части промывной колонны (8), где поддерживается температура около 45 °С. Давление в колонне 2-2,5 МПа.

Концентрированный раствор аммонийных солей при температуре 98-100 °С проходит плунжерный насос (17), где сжимается до давления около 20 МПа и направляется в смеситель колонны синтеза (2).

Газообразный аммиак, очищенный от CO<sub>2</sub> и содержащий инертные газы, из промывной колонны (8) направляется в конденсатор аммиака (18). Большая часть сжиженного аммиака после конденсатора поступает на орошение промывной колонны (8), а остальной жидкий аммиак собирается в буферном танке, откуда через холодильник (19) возвращается в аммиачный танк и используется в процессе синтеза карбамида.

### Технологическая схема абсорбции /десорбции

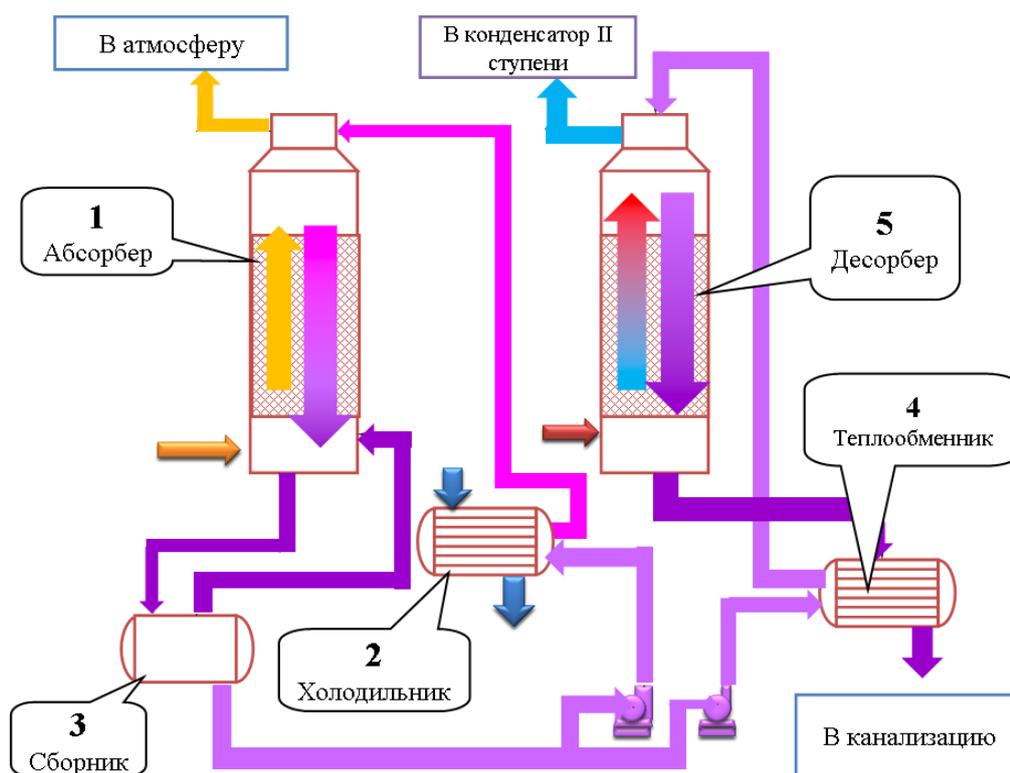


Рис.6.26. Технологическая схема абсорбции /десорбции

На рис.6.26. изображена схема абсорбции десорбции с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом. Инертные газы с некоторой примесью аммиака после конденсации с установки производства карбамида поступают в абсорбер (1). Здесь аммиак

и углекислый газ при атмосферном давлении поглощаются циркулирующим раствором аммонийных солей, охлаждаемым до 40°C в холодильнике (2). Инертные газы из абсорбера (1) выбрасываются в атмосферу. Раствор аммонийных солей накапливается в сборнике (3), откуда подается в теплообменник (4), где подогревается до температуры 95°C и затем вместе с острым паром поступает в десорбер (5). В десорбере при температуре 130-140°C и давлении 0,3 МПа происходит полное разложение аммонийных солей

Газообразные аммиак и углекислый газ вместе с парами воды из десорбера поступают в конденсатор второй ступени на установку производства карбамида. Пары воды, свободные от аммиака и углекислого газа, охлажденные до температуры ниже 100°C, конденсируются и сбрасываются из десорбера (5) в канализацию после нейтрализации.

### Технологическая схема выпарки и грануляции

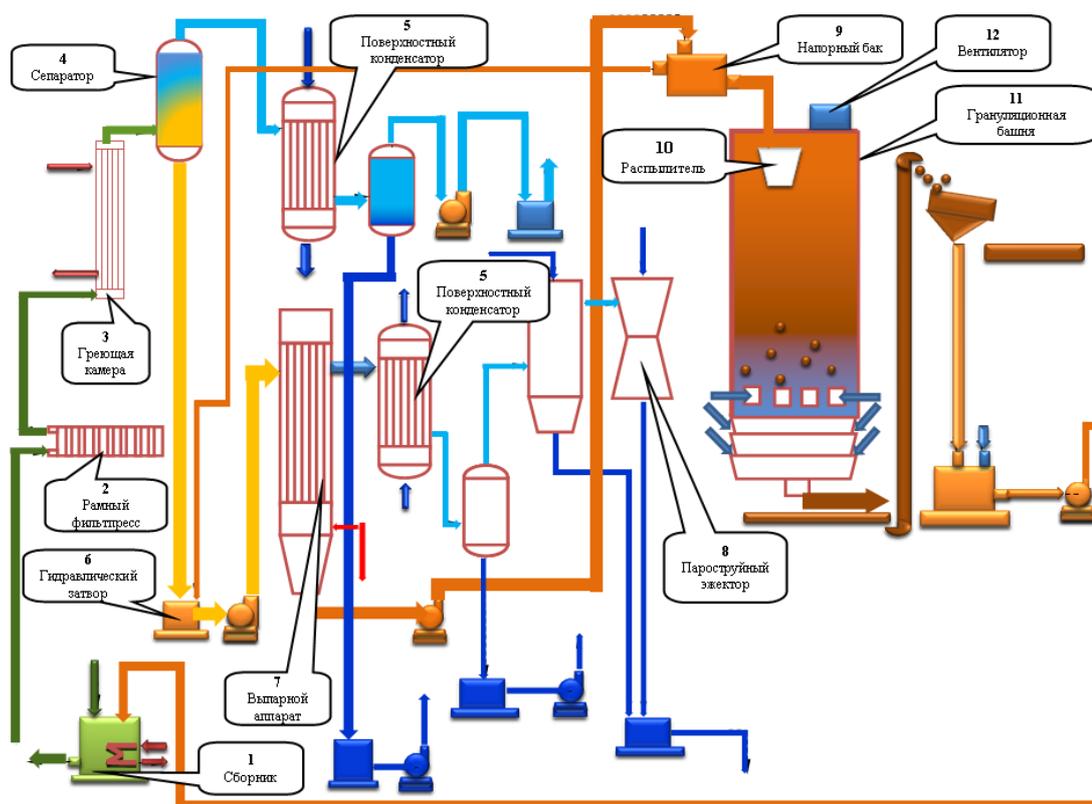


Рис.6.27. Технологическая схема выпарки и грануляции карбамида.

На рис.6.27. изображена схема отделения выпарки и грануляции в производстве карбамида.

Карбамид для сельского хозяйства выпускают в гранулированном виде. Для этого раствор карбамида концентрируют в 2 ступени.

В первой ступени раствор выпаривают до содержания 92-93 % карбамида в выпарном вакуум аппарате, обогреваемом паром при давлении 0,6 - 0,8 МПа при температуре 118 - 120 °С и давлении 27 - 22 кПа.

Во второй ступени раствор выпаривают до содержания 99,5 – 99,8 % карбамида. В греющей камере вакуум-выпарного аппарата раствор нагревают паром давлением 0,8 - 1,0 МПа до температуры 135 - 140 °С при давлении около 3 кПа.

Исходный раствор, содержащий 74 % карбамида, из сборника (1) перекачивается в рамный фильпресс (2) для очистки от механических примесей. Первая ступень выпаривания раствора проводится в вакуум-аппарате (3-4). В греющей камере (3) раствор нагревается паром. В сепараторе (4) отделяется соковый пар, который конденсируется в поверхностном конденсаторе (5). Упаренный раствор через гидравлический затвор (6) поступает на вторую ступень выпаривания – в выпарной аппарат (7) роторного типа. Разрежение в выпарном аппарате создается пароструйным эжектором (8).

Концентрированный раствор карбамида («плав») при температуре не ниже 130 °С центробежным насосом перекачивается в обогреваемый опорный бак (9), затем поступает в распылитель (10) грануляционной башни (11). Распыленные частицы «плава» охлаждаются встречным потоком воздуха, всасываемого вентилятором (12). В башню поступает 8 – 10 тысяч м<sup>3</sup> воздуха на одну тонну карбамида. Температура гранул при выходе из башни снижается до 50 - 75 оС при влажности не более 0,5 %.

Крупные гранулы (размером более 4 мм) отделяют на сите и растворяют в воде, раствор затем выпаривают. Гранулы стандартного размера (1 – 4 мм) дополнительно охлаждают в аппарате кипящего слоя до температуры 40 - 50 °С.

Перед складированием гранулы обеспыливают. Слеживаемость гранул предупреждают обволакиванием их жирными кислотами или эфирами, формальдегидом, минеральными маслами с примесью парафина, альдегидов, кетонов, полимеризованными смолами, серой. Применяется также опудривание гранул тонко измельченной глиной, тальком, добавляются поверхностно-активные вещества.

### 6.2.5. Примеры решения задач

#### Пример 1.

Рассчитать объем аммиака, который потребуется для получения 2 т карбамида, если выход карбамида составляет 70%, а соотношение NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1

Дано:

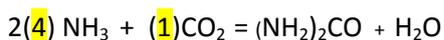


$$m_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = 2\text{т}$$

$$V_{\text{NH}_3}=?$$

Решение:

$$X\text{м}^3 \qquad \qquad \qquad 2000\text{кг}$$



$$4 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \qquad \qquad \qquad 60 \text{ кг}$$

1. Расчет молярной массы карбамида производится суммирование молярных масс всех компонентов согласно [ПСХЭ](#)

$$M = (14+2) \cdot 2 + 12 + 16 = 60$$

2. Расчет объема аммиака

$$X = \frac{4 \cdot 22,4 \cdot 2000}{60} = 2987,3 \text{ м}^3$$

### Пример 2.

Рассчитать объем экспанзерного газа, с содержанием 98% CO<sub>2</sub>, который потребуется для обеспечения часовой производительности цеха, если суточная производительность по карбамиду составляет 350т. Содержание основного вещества в карбамиде 98%, степень превращения CO<sub>2</sub> составляет 80%. Соотношение NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1

### Пример 3.

Рассчитать процентное содержание и массу азота в карбамиде, полученном из 500м<sup>3</sup> плава, если выход карбамида составляет 70% с содержанием основного вещества 99%.

Дано:

П=350т/сутки

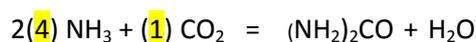
$\omega_{(NH_2)_2CO} = 98\%$

NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1

X CO<sub>2</sub> = 80%

V CO<sub>2</sub>=?

Xм<sup>3</sup>·0,98 14583 кг



1·22,4 м<sup>3</sup> 60 кг

- 1) Расчет молярной массы карбамида производится суммирование молярных масс всех компонентов согласно ПСХЭ  
M = (14+2)·2+12+16 = 60

- 2) Расчет часовой производительности

$$П = \frac{350 \cdot 1000}{24} = 14583 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 22,4 \cdot 14583}{60 \cdot 0,98} = 55555 \text{ м}^3$$

Дано:

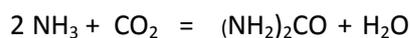
V<sub>плава</sub> = 500м<sup>3</sup>

$\phi_{(NH_2)_2CO} = 70\%$

$\omega_{(NH_2)_2CO} = 99\%$

Решение:

500м<sup>3</sup> X·0,7·0,99 кг



60 кг

плав

(3+1)·22,4 м<sup>3</sup>

- 4) Расчет молярной массы карбамида (см. зад 1)
- 5) Расчет процентного содержания азота в карбамиде  
 $14 \cdot 2 - Y\%$   
 $60 - 100\%$   
$$Y = \frac{100 \cdot 14 \cdot 2}{60} = 46,6\%$$

Ответ: масса азота в карбамиде составила 225 кг при его процентном содержании 46,6%

332

$$m_{N_2} = 483 \cdot 0,466 = 225 \text{ кг}$$

### 6.2.6. Вопросы для самопроверки по теме «Технология производства карбамида»

- Составьте блок-схему производства карбамида.
- Приведите 2 примера применения карбамида.
- Напишите реакцию получения карбамида
- С какой целью выпарку проводят в 2 стадии?
- Назовите факторы, влияющие на:
  - a. синтез карбамида;
  - b. процесс дистилляции карбамида;
  - c. выпарку карбамида;
  - d. грануляцию карбамида;
- В чем заключается сущность дистилляции карбамида?
- Какие побочные процессы могут протекать на стадии выпарки карбамида и как их можно избежать?
- Укажите две причины, по которым в нижнюю часть ректификационной колонны из сепаратора подают парогазовую смесь?
- Почему дистилляцию проводят в 2 ступени?
- Что такое приллирование?
- Какой объем аммиака потребуется для производства 6 т карбамида, если исходные компоненты подаются в соотношении  $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 4,5:1$ , их степени превращения составляет 75%, а выход карбамида равен 70%. Содержание основного вещества в карбамиде 99%
- Рассчитать объем аммиака с содержанием основного вещества 99,6%, который потребуется для обеспечения суточной производительности, если часовая производительность по карбамиду составляет 11т. Исходная смесь поступает в соотношении  $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 3,9:0,8$ . Содержание основного вещества в карбамиде 99%.
- Рассчитать процентное содержание и массу азота в карбамиде, полученном из 250 м<sup>3</sup> плава, если выход карбамида составляет 35% с содержанием основного вещества 99%.

## **6.3. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

### **6.3.1. Общая характеристика электрохимических технологий**

Электрохимические процессы и технологии широко используются во многих отраслях промышленности.

Электрохимические технологии можно разделить на следующие группы:

- электрохимическая энергетика;
- электрохимическая металлургия;
- электрохимические технологии химических товарных продуктов;
- электрохимические технологии в производстве изделий и инструмента в машиностроении и приборостроении;
- электрохимические технологии защиты от коррозии;
- электрохимическая сенсорика;
- электрохимические технологии в медицине;
- электрохимические технологии обессоливания воды и очистки сточных вод.

Электрохимическая энергетика основана на преобразовании энергии химических реакций в электрическую энергию. Примером электрохимического источника тока может быть гальванический элемент, другим примером – автомобильный аккумулятор. Химические источники тока используют для жизнеобеспечения космических станций, питания двигателей подводных лодок, автомобилей, в медицине (например, кардиостимулятор). Топливные элементы нашли широкое применение для питания мобильных телефонов, ноутбуков, видеокамер, калькуляторов, электронных игрушек и другой бытовой техники в течение длительного времени.

Крупная энергетика в будущем может быть представлена водородной энергетикой. В качестве топлива в электрохимических устройствах будет использоваться водород, а в качестве окислителя чистый кислород или кислород воздуха. Предполагается, что водород будут получать электролизом воды. Химическую энергию водорода и кислорода будут превращать в электрическую с помощью топливных элементов.

Почти все цветные металлы получают или очищают электрохимическим путём. С использованием электролиза получают алюминий, магний, никель, медь, цинк, кадмий, серебро, золото и другие металлы. Электрохимическая металлургия позволяет получать товарные металлы в компактном виде или в виде металлических порошков. Металлические порошки применяют для получения композиционных материалов (метод порошковой металлургии).

В настоящее время электролизом в больших объёмах получают преимущественно различные неорганические продукты – водород, хлор, кислород, щёлочи, сильные окислители и восстановители, а также некоторые органические соединения. Особое значение имеет производство хлора и гидроксида натрия. С использованием электрохимических технологий производят активные металлы (натрий, калий, литий,

кальций и др.) и окислители (фтор, хлораты, перекись водорода). При получении неорганических веществ используют электролиз водных растворов или расплавов.

Электрохимические реакции лежат в основе технологий, используемых в производстве металлических изделий и инструмента. С помощью электрохимических реакций на поверхность изделия наносят тонким слоем металлическое покрытие. Электрохимические технологии, связанные с нанесением покрытий, называют гальванотехникой. В качестве примеров можно привести изготовление оцинкованных листов для кузовов автомобилей, нанесение многослойного покрытия на автомобильные бамперы. Электролиз используют в приборостроении и производстве электронной аппаратуры (проводники микрочипов и печатных плат формируют катодным осаждением металлов). Гальванотехника сыграла решающую роль в развитии компьютерной техники и продолжает развиваться с новыми применениями в микро- и нанотехнологиях.

Электрохимические методы применяют для защиты различных изделий от коррозии. Например, подземные магистральные трубопроводы транспорта нефти и газа, распределительные сети газа, воды обеспечиваются катодной электрохимической защитой. Её используют также для защиты корпусов судов, металлических элементов гидротехнических сооружений и др. Анодная электрохимическая защита применяется для защиты реакторов, ёмкостей для хранения и перевозки агрессивных жидкостей в химической промышленности.

На принципах электрохимии основана значительная часть физико-химических методов анализа. Под термином электрохимическая сенсорика понимают мир сенсоров, действие которых основано на электрохимических явлениях. Сенсоры – это чувствительные датчики, которые входят в состав различных аналитических систем. Электрохимические сенсоры применяют для измерения концентрации веществ, рН растворов, определения запахов (система «электронный нос»), наркотических веществ в криминалистике, контроля выхлопных газов автомобилей и т.д.

Электрохимические технологии широко используют в медицине. В физиотерапии применяют методы воздействия на нездоровые органы и ткани, основанные на действии электрического тока. Метод электродиализа используется для очистки крови (аппарат искусственная почка). Некоторые технологии позволяют выводить из организма яды, разрушая их в катодном или анодном процессе (аппарат искусственная печень). Электрохимические технологии применяют также для диагностики патологического состояния.

Электрохимические методы применяют для обессоливания воды, в системах очистки сточных вод различных производств (гальванических, лакокрасочных, химических и др.), для извлечения металлов из отходов производства, регенерации электролитов.

### **6.3.2. Теория электрохимических процессов**

*Электрохимическими* называют химические процессы, протекающие под действием постоянного электрического тока.

*Электрохимическая реакция* - это разновидность окислительно - восстановительных реакций, особенность которой состоит в том, что в результате такой реакции может происходить как превращение химической энергии в электрическую, так и превращение электрической энергии в химическую. Эти превращения осуществляются в

электрохимических системах, которые в зависимости от направления перехода форм энергии делят на два типа:

электрическая энергия переходит в химическую (под действием электрического тока происходят химические реакции) - процессы электролиза;

химическая энергия переходит в электрическую (в результате протекания химических реакций возникает электрический ток) - гальванические элементы, аккумуляторы.

**Электролиз** - окислительно-восстановительная реакция, проходящая на электродах под действием электрического тока. Как правило, с помощью электролиза проводят реакции, которые, согласно законам термодинамики, самопроизвольно протекать не могут. Для изготовления электродов чаще используют инертные материалы (графит, сталь, платина, ртуть, никель, титан и др.). Электроды помещают в раствор электролита, его расплав или твердый электролит. При пропускании электрического тока через электролит катионы движутся к катоду (отрицательно заряженному электроду), а анионы - к аноду (положительно заряженному электроду). На катоде происходит восстановление, а на аноде - окисление ионов.

Количество электричества, пропущенное через электролитическую ячейку, непосредственно связано с количествами образовавшихся на электродах веществ в соответствии с законами Фарадея.

**I-й закон Фарадея:** массы, образовавшихся при электролизе веществ, пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.

**II-й закон Фарадея:** при прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты массы образовавшихся веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.

Из законов Фарадея вытекает, что для выделения одного эквивалента любого вещества через раствор должно пройти одинаковое количество электричества. Эта величина называется постоянной Фарадея  $F$  и равна 96500 Кл.

Математическое выражение, обобщающее оба закона Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F}$$

где  $m$  - масса вещества, образующегося на электродах, г,  
 $M$  - молярная масса вещества, г/моль,  
 $I$  - сила тока, А,  
 $\tau$  - время электролиза, с,  
 $z$  - число электронов, участвующих в электродном процессе,  
 $F$  - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Теоретическое количество электричества, затрачиваемое на процесс электролиза, можно рассчитать по формуле:

$$W_{\text{теор}} = U \cdot I \cdot \tau$$

где  $W_{\text{теор}}$  - количество электричества, кВт·ч  
 $U$  - напряжение разложения электролита, В

$I$  – сила тока, А

$\tau$  – время протекания тока, ч.

В процессе электролиза часть электричества расходуется бесполезно, и получить количество продуктов электролиза точно в соответствии с законами Фарадея не представляется возможным. Отношение полезно истраченного количества электричества к общему его расходу, выраженное в процентах, называется выходом по току  $\varphi$

$$\varphi = \frac{W_{\text{теор}}}{W_{\text{практ}}}$$

Выход по току для каждого продукта, полученного при электролизе, имеет своё значение. Это объясняется тем, что на катоде и аноде процессы протекают с различными потерями электричества.

Выход по току можно определить и как отношение фактически полученного продукта  $m_{\text{факт}}$  к количеству, которое можно получить теоретически  $m_{\text{теор}}$ :

$$\varphi = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}$$

В современных электролизёрах выход по току составляет 94-96%.

Электролиз широко используется в промышленности. Электролизом NaCl получают хлор и гидроксид натрия, электролизом воды – водород и кислород. Многие трудно восстанавливаемые металлы выделяют электролитическим разложением расплавов их солей. Например, металлические литий и натрий получают электролизом их гидроксидов, магний - электролизом хлорида магния.

### 6.3.2. Технология производства хлора и гидроксида натрия

Наиболее масштабным электрохимическим процессом является электролиз водных растворов хлорида натрия. При этом одновременно получают три важных продукта – хлор, водород и гидроксид натрия (каустическую соду).

Хлор в больших объёмах используют в химической промышленности для производства различных органических хлорпроизводных, идущих для получения пластмасс (например, винилхлорида), синтетических каучуков, химических волокон, растворителей, ядохимикатов и др. В настоящее время свыше 60% мирового производства хлора используется для органического синтеза. Кроме этого, хлор применяют для производства соляной кислоты, хлорной извести, хлоратов и других продуктов. Значительные количества хлора идут в металлургию для переработки полиметаллических руд, извлечения золота из руд. Также хлор используют для отбеливания бумаги, обеззараживания питьевой и сточной воды и других отраслях.

Каустическую соду применяют в химической, мыловаренной, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтеперерабатывающей, металлургической промышленности.

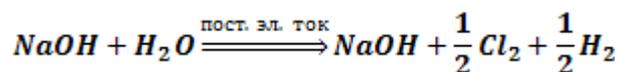
Электролитический водород отличается высокой чистотой, поэтому его применяют в области техники электронных компонентов. Водородно-кислородное пламя позволяет резать и сваривать тугоплавкие металлы. Водород используют и для гидрогенизации

жиров, твёрдых и жидких топлив, очистки нефтепродуктов, в антикоррозионной технике в качестве компонента т.н. защитных атмосфер.

В промышленности получение хлора и щёлочи электрохимическим методом осуществляют двумя способами (в зависимости от типа применяемого катода):

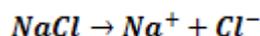
- 1) диафрагменным (с применением твёрдого стального катода);
- 2) ртутным (с использованием жидкой ртути в качестве катода).

Исходными веществами служат хлорид натрия и вода. Независимо от способа производства суммарную реакцию можно выразить уравнением:

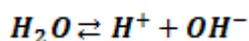


Анодная реакция в обоих способах одинаковая, на аноде образуется газообразный хлор. Катодная реакция разная в зависимости от типа электрода. В диафрагменном электролизёре на твёрдом катоде выделяется водород, в катодном пространстве образуется щёлочь. В ртутном электролизёре катодная реакция состоит в выделении натрия, который образует с ртутью сплав – амальгаму натрия. Амальгама из электролизёра поступает в разлагатель, где, взаимодействуя с водой, разлагается, образуя раствор щёлочи и газообразный водород.

**Электролиз на твёрдом стальном катоде.** В водном растворе поваренная соль (сильный электролит) полностью диссоциирует на ионы:



Вода является очень слабым электролитом:



При пропускании тока через электролит положительно заряженные ионы движутся к аноду, а отрицательно заряженные – к катоду. На электродах происходит разряд ионов. Различные катионы или анионы неодинаково воспринимают или отдают электроны. Чтобы на электроде мог произойти разряд иона, между электродами должна возникнуть определённая *разность потенциалов*. Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется *потенциалом разложения*. Минимальный теоретически необходимый потенциал существенно меняется с изменением концентрации ионов в растворе.

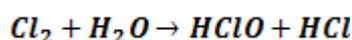
В действительности потенциал электрода, необходимый для разряда иона, значительно больше теоретического потенциала. Величина фактического потенциала электрода зависит от материала электрода, плотности тока и температуры. Разность между теоретическим электродным потенциалом и действительным потенциалом называется *перенапряжением*. Перенапряжение зависит от материала электрода, температуры, плотности тока. С повышением температуры перенапряжение уменьшается, а с увеличением плотности тока – возрастает. Изменяя перенапряжение, можно направить процесс электролиза в нужную сторону и получить нужные продукты.

Какие из одноимённых ионов будут в первую очередь разряжаться на электродах, зависит от потенциала разряда и от плотности тока. При электролизе вначале будут разряжаться те ионы, потенциал разряда которых имеет наименьшую абсолютную величину. На

графитовом аноде происходит разряд ионов хлора с выделением газообразного хлора. На стальном катоде разряжаются ионы водорода с образованием газообразного водорода. Разряд ионов натрия из водных растворов на твёрдом катоде невозможен вследствие более высокого потенциала их разряда по сравнению с водородом.

Катод - сталь	Анод - графит
$H^+ + 1e^- \rightarrow H$	$Cl^- - 1e^- \rightarrow Cl$
$2H \rightarrow H_2$	$2Cl \rightarrow Cl_2$
Катодное пространство	
$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$	

Кроме того, в объёме анодного пространства в результате гидролиза хлора идут побочные реакции с образованием хлорноватистой и хлороводородной кислот: например:



Побочные реакции снижают выход по току основных продуктов и повышают расходные коэффициенты по энергии. Чтобы уменьшить протекание побочных реакций и исключить взаимодействие продуктов электролиза, следует создать условия, препятствующие смешению катодных и анодных продуктов. Для этого катодное и анодное пространство разделяют пористой перегородкой - диафрагмой. Через диафрагму фильтруется раствор электролита навстречу движению ионов, обуславливающих электропроводность раствора.

Схема электролизёра с твёрдым катодом (диафрагменный электролизёр) представлена на рис. 6.28.

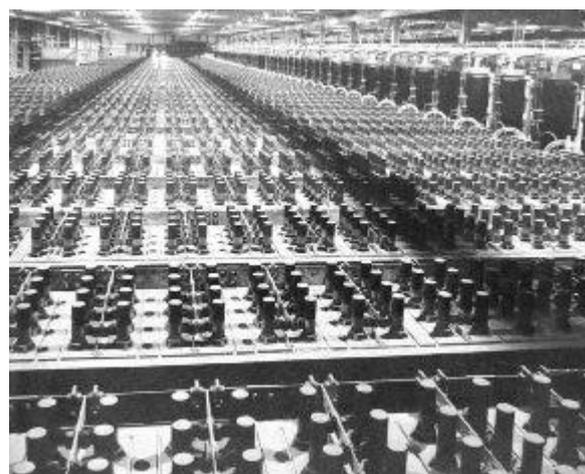
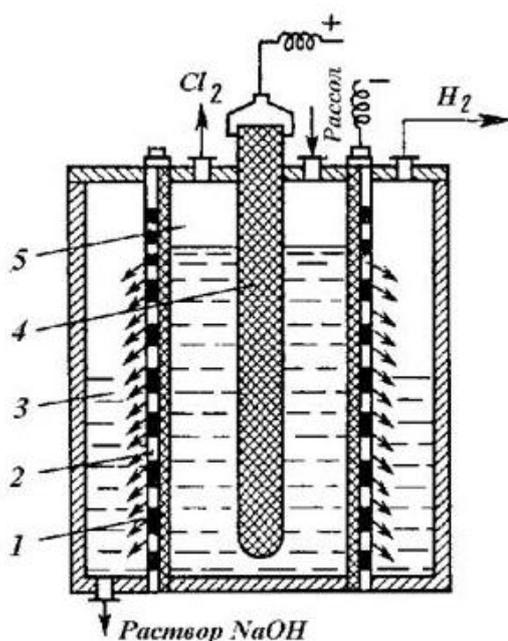


Рис. 6.28. Электролизёр с фильтрующей диафрагмой: 1 – пористая диафрагма; 2 – перфорированный стальной катод; 3 – катодное пространство; 4 – графитовый анод; 5 – анодное пространство.

Электролизёр представляет собой электролитическую ванну. Корпус ванны разделён на катодное 3 и анодное 5 пространства пористой диафрагмой 1. Диафрагма плотно прилегает к перфорированному стальному катоду 2. В анодном пространстве расположены графитовые аноды 4.

Очищенный раствор NaCl (рассол) концентрацией 305-310 г/л подают в анодное пространство. Вследствие гидростатического давления он фильтруется через диафрагму и катод в катодное пространство. Из катодного пространства непрерывно отводят водород и раствор гидроксида натрия, а из анодного – газообразный хлор.

Образовавшийся хлор-газ содержит 95-96% Cl<sub>2</sub>. Его охлаждают до 20°C (при этом конденсируется влага) и осушают концентрированной серной кислотой. Катодный продукт – раствор гидроксида натрия – содержит 120-140 г/л NaOH и 170-180 г/л неразложившегося NaCl. Раствор выпаривают, при этом NaCl выпадает в осадок, т.к. его растворимость резко снижается с увеличением концентрации NaOH. После выпарки и плавки получают безводный гидроксид натрия (едкий натр).

Газообразные продукты – хлор и водород при любом способе производства отличаются высокой чистотой. При электролизе с ртутным катодом и третий продукт – раствор гидроксида натрия имеет высокую концентрацию NaOH и является химически чистым. Щёлочь, полученная диафрагменным методом, содержит примеси NaCl.

**Электролиз с ртутным катодом.** В электролизёрах с ртутным катодом на аноде также как и в первом случае разряжаются ионы хлора. На ртутном катоде разряжаются только ионы натрия Na<sup>+</sup>. Выделившийся металлический натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму NaHg<sub>n</sub>. Амальгаму натрия затем разлагают водой, при этом выделяются гидроксид натрия, водород и ртуть. Ртуть вновь поступает на электролиз.

Катод – жидкая ртуть	Анод - графит
$Na^+ + nHg + \bar{e} \rightarrow NaHg_n$	$Cl^- - 1\bar{e} \rightarrow Cl$ $2Cl \rightarrow Cl_2$
Разлагатель	
$2NaHg_n + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + 2nHg$	

Схема электролизёра с ртутным катодом представлена на рис. 6.29.

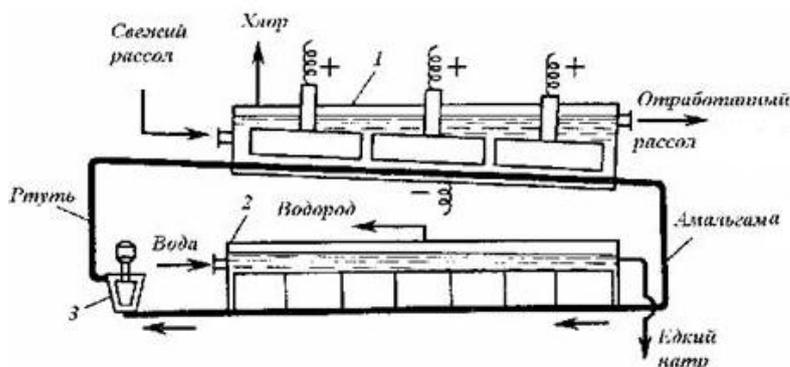


Рис. 6.29. Схема электролизёра с жидким ртутным катодом: 1 – электролизёр; 2 – разлагатель; 3 – насос.

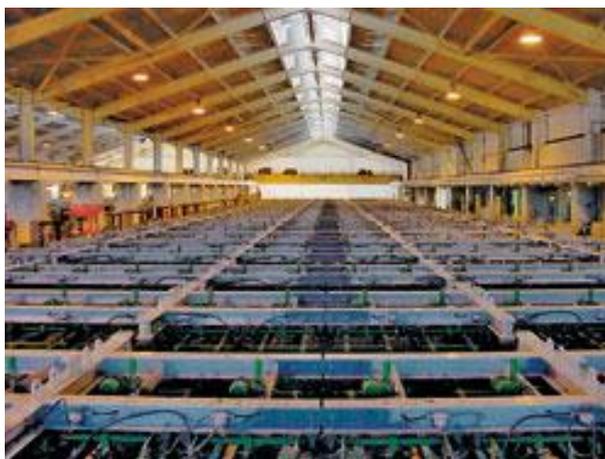


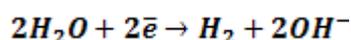
Рис. 6.30. Ртутные электролизёры.

Самым распространённым является горизонтальный электролизёр с ртутным катодом. Он представляет собой стальной аппарат прямоугольного сечения, герметично закрытый крышкой. В крышке расположены отверстия, в которых укреплены графитовые аноды. Дно ванны имеет небольшой уклон, по нему непрерывно движется тонкий слой ртути. Таким образом, дно ванны является катодом.

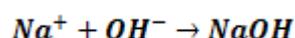
С передней стороны в электролизёр подают свежий рассол, содержащий 310 г/л NaCl. В процессе электролиза часть поваренной соли разлагается с образованием хлора и амальгамы натрия. Хлор отводят через крышку ванны, а амальгаму натрия разлагают чистой горячей водой в разлагателе. Образующийся водород поступает в коллектор водорода, а раствор, содержащий 50% NaOH, выводится как готовый продукт. Отработанный рассол донасыщают хлоридом натрия и возвращают в электролизёр.

Электролиз с ртутным катодом позволяет получать очень чистую щёлочь. Однако, использование ртути чрезвычайно вредно для людей и окружающей среды. Поэтому для получения химически чистых растворов гидроксида натрия стали применять электролиз раствора NaCl с ионообменной мембраной.

**Мембранный метод.** Особенностью этого метода является наличие нефилтрующей полимерной мембраны, которая разделяет анодное и катодное пространство в электролизёре (рис. 6.31.). Мембрана выполняет роль фильтра для селективного переноса ионов натрия из анодного пространства в катодное. Насыщенный рассол подают в анодную камеру. Ионообменная мембрана предотвращает попадание хлорид-ионов в катодную камеру и препятствует переносу гидроксид-ионов в анодную камеру. Хлор выделяется на аноде и выводится из анодной камеры с обеднённым рассолом. Ионы натрия и частично вода проходят через мембрану в катодную камеру. Сюда же подают воду в количестве, необходимом для образования щёлочи заданной концентрации. В катодном пространстве происходит восстановление воды с выделением водорода и образованием гидроксид-ионов:



Перенесённые из анодного пространства через мембрану катионы натрия образуют с гидроксид-ионами щёлочь:



Полученная щёлочь выводится из катодной камеры.

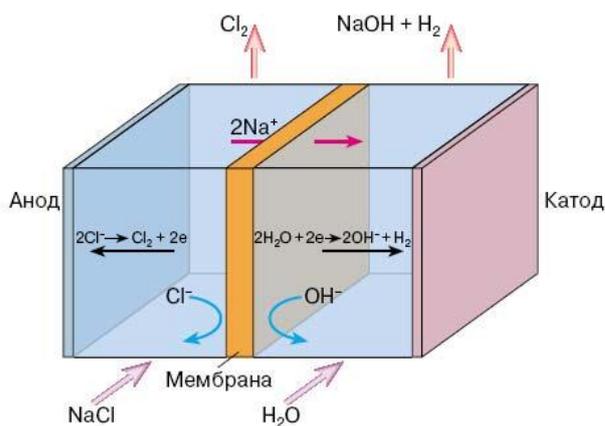


Рис. 6.31. Схема мембранного электролизёра.

Рис.6.32. Общий вид цеха с мембранными электролизёрами.

Мембранный способ имеет значительные преимущества перед диафрагменным, поскольку позволяет получать щёлочь высокой чистоты. По сравнению же с ртутным методом мембранный метод более сложен по аппаратурному оформлению и эксплуатации, но значительно безопаснее. В мембранном процессе не используют ртуть, что исключает загрязнение окружающей среды.

**Переработка щёлока в гидроксид натрия.** Электролитический щёлок, получаемый электролизом с ртутным катодом и мембранным методом, не содержит хлорида натрия. Для получения из него гидроксида натрия щелок упаривают до заданной концентрации и затем обезвоживают.

Щёлок, получаемый электролизом с железным катодом, содержит 170—200 г/л хлорида натрия. Процесс переработки этого щелока заключается в выделении из него хлорида натрия, возвращаемого в технологический процесс, упаривании раствора и обезвоживании полученного плава едкого натра для получения твердого продукта. Выделение хлорида натрия из щелока основано на его изотермической кристаллизации. Растворимость хлорида натрия в водных растворах гидроксида натрия понижается с увеличением концентрации последнего. Поэтому при упаривании щелока из него выпадает растворенный в нем хлорид натрия. Упаривание до концентрации выше 50% масс. практически нецелесообразно, так как за этим пределом растворимость хлорида натрия почти не изменяется. Выделившийся хлорид натрия после охлаждения раствора отделяют на фильтре, промывают и вновь используют для электролиза (обратная соль).

Для получения твёрдой щёлочи очищенный от хлорида натрия и упаренный щёлок обезвоживают (плавят) в котлах, обогреваемых топочными газами, или в вакуум-выпарных установках непрерывного действия, обогреваемых высококипящим органическим теплоносителем.

Технический гидроксид натрия (едкий натр) выпускают в твердом виде (плавленый и в виде чешуек) с содержанием NaOH не менее 95%, и в виде водного раствора.

**Технологическая схема производства.** Технологическая схема (рис. 6.33.) включает процессы получения рассола, его очистку от примесей, сам процесс электролиза (основная стадия), выпарку раствора каустической соды, и первичную переработку хлора и водорода – охлаждение, осушку и компримирование.

Твёрдая поваренная соль хранится на складе соли. Её растворяют и полученный рассол передают в цех очистки. Концентрация рассола обычно 310 г/л NaCl. Этот рассол предварительно очищают от химических примесей – ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  - путём перевода их в нерастворимые соединения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

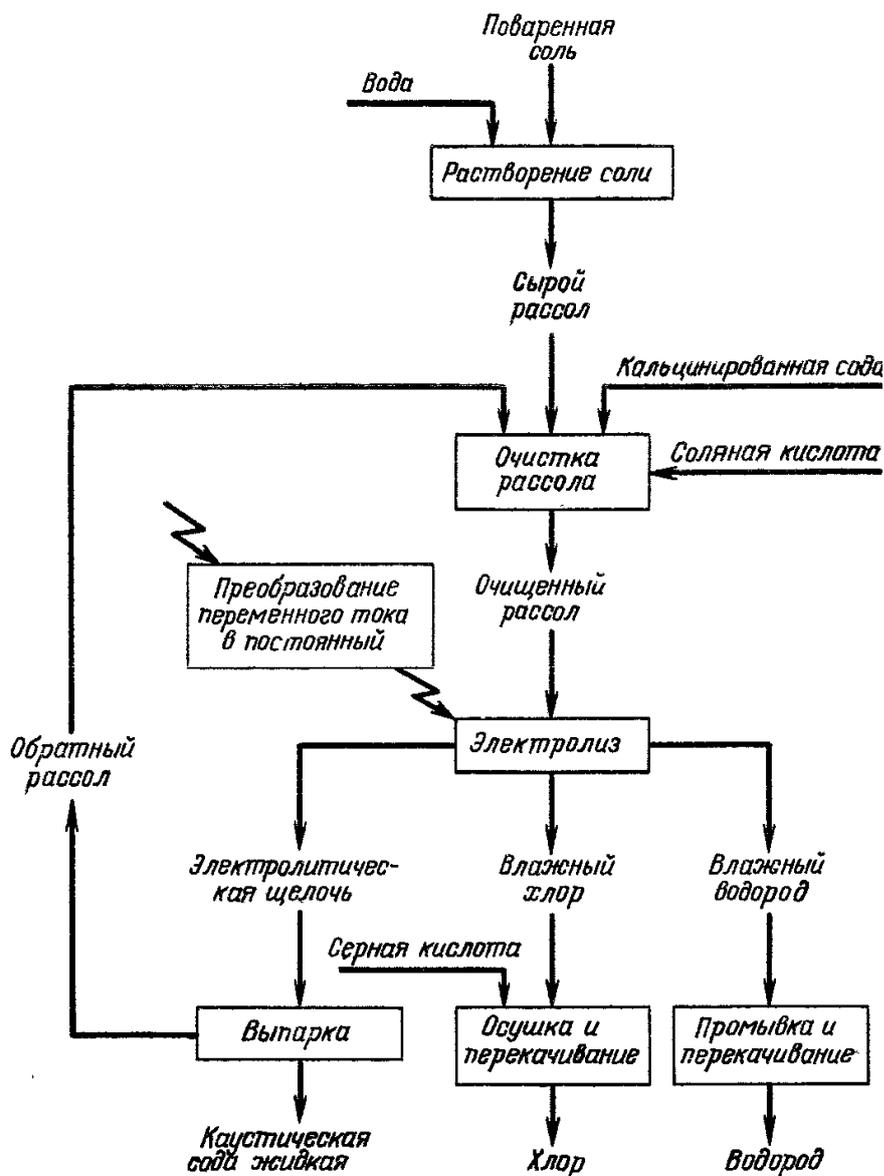


Рис. 6.33. Принципиальная схема производства хлора, каустической соды и водорода

Основной процесс получения хлора, каустической соды и водорода осуществляется в цехе электролиза. Постоянный ток подводится к электролизёрам с преобразовательной подстанцией, находящейся рядом с цехом.

Влажный хлор из электролизёров поступает в отделение осушки серной кислотой, а затем компрессорами перекачивается на склад или потребителям. Водород охлаждают водой и передают потребителям.

Электролитическую щёлочь из цеха электролиза перекачивают в цех выпарки и в виде 42-50%-ного раствора передают на склад или в отделение плавки.

На процесс электролиза существенное влияние оказывает температура. Обычно электролизёры работают при температуре 95°C. При такой температуре давление насыщенных водяных паров возрастает, поэтому с газами уносится (испаряется) большое количество влаги. Кроме того, часть воды расходуется в процессе электролиза. В связи с этим при увеличении температуры повышается концентрация гидроксида натрия в электролитической щёлочи.

### 6.3.3. Гальванотехника

Электрохимические технологии, связанные с нанесением покрытий, называют *гальванотехникой*. Гальванотехнические работы осуществляют в гальванических цехах.

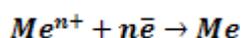
Наибольшее распространение в технике получили операции цинкования, меднения, никелирования и хромирования. Специализированные предприятия используют осаждение других металлов – серебрение, золочение, платинирование и др. Эти операции осуществляют в гальванических ваннах.

Покрытия классифицируют по назначению:

1. защитные покрытия, которые предназначены для повышения коррозионной устойчивости металлических (стальных) изделий (например, цинковые покрытия);
2. защитно-декоративные покрытия обеспечивают и защиту от атмосферной коррозии, и одновременно придают изделию декоративный вид (например, никелевые и хромовые покрытия);
3. покрытия с оптическими свойствами могут быть светоотражающими (серебряные зеркала) или поглощающими (чёрный хром);
4. электропроводящие покрытия используют для обеспечения надёжности электрических контактов; для этих целей используют никелевые покрытия, а также покрытия из серебра, золота и других благородных металлов;
5. неметаллические покрытия (фосфатные, оксидные и др.).

Гальваническое покрытие представляет собой металлическую плёнку, которая наносится на поверхность металлических и других изделий

В основе технологии нанесения покрытий лежит электрохимическая реакция, протекающая на катоде:



Выделяющийся металл формируется в виде тонкого слоя (покрытия) на поверхности детали (рис. 6.34.).

Сущность гальванического процесса заключается в том, что обрабатываемое изделие присоединяют в качестве катода к отрицательному полюсу источника постоянного тока и погружают в ванну с электролитом. Анодом, присоединяемым к положительному полюсу, служат пластины из металла, которым необходимо покрыть изделие. При прохождении постоянного тока через электролит на катоде разряжаются положительно заряженные ионы и выделяется металл. Металл анода растворяется и переходит в раствор в виде ионов металла вместо выделившихся на катоде.

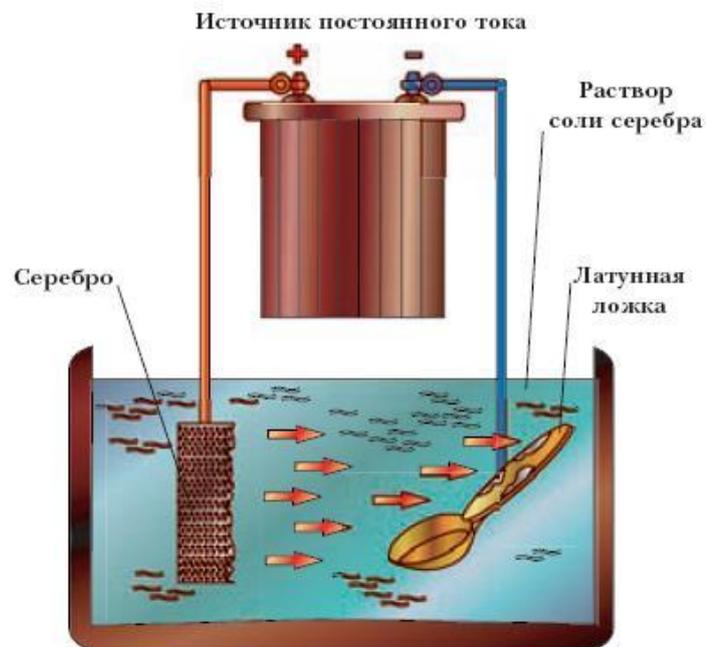


Рис. 6.34. Схема ванны для нанесения гальванического покрытия



Рис. 6.35. Общий вид гальванического цеха.

Существует две области гальванотехники – гальваностегия и гальванопластика.

К **гальваностегии** относятся процессы осаждения *тонкого слоя* металла на заготовку.

**Гальванопластика** основана на электролизе водных растворов солей металлов, которые в процессе электролиза выделяют металл, осаждающийся *толстым слоем* на поверхности деталей. Гальванопластику используют для получения точных металлических копий изделий.

#### 6.3.4. Вопросы для самоконтроля по теме «Технология электрохимических производств»

- Какие процессы относятся к электрохимическим процессам?
- Как классифицируют электрохимические процессы?
- Законы электролиза.
- Напишите реакции, лежащие в основе получения хлора, гидроксида натрия и водорода электрохимическим методом на твёрдом железном катоде, жидком катоде и в мембранных электролизёрах.
- Перечислите области применения хлора, водорода и каустической соды.
- Назовите основные типы электролизёров, нарисуйте их схемы и объясните принцип работы.
- Назовите основные стадии технологического процесса получения хлора, каустической соды и водорода электрохимическим методом.
- Дайте определение гальванотехники.
- Области применения гальванотехнических процессов.
- На каких процессах основано нанесение гальванических покрытий?
- Нарисуйте схему ванны для нанесения гальванического покрытия.

## 7. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### 7.1. ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

#### 7.1.1. Общая характеристика производства и применения бензойной кислоты.

Основными промышленными способами производства бензойной кислоты являются:

- жидкофазное каталитическое окисление толуола кислородосодержащим газом;
- синтез бензойной кислоты на основе галоидопроизводных толуола;
- декарбоксилирование фталевого ангидрида.

Из описанных в литературе за последнее десятилетие различных способов получения бензойной кислоты, не нашедших до настоящего времени промышленного развития, следует отметить: жидкофазное каталитическое окисление толуола кислородосодержащим газом в среде монокарбоновой алифатической кислоты с выходом бензойной кислоты 70 – 90 %; жидкофазное каталитическое окисление кумола кислородом в пропионовой кислоте с выходом бензойной кислоты 80 – 90 %; синтез бензойной кислоты из хлорбензола, окиси углерода и воды под давлением 500-700 атм с выходом бензойной кислоты 80%; окисление толуола соединениями серы с выходом бензойной кислоты 60-90%.

Кроме того известен ряд старых способов получения бензойной кислоты, малоперспективных для создания крупнотоннажных производств, например, омыление бензонитрила, карбоксилирование и карбонилирование бензола, каталитическое окисление толуола воздухом в паровой среде, жидкофазное окисление толуола различными химическими окислителями: азотной кислотой, соединениями хрома, марганцовокислым калием, двуокисью марганца и гипохлоридом натрия.

Первые публикации по разработке промышленного способа получения бензойной кислоты жидкофазным окислением толуола кислородосодержащим газом относятся к началу 40-х годов. В годы второй мировой войны процесс был осуществлен в Германии в промышленном масштабе. В настоящее время это самый распространённый и экономичный способ крупнотоннажного производства бензойной кислоты. Различные варианты технологических схем для синтеза бензойной кислоты окислением толуола кислородом воздуха разработаны и введены в эксплуатацию фирмами США, Японии, России.

Получение бензойной кислоты жидкофазным окислением толуола описывается следующим уравнением:



Реакция толуола протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением и представляет собой сложную совокупность последовательных и параллельных элементарных стадий. Активными центрами элементарных реакций являются свободные радикалы различного строения и различной реакционной способности, причем качественный и количественный составы этих лабильных частиц непрерывно изменяются

по мере развития процесса окисления вследствие присутствия в зоне реакции продуктов химического превращения, которые участвуют в сложном механизме окисления толуола.

В составе оксидата различными исследователями, в зависимости от условий проведения процесса, идентифицировано свыше 30 компонентов, основными из которых, помимо бензойной кислоты и непрореагировавшего толуола, являются бензилбензоат, бензальдегид, бензиловый спирт, бензилацетат и дифенил.

В ряде патентов окисление толуола предложено проводить в присутствии промотирующих и иницирующих добавок. В качестве промоторов катализатора окисления толуола запатентованы органические и неорганические бромиды.

### *Области применения бензойной кислоты*

1. Получение солей-катализаторов окисления, поликонденсации, сополимеризации, переэтерификации
2. Фармацевтические средства
3. Капролактамы
4. Бензол хлорид
5. Перефторат калия
6. Красители
7. Перекись бензоила
8. Косметические препараты
9. Салициловая кислота
10. Аналитическая химия
11. Коррозийная защита металлов
  - Антикоррозионные композиции
  - Ингибиторы коррозии
  - Щелочестойкие полиэфирные покрытия
12. Сельское хозяйство и пищевая промышленность
  - Химические средства защиты растений
  - Гигиенические препараты для животных
  - Консервант пищевых продуктов
  - Бактерицидные упаковочные материалы
  - Консервант растительного сырья и кормов животного происхождения
13. Лакокрасочная промышленность
  - Составляющие универсальной колеровочной пасты
  - Для замедления загустевания красок
1. Полимерная и резиновая промышленность
  - Эластичные полимеры
  - Производство модифицированных алкидных смол
  - Стабилизатор галогеносодержащих смол
  - Изоляционные лаки
  - Матирование поверхности полиэтилен
  - Отвердитель эпоксидных смол
  - Синтетический клей
  - Вулканиза
  - Ингредиент резиновых смесей

- Загуститель ненасыщенных полиэфирных смол
- Регулятор молекулярного веса полиамидов
- Терефталатного волокна
- Замедлитель подвулканизации
- Нуклирующее вещество при производстве пенопластов
- ция галогеносодержащих эластомеров
- Пластификаторы синтетических смол и резин

#### 14. Производство горюче-смазочных материалов

- Термостатильные смазки
- Пластичные смазки
- Антиобледенители и антифризы
- Стабилизаторы смазочных масел
- Антидетонационная присадка к моторному топливу
- Эмульгатор для эмульсионных смазочных масел
- Стабилизатор твердых ракетных топлив

#### 15. Целлюлозо-бумажная и текстильная промышленность

- Копировальные бумаги
- Получение целлюлозы из лигноцеллюлозных материалов
- Водоотталкивающая отделка текстильных материалов
- Пластификаторы бумаг и эфиров целлюлозы
- Очистка оксиэтиловых эфиров целлюлозы от щелочи
- Гомогенизирующее вещество в моющих композициях

#### *Свойства бензойной кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)*

Бензойная кислота представляет собой белые блестящие моноклинные листочки или иглы, бензоат натрия – белый кристаллический порошок. В 100 мл воды при температуре 23 °С растворяется 63 г бензоата натрия, а бензойной кислоты всего лишь 0,34 г. Бензойная кислота лучше растворяется в жирных маслах: в 100 г жирных масел растворяется 1-2 г бензойной кислоты.

Бензойная кислота и, в меньшей мере, ее соли обладают фунгистическими и фунгистатическими свойствами, они активны по отношению к ряду микроорганизмов. Бензойная кислота подавляет жизнедеятельность дрожжей, менее интенсивно действуют на бактерии масляно-кислого брожения и почти совсем не влияет на развитие молочнокислого брожения, мало – на бактерии уксуснокислого брожения и почти совсем не влияет на развитие молочнокислых бактерий и плесеней.

Бензойная кислота и ее соли подавляют в микробных клетках активность ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции, а также ферментов, расщепляющих жиры и крахмал. Эти консерванты подавляют рост дрожжей и бактерий масляно-кислого брожения. На бактерии уксуснокислого брожения их влияние несколько ниже и совсем незначительно – на молочнокислую флору и плесень. Наиболее эффективно их действие в кислой среде – при pH не выше 5.

Бактерицидное и бактериостатическое действие бензойной кислоты и ее солей в значительной степени зависит от рН среды, например, снижение рН с 7,0 до 2,3 может вызвать 200 – кратное увеличение бактерицидного и антисептического действия. Консервирующее действие бензойной кислоты отчетливо проявляется в кислой среде – при рН= 2,5 – 3,5. В этих условиях концентрация бензойной кислоты 0,05% достаточна для подавления микрофлоры, вызывающей порчу продуктов.

Благодаря своему антисептическому и консервирующему действию, а также вследствие относительной нетоксичности бензойная кислота и ее соли широко применяются в качестве фармацевтических препаратов и пищевых консервантов.

Бензойная кислота раздражающе действует на кожу и слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание паров сильно нагретой бензойной кислоты вызывает судорожный кашель, насморк, иногда тошноту и рвоту.

Бензойная кислота широко применяется в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ, алкидных смол, бензохлорида, перекиси бензила, ангидрида бензойной кислоты, изоляционных лаков, салициловой кислоты, пластификаторов для резин и синтетических смол.

На протяжении многих лет бензойная кислота, а также бензоаты натрия и аммония являются одними из наиболее распространенных химических консервантов пищевых продуктов.

Резкое увеличение мирового производства бензойной кислоты отмечается в последние десятилетия в связи с разработкой и промышленной реализацией новых процессов производства фенола, капролактама и терефталевой кислоты.

Весьма перспективным является применение бензойной кислоты и ее солей для консервирования ценных сельскохозяйственных кормов. В результате сравнительных испытаний различных консервантов было установлено, что бензойная кислота пригодна для консервирования любых видов растительного сырья и ряда кормов животного происхождения. При консервировании зеленых растений бензойной кислотой потери питательных веществ по сравнению с обычным силосованием сокращается в 2 – 3 раза, резко повышается качество корма и снижается его себестоимость.

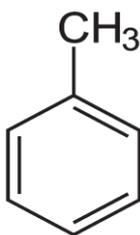
Для человека допустимое суточное поступление бензойной кислоты и ее солей составляет 5 мг на 1 кг веса тела. Бензойная кислота содержится во многих ягодах в количестве до 0,05%; особенно много ее содержится в клюкве и бруснике (0,5-2 г на 1 кг массы), что позволяет долго их хранить.

Основные характеристики бензойной кислоты:

- острая и субхроническая токсичность;
- обладает бактерицидным действием;
- предотвращает загустение густотертых красок;
- трудно растворяется в воде в отличие от бензоата натрия;
- относительно хорошо растворяется в маслах.

### **7.1.2. Требования к качеству сырья и продукта в производстве бензойной кислоты**

*Толуол* – сырье для производства бензойной кислоты



Толуол (метилбензол) — бесцветная подвижная летучая жидкость с резким характерным запахом, относится к классу аренов. Молекулярная формула C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Плотность 0,867 кг/м<sup>3</sup>. Температура кипения 110,6 °С. В неограниченных количествах смешивается с углеводородами; многими спиртами; эфирами.

#### Требования к качеству толуола:

- |   |                |
|---|----------------|
| • Массовая доля ксилолов, %               | не более 0,009 |
| • Массовая доля бензола, (%)              | не более 0,1   |
| • Плотность при T=15°C, г/см <sup>3</sup> | 0,869-0,873    |

Толуол является токсичным продуктом. Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы (заторможенность, нарушения в работе вестибулярного аппарата), в том числе необратимое. Поэтому работать с толуолом и растворителями, в состав которых он входит, необходимо в прочных резиновых перчатках в хорошо проветриваемом помещении или под тягой.

Пожароопасная, легковоспламеняющаяся жидкость. Концентрационные пределы взрываемости паровоздушной смеси 1,3 — 6,7 %. Обладает слабым наркотическим действием.

**Бензойная кислота** - готовый продукт представляет собой белые твердые кристаллы с характерным запахом, относится к классу карбоновых кислот. Слабая кислота. Сама кислота и ее соли обладают высокой бактерицидной активностью. Молекулярная формула C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Плотность 1,32 г/см<sup>3</sup>. Температура кипения 249,2°C. Плохо растворима в воде, хорошо — в этаноле и диэтиловом эфире

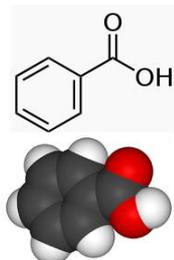


Рис.7.1. Структурная формула и пространственная модель бензойной кислоты

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)  
 T<sub>субл</sub>=100°C  
 T<sub>пл</sub>= 121,6°C  
 T<sub>всп</sub>=121°C  
 T<sub>кип</sub>=249,2°C  
 M=122,12

#### Требования к качеству бензойной кислоты:

- |                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| • бензойная кислота (% мас.)       | не менее 99,8  |
| • массовая доля золы (%)           | не более 0,008 |
| • массовая доля воды (%)           | не более 0,1   |
| • массовая доля дифенила (%)       | не более 0,05  |
| • массовая доля бензилбензоата (%) | не более 0,05  |
| • температура плавления            | 121,6 °С       |

Бензойная кислота способна самовоспламеняться от электрических искр зарядов статического электричества. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 0,15 -0,25

объемных %. Температура воспламенения 121-131 °С. Раздражает кожу. Вдыхание аэрозоля вызывает судорожный кашель, насморк, иногда тошноту и рвоту

### *Промежуточный продукт*

Промежуточным продуктом в производстве бензойной кислоты является *оксидат*, который образуется на стадии синтеза. Оксидат представляет собой жидкость, в которой содержится до 88% бензойной кислоты, непрореагировавшее сырье и побочные продукты реакции.

### **Требования к качеству оксидата**

- массовая доля бензойной кислоты, (%) 88-95
- массовая доля толуола, (%) не более 10,0
- массовая доля бензальдегида, (%) не более 2,5
- массовая доля бензилбензоата, (%) не более 2,5
- массовая доля дифенила (%) не более 1,5
- массовая доля кобальта (%) не более 0,1
- массовая доля марганца (%) не более 0,1
- массовая доля бромидов (%) не более 0,03

*Катализатор* - в качестве катализатора в процессе окисления толуола применяется *водный раствор органических солей марганца и кобальта, промотированных бромидами*. В качестве промотора могут быть использованы соли натрия.

В таблице 7.1. приведен примерный состав приготовленного и регенерированного катализатора.

**Таблица 7.1. Состав катализатора производства бензойной кислоты**

<b>Показатель качества</b>	<b>Катализатор регенерированный</b>	<b>Катализатор приготовленный</b>
Массовая доля кобальта (%), не более кобальта	0,025	0,03
Массовая доля марганца (%), не более	0,25	0,4
Массовая доля бромидов (%), не более	-	0,02

### 7.1.3. Блок схема производства бензойной кислоты



Рис.7.2 Блок схема производства бензойной кислоты

Реакция окисления толуола кислородом воздуха протекает селективно и интенсивно при температуре 185 оС и давлении 0,7 МПа

В результате химической реакции, протекающей при производстве бензойной кислоты, в верхней части колонны собирается «отходящий реакционный газ» (ОРГ), содержащий: пары толуола, воды, бензойной кислоты, СО (угарный газ), СО<sub>2</sub> (углекислый газ), N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (остаточный кислород – до 5 % объемных), пары муравьиной и уксусной кислот. ОРГ отводится через верх реактора на I ступень конденсации и охлаждения.

Оксидат (окисленная реакционная смесь) - целевой продукт содержащий до 88% бензойной кислоты, не более 10% толуола и др. примеси, поступает на вакуумную ректификацию.

Схема двухступенчатой вакуумной ректификации оксидата состоит из двух тарельчатых ректификационных колонн. Первая ступень предназначена для отгонки легких примесей (воды, толуола, дифенила и др.), а на второй ступени происходит отделение бензойной кислоты от тяжелых примесей: бензилбензоата, смоляных примесей и катализаторного шлама.

Плав бензойной кислоты подается в ванну барабанного кристаллизатора для получения готового твердого продукта. Катализаторный шлам направляется на отделение регенерации катализатора

#### 7.1.4. Физико – химические основы получения бензойной кислоты

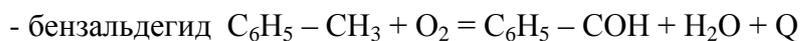
В основе получения бензойной кислоты лежит процесс жидкофазного окисления толуола.

Реакция окисления толуола до бензойной кислоты является экзотермической реакцией:



Реакция начинает протекать интенсивно и селективно при температуре 165 – 190 °С, поэтому для начала реакции, реакционную смесь необходимо нагреть до требуемой температуры. В дальнейшем, учитывая непрерывность процесса окисления толуола, тепло, выделяющееся в результате реакции нужно отводить из зоны реакции, чтобы поддерживать температуру в заданном интервале, так как при повышении температуры увеличивается выход побочных продуктов, которые также образуются в результате реакции окисления толуола.

Например:



а также бензилацетат, бензилбензоат, уксусная кислота, муравьиная кислота, окись углерода, вода и т.д.

Процесс каталитического окисления толуола проводят кислородом воздуха под давлением до 10 атм. в реакторе, представляющем собой барботажный аппарат колонного типа, снабженный системой охлаждения. Тепло реакции отводится за счет испарения конденсата в системе охлаждения.

Воздух, необходимый для окисления, подается через подогреватель в нижнюю часть реактора и барботирует через реакционную смесь.

Реакционные газы, насыщенные парами толуола, воды и органических кислот поднимаются в верхнюю часть реактора, им навстречу подается смесь толуола с раствором катализатора.

В результате противоточного взаимодействия парогазовой и жидкой фаз происходит отмывание бензойной кислотой, уносимой парогазовым потоком. Парогазовая смесь поступает на охлаждение, где конденсируется, затем конденсат направляется на разделение органического и водного слоя.

Оксидат, образовавшийся в результате окисления толуола, поступает в сборники оксидата, откуда направляется на вакуумную ректификацию.

#### *Приготовление катализатора*

Условия приготовления раствора катализатора:

- температура  $T=92-97^\circ\text{C}$ ;
- постоянное перемешивание.

В аппаратах протекает взаимодействие нерастворимых в воде и толуоле солей углекислого марганца с содержащими в воде органическими кислотами. Сюда же добавляются растворимые в воде органические соли - ацетат марганца и кобальта, а также промотор - соли натрия.



где R- часть органической кислоты

Аналогичным образом происходит образование органических солей кобальта из углекислого марганца.

### *Теоретические основы процесса вакуумной ректификации оксидата*

Оксидат после отделения окисления представляет собой сложную смесь 88-95% бензойной кислоты, до 10% толуола, до 0.8% дифенила, до 2% бензилбензоата и др. примеси. Полное разделение смеси на компоненты с целью получения бензойной кислоты достигается в двух ректификационных тарельчатых колоннах непрерывного действия.

Принцип ректификации следующий: кубовая жидкость колонны циркулирует через выносной кипятильник, подогревается до температуры кипения и возвращается в куб колонны в виде паро - жидкостной смеси. Пар поднимается снизу вверх по колонне, проходит слой жидкости на тарелках. При взаимодействии паровой и жидкой фаз и разности температур между ними происходит массо - и теплообмен, в результате которого компоненты перераспределяются между фазами: пар обогащается низко кипящими компонентами, а жидкость высококипящими. Испарение жидкости на тарелках происходит за счет конденсации пара. Такой двусторонний обмен компонентами, повторяемый на каждой тарелке, позволяет получить в конечном итоге пары, представляющие собой почти чистый низкокипящий компонент. Эти пары после конденсации в дефлегматоре дают дистиллят и флегму – жидкость, возвращаемую для орошения колонны и взаимодействия с поднимающимися парами. Для того, чтобы уменьшить тепловую нагрузку кипятильника, сырье дополнительно нагревают в подогревателе до температуры кипения жидкости на питающей тарелке. Так как с повышением температуры увеличивается число побочных реакций полимеризации и поликонденсации, которые приводят к образованию побочных продуктов, загрязняющих целевой продукт, температуру необходимо снижать. Снижения температуры достигают с помощью вакуума, что в свою очередь приводит к снижению затрат на теплоноситель. Процесс ректификации проводится при остаточном давлении 1000 – 1300 кгс/м<sup>2</sup>.

В таблице 7.2. приведены температуры кипения веществ, входящих в состав оксидата, при атмосферном давлении,

**Таблица 7.2. Температура кипения веществ, входящих в состав оксидата**

Вещество	Формула	Температура кипения, °С
Дифенил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	255
Бензилбензоат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	343
Бензойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	249
Бензальдегид	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	179
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	111

### 7.1.5. Принципиальная технологическая схема производства бензойной кислоты.

Видеоматериал по описанию технологической схемы представлен в учебном объекте [«Технологическая схема производства бензойной кислоты»](#)

Реакция окисления толуола кислородом воздуха протекает селективно и интенсивно при температуре 185°C и давлении 0,7 МПа. Эта реакция является экзотермической. Процесс окисления проводится в аппарате колонного типа (1), который снабжен двумя парами выносных теплообменников (2). При пуске установки реакционную смесь подогревают до температуры 150-165°C подачей пара высокого давления в межтрубное пространство выносных теплообменников (2). Первоначальный нагрев сырьевых компонентов необходим для достижения энергии активации реагирующих веществ.

В дальнейшем из-за самопроизвольного выделения тепла в ходе реакции увеличивается температура смеси, что влечет за собой снижение выхода целевого продукта (БК) и увеличение числа побочных продуктов. Для снижения температурного перегрева реакционной смеси в теплообменник (2) подают конденсат, который циркулирует между колонной и теплообменником. Из конденсата образуется пар давлением 0,4 МПа.

В нижней части реактор (1) снабжен барботером, через который компрессором нагнетается кислородо-воздушная смесь (КВС) или сжатый воздух на окисление. В верхнюю часть колонны окисления поступает толуол и жидкий катализатор.

В результате химической реакции образования бензойной кислоты в верхней части колонны собираются «отходящие реакционные газы» (ОРГ), содержащие пары толуола, воды, бензойной кислоты, СО (угарный газ), СО<sub>2</sub> (углекислый газ), N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (остаточный кислород – до 5% об.), пары муравьиной и уксусной кислот. ОРГ отводятся через верх реактора на I ступень конденсации в промыватель (3) и охлаждение в теплообменнике (4). В теплообменнике (4) ОРГ охлаждаются оборотной водой до температуры 40°C. Несконденсировавшиеся отходящие газы направляют в адсорбер (5) для поглощения следов толуола активным углем. Очищенные газы должны содержать более 0,01% (мас.) толуола. В случае неполадок отходящие газы сбрасываются на свечу. Органический и водный слой после I и II ступеней конденсации реакционных газов разделяются в сепараторах.

С нижней части колонны (1) отводится оксидат - целевой продукт (окисленная реакционная смесь), содержащий до 88% бензойной кислоты, не более 10% толуола и др. примеси, поступает на вакуумную ректификацию в колонну (6). Поскольку при повышенных температурах продукты реакции начинают распадаться, то для предотвращения деструктивных процессов снижают давление и одновременно падает температура. Остаточное давление верха колонны 0,052 МПа- 0,065 МПа (40-50 мм рт. ст.) Такое давление способствует увеличению разницы между температурами кипения бензойной кислоты и дифенила, что позволяет сократить содержание примесей дифенила в продукте.

Полное разделение смеси на компоненты с целью получения бензойной кислоты достигается в двух ректификационных тарельчатых колоннах непрерывного действия.

Процесс ректификации проводится при остаточном давлении 1000 – 1300 кгс/м<sup>2</sup>.

Плавление бензойной кислоты подается в ванну барабанного кристаллизатора для образования готового твердого продукта. Катализаторный шлам направляется в отделение регенерации катализатора.

### 7.1.6. Основное оборудование производства бензойной кислоты

Основное оборудование предназначено для осуществления ключевых процессов, таких как синтез, ректификация, кристаллизация. К основному оборудованию в производстве бензойной кислоты можно отнести колонну окисления, ректификационные колонны, кристаллизатор.

Вспомогательное оборудование предназначено для обеспечения бесперебойной подачи сырья и промежуточных продуктов в главные аппараты, а также для поддержания норм технологического режима в основном оборудовании. К вспомогательному оборудованию относятся компрессора, насосы, конденсаторы, теплообменник, гидрозатворы, адсорберы и т.д.

#### Назначение главного и вспомогательного оборудования

##### Колонна окисления

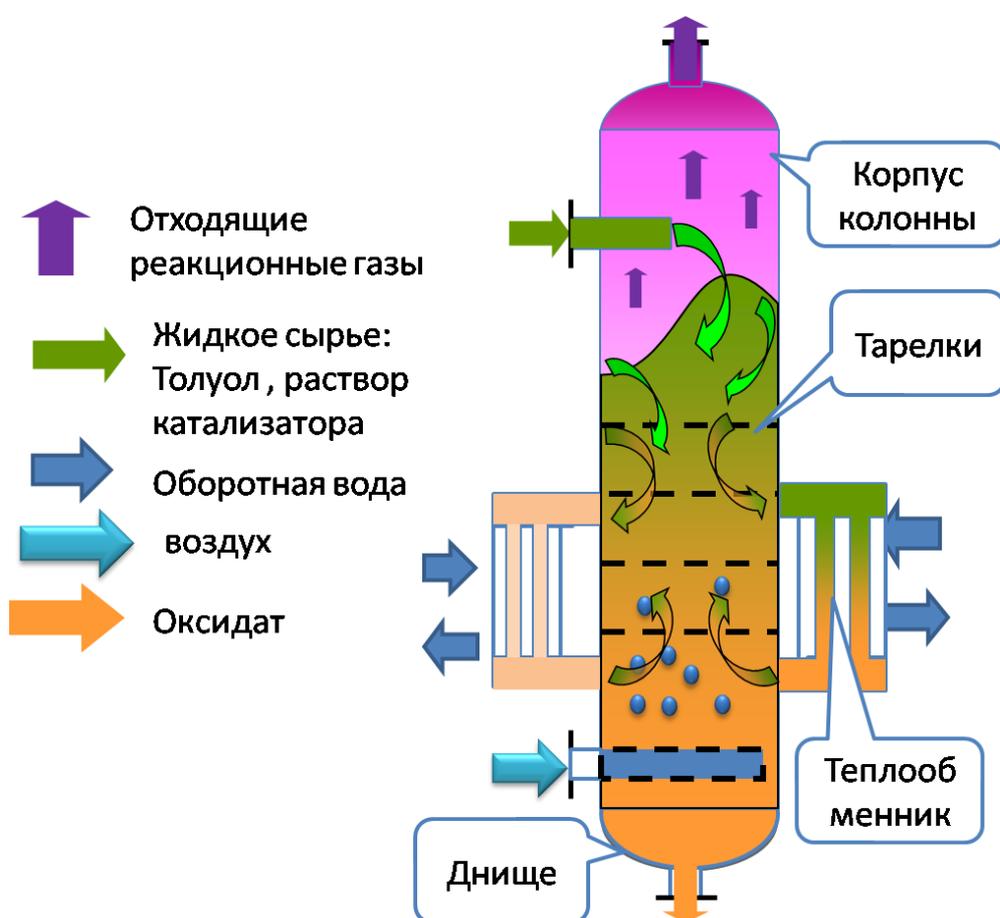


Рис 7.3. Колонна окисления толуола

Колонна окисления (рис.7.3.) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическим дном. По высоте колонны расположены тарелки, которые способствуют более полному протеканию реакции окисления. В нижнюю часть колонны подается воздух. В верхнюю часть поступает жидкое сырье - толуол и раствор катализатора. Колонна заполняется жидким сырьем, через которое барботирует воздух.

По высоте всей колонны происходит процесс окисления толуола кислородом воздуха. Реакция протекает с выделением тепла. Избыточное тепло реакции снимают охлаждением

реакционной смеси в трубном пространстве выносных теплообменников, которые охлаждаются оборотной водой.

Оборотная вода поступает в межтрубное пространство. Охлажденная реакционная смесь из трубного пространства теплообменников возвращается обратно в колонну. Теплообменники способствуют охлаждению и ее перемешиванию всего объема реакционной смеси.

Газообразные побочные продукты реакции и непрореагировавшие компоненты сырья собираются в верхней части колонны и отводятся из выходящего верхнего штуцера в отделение охлаждения и конденсации. Охлажденные сырьевые компоненты вновь поступают на синтез в верхнюю часть колонны.

Промежуточный продукт - оксидат, который должен содержать не менее 80% бензойной кислоты собирается в нижней части колонны. Оксидат через нижний отводящий штуцер направляется на дальнейшие стадии переработки.

### Ректификационная колонна

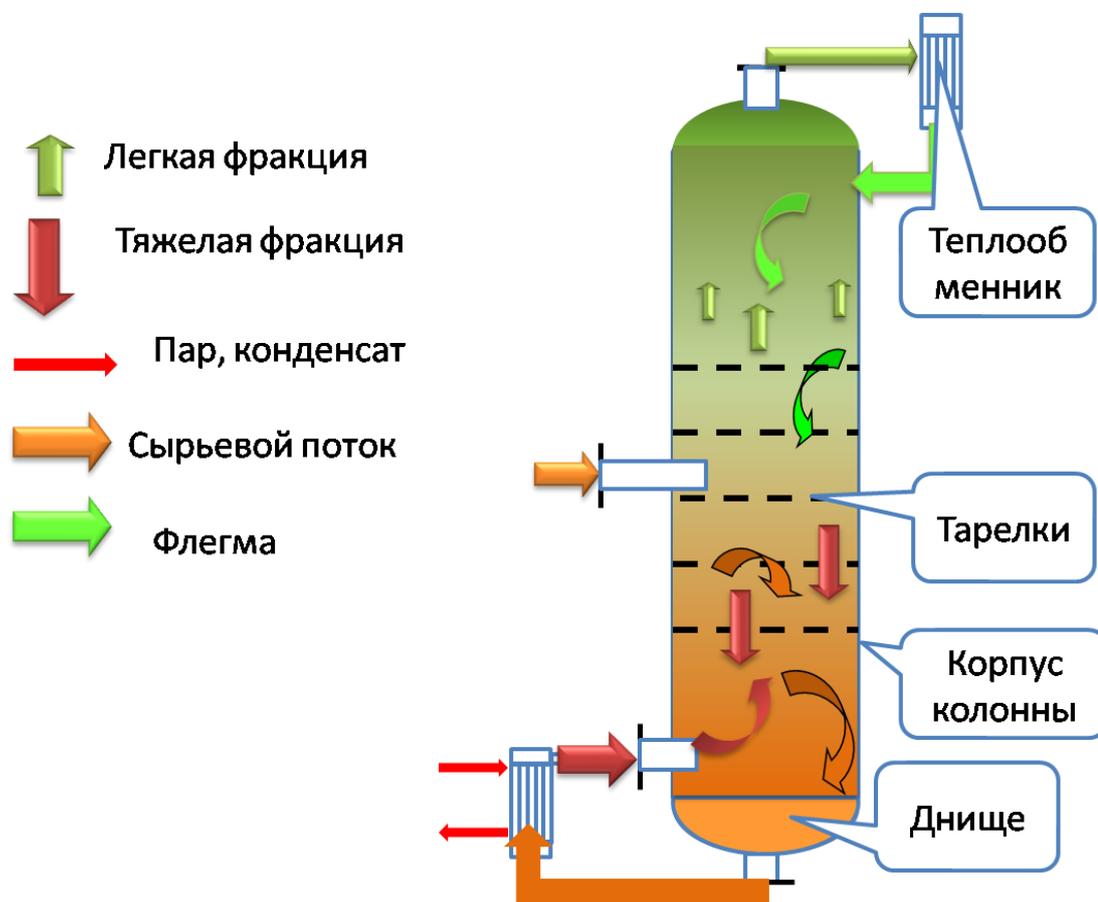


Рис.7.4. Ректификационная колонна

Представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическим днищем. По высоте колонны расположены тарелки, которые способствуют разделению тяжело- и легкокипящих фракций.

В колонну на разделение поступает нагретый оксидат. Поскольку температура кипения легкокипящих фракций (ЛФ) меньше, чем температура кипения тяжелокипящих фракций

(ТФ), то пары ЛФ поднимаются вверх, а ТФ остается в жидком состоянии и стекает в нижнюю (кубовую) часть колонны.

Пары ЛФ отводятся из верхней части колонны и поступают в теплообменник на охлаждение. Часть охлажденной ЛФ в виде флегмы возвращается обратно в верхнюю часть колонны на орошение.

Холодная флегма орошает восходящие пары ТФ и способствует их охлаждению. Смесь жидкой ТФ вместе с орошаемой флегмой собирается кубовой части колонны. Для удаления флегмы из смеси ТФ осуществляют подогрев кубовой части колонны.

Подогрев колонны проводят при помощи выносного теплообменника, в трубное пространство которого поступает кубовый остаток, а в межтрубное подается греющий пар.

### Промыватель

В качестве одного из вспомогательных аппаратов рассмотрим промыватель, который предназначен для охлаждения отходящих реакционных газов и возврата вторичного толуола на синтез.

Промыватель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого расположена насадка. В промывателе на насадке происходит процесс очистки отходящих реакционных газов от бензойной кислоты. В результате противоточного контактирования паро-газовой смеси и жидкостных потоков бензойная кислота собирается в нижней части аппарата и возвращается в колонну окисления, а вода и другие летучие компоненты направляются в верхнюю часть аппарата, из которой и удаляются. Из промывателя несконденсировавшиеся газы направляются на охлаждение, проходя через ряд последовательно расположенных теплообменников.

### Кристаллизатор

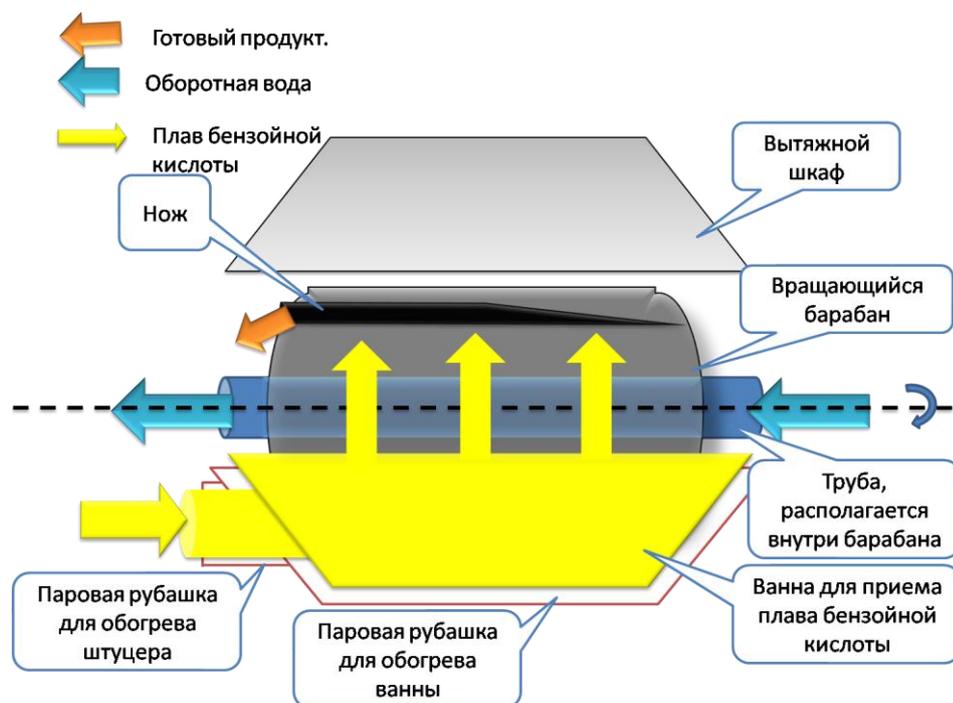


Рис. 7.5. Кристаллизатор

Плав через обогревающий штуцер поступает в ванну барабана. Обогрев штуцеров и ванны необходим для предотвращения преждевременной кристаллизации плава бензойной кислоты.

На 2/3 в ванну с плавом бензойной кислоты погружен барабан. При вращении барабана плав бензойной кислоты тонкой пленкой равномерно распределяется по поверхности всего барабана. Кристаллизация (переход из жидкого состояние в твердое) происходит на поверхности барабана, который охлаждается оборотной водой, подаваемой в трубу, расположенную внутри барабана. При вращении поверхность барабана охлаждается и плав застывает

Для снятия твердого продукта на поверхности барабана укреплен нож. Нож прикреплен с одной стороны барабана. Нож срезает застывший плав бензойной кислоты, образуя пластинки небольшого размера, которые поступают на упаковку. Пары бензойной кислоты удаляются в вытяжную систему.

### **7.1.7. Вопросы для самоконтроля по теме «Производство бензойной кислоты»**

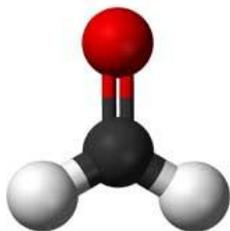
- Напишите формулу бензойной кислоты.
- Что является сырьем для производства бензойной кислоты?
- Назовите не менее 3 областей применения бензойной кислоты.
- Перечислите основные этапы получения бензойной кислоты
- Напишите основную химическую реакцию образования бензойной кислоты.
- Укажите условия протекания химической реакции образования бензойной кислоты. Что ее отличает от остальных побочных реакций?
- Приведите 3 примера побочных веществ, которые могут образоваться при производстве бензойной кислоты.
- Можно ли считать реакцию образования бензойной кислоты каталитической? Почему?
- Какое значение имеют соли кобальта и марганца в образовании бензойной кислоты?
- Можно ли считать реакцию образования бензойной кислоты экзотермической? Почему?
- Какова роль выносных теплообменников колонны окисления толуола?
- Назовите 3 последовательных процесса, которым подвергаются отходящие реакционные газы при окислении толуола?
- Назовите 3 составляющих компонента отходящих реакционных газов.
- Что представляет собой оксидат?
- С какой целью проводят ректификацию оксидата?

- Перечислите 3 основных аппарата в производстве бензойной кислоты.
- Приведите 5 примеров вспомогательного оборудования в производстве бензойной кислоты.
- Опишите принцип работы ректификационной колонны.
- Опишите принцип работы кристаллизатора
- Укажите главный поток на технологической схеме производства бензойной кислоты.

## 7.2. ПРОИЗВОДСТВО ФОРМАЛИНА

### 7.2.1. Свойства и применение формальдегида и формалина

**Формальдегид, метаналь или альдегид муравьиной кислоты ( $\text{CH}_2\text{O}$ )** представляет собой при обычной температуре газообразный продукт с резким специфическим запахом. Температура кипения его минус  $19,2^\circ\text{C}$ , плавления – минус  $92^\circ\text{C}$ . Растворы формальдегида с водой, содержащие 33-40% формальдегида, называют формалином. Формальдегид обладает большой реакционной способностью. Это является причиной широкого использования его в качестве сырьевого компонента для производства многих органических соединений: синтетических смол, пластмасс, новых органических красителей, поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ.



Формальдегид ядовит. Он внесен в список канцерогенных веществ, обладает токсичностью, негативно воздействует на дыхательные пути, глаза, кожный покров. Оказывает сильное действие на центральную нервную систему.

Водный раствор его – формалин – применяется в сельском хозяйстве для протравливания семян, для дезинфекции овощехранилищ и парников, в кожевенной промышленности – для дубления кож, в медицине – как антисептическое средство.

В настоящее время основным потребителем формальдегида является промышленность фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных смол; смол, модифицированных путем обработки формальдегидом; малорастворимых лаков, покрытий, клеев, слоистых пластиков.

Формальдегид был впервые открыт в 1859 году российским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым при изучении им структуры органических соединений. Через 9 лет немецкий ученый август Вильгельм Хофманн нашел рациональный способ его получения путем взаимодействия метанола с воздухом в присутствии катализатора – нагретой платиновой спирали. Данный метод лег в основу современного промышленного производства формальдегида окислением метанола воздухом в присутствии серебряного или молибденового катализаторов.

### 7.2.2. Способы получения формалина

Промышленными способами получения формальдегида являются;

1. каталитическое окисление метанола на металлических катализаторах;
2. каталитическое окисление метанола на оксидных катализаторах;
3. окисление природного газа и низших парафинов.

В **первом способе** катализатором чаще всего является серебро. Серебро с целью экономии иногда равномерным слоем наносят на твердый носитель – пемзу. В качестве металлического катализатора можно использовать золото и платину. Сущность метода состоит в парофазном окислении-гидрировании метанола кислородом воздуха в адиабатическом реакторе с последующим поглощением продуктов реакции водой. В общих чертах процесс производства формалина включает следующие стадии (рис.7.6.):

- 1 - *стадия подготовки спирто-воздушной смеси*, которая проводится в испарителе метанола;
- 2 - *каталитическое превращение метанола в формальдегид*, которое проводится в контактном аппарате при температуре более 600 °С в слое катализатора;
- 3 - *стадия поглощения формальдегида водой*, которая проводится в абсорбционной колонне.

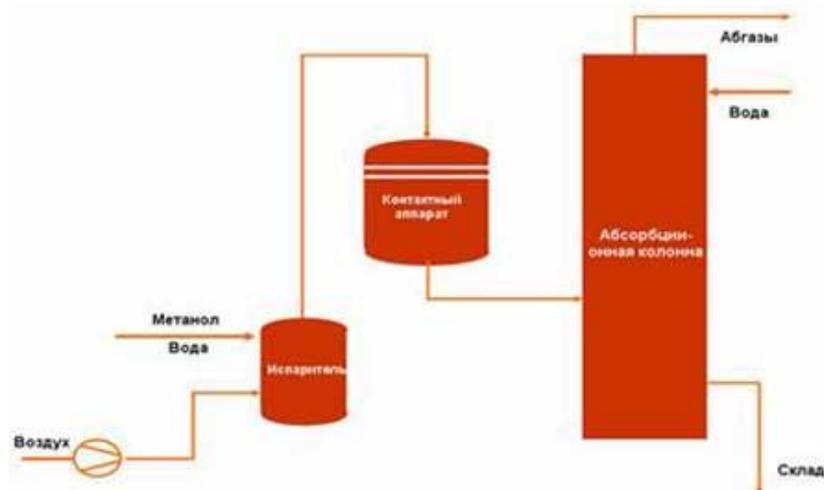


Рис.7.6. Основные стадии производства формалина.

Готовая продукция - раствор формальдегида, направляется на склад готовой продукции. Абсорбционные газы отправляются на утилизацию.

Выход формальдегида достигает 80-85% при степени конверсии метанола 85-90%. Таким способом можно получать формалин с содержанием формальдегида 37% и метанола до 10%, а также получать формалин с содержанием формальдегида 50% и метанола менее 1%.

Это хорошо освоенный технологический процесс и около 80% формалина получают именно по этому методу. (рис.7.7.)



Рис.7.7. Установка получения формалина на серебряном катализаторе

Во *втором способе* катализатором является смесь оксидов железа и молибдена. Окисление метанола на оксидных катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму:



Процесс осуществляется при избытке воздуха, температуре 350-430°C и атмосферном давлении. Реакция протекает при соотношении метанола и воздуха ниже предела взрываемости смеси (7-8 объемные доли). Процесс отличается высокой степенью конверсии метанола – 99%, а также сильной экзотермичностью. Для проведения реакции используют трубчатые реакторы с охлаждением. Этот способ позволяет получить формалин с содержанием формальдегида 37% и метанола не выше 0,5%. Применение технологий с оксидным катализатором предпочтительно, когда производительность установки менее 8-10 тыс.т / год.

По *третьему способу* формальдегид получают прямым окислением природного газа по схеме: природный газ → синтез-газ → метанол → формальдегид. Несмотря на дешевизну сырья и его доступность, на практике возникает ряд трудностей, которые связаны с недостаточной устойчивостью формальдегида в условиях реакции. Окисление метанола происходит при температуре 600 °С. Термическое разложение формальдегида начинается уже при температуре 400°C. Выход формальдегида не превышает 3% при селективности 10-25%. Поэтому этот метод на данный момент практически не используется.

Сравнительная характеристика распространенных методов получения формальдегида приведена в таблице 7.3.

**Таблица 7.3. Сравнительная характеристика методов получения формалина.**

Метод	Преимущества	Недостатки
<b>Окисление на серебряном катализаторе</b>	Практически нет ограничений по мощности установки	Дорогостоящий катализатор Наличие в формалине метанола до 5-10%
	Простота конструкции реактора, низкое гидравлическое сопротивление слоя катализатора	
	Низкие энергоёмкость и металлоёмкость	
	Высокая производительность	
	Высокий расходный коэффициент по сырью	
<b>Окисление на оксидном катализаторе</b>	Наличие метанола в формалине не более 0,6-1,0% и муравьиной кислоты НСООН менее 0,02%	Повышенный расход энергии и воздуха
		Ограничение единичной мощности установки
		Сложность в эксплуатации и ремонте
		Повышенная металлоёмкость

Мировыми лидерами в области формальдегидных технологий являются компании Perstorp Formox (Швеция) и Haldor Topsoe (Дания).



**Perstorp Formox**



**Haldor Topsoe**

### ***Каталитическое окисление метанола на оксидных катализаторах Perstorp Formox***

В настоящее время компания предлагает установки мощностью от 160 до 1030 тонн в день в расчете на 37%-ный водный раствор формальдегида или от 56000 до 360360 тонн в год.

По технологии "Персторп Формокс" построено более 100 установок в мире, на которых производится 25% всего мирового объема производства формальдегида. Предлагаемая технология обеспечивает высокое качество выпускаемой продукции с обеспечением экологической безопасности процесса.

*"Формокс" буквально означает "формальдегид окислением", а "Персторп" – имя известной многим промышленным химикам шведской компании, которая и разработала свой процесс получения формальдегида окислением метанола на оксидных железо-молибденовых катализаторах, известный как "Персторп Формокс".*

### **7.2.3. Технологическая схема производства формалина на оксидных катализаторах**

Метанол подается насосом со склада и вводится в систему циркулирующего газа в испаритель метанола 1, в котором нагревается с помощью реакционного потока из реактора (рис.7.8.).

Подогретая смесь метанол-воздух затем поступает в реактор 2. Реактор представляет собой кожухотрубный теплообменник с катализатором в трубном пространстве и кипящей теплопередающей жидкостью дифенилового типа (например, даутерм) в межтрубном пространстве.

Катализатор для синтеза формальдегида типа КН состоит из оксидов железа и молибдена.

Смесь газов входит в реактор, проходит через трубки над катализатором, где метанол превращается в формальдегид. Выделяется тепло, которое вызывает повышение температуры газа при прохождении через трубки.

Когда основная часть метанола прореагировала, температура снова снижается, чтобы на выходе из трубы приблизиться к температуре кипящего теплоносителя. Максимум температуры, достигаемый в каждой трубе, называется "горячей точкой" и является важным параметром.

Выделившееся тепло отводится испаряющимся жидким теплоносителем. Образовавшаяся парожидкостная смесь разделяется в сепараторе и используется для выработки пара (12 бар) в конденсаторе теплоносителя 3. Эти две функции: выработка пара и разделение системы пар-жидкость, объединены в одну стадию.

Пар, полученный в этом цикле, направляется на выход с установки. Цикл теплоносителя спроектирован как термосифонный. Для пуска установки не требуется внешних источников тепла.

Жидкий теплоноситель подают насосом из складской емкости через электрический нагреватель в реактор 2. Как только устанавливаются стационарные состояния, циркуляционный насос и нагреватель выключаются, и циркуляция поддерживается с помощью термосифона.

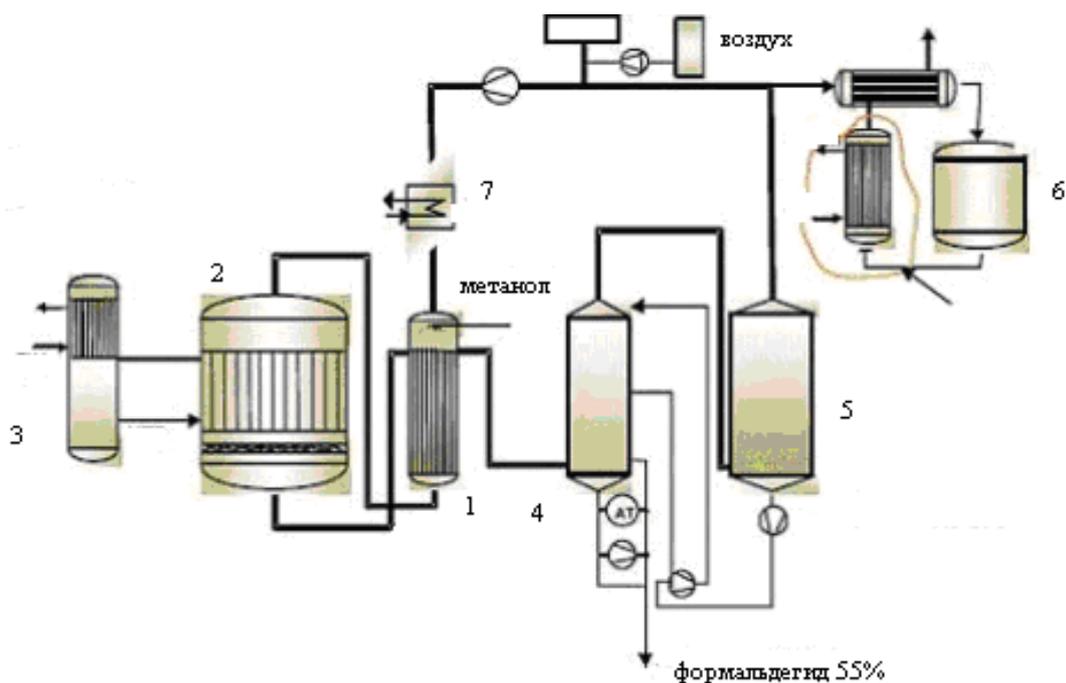


Рис. 7.8. Технологическая схема получения формальдегида окислением метанола на оксидных железо-молибденовых катализаторах: 1- испаритель метанола; 2-реактор; 3-конденсатор теплоносителя; 4,5-абсорберы; 6- система контроля выбросов; 7- предварительный испаритель

Газ, выходящий из реактора, охлаждается в испарителе метанола 1 перед поступлением в абсорберы 4,5, где он контактирует с поступающей противотоком технологической водой. Формальдегид заданной концентрации (до 55%) вытекает из нижней части первого по ходу реакционного газа абсорбера и перекачивается на склад.

Для автоматического контроля концентрации формальдегида на линии может быть установлен потоковый рефрактометр. Не сконденсировавшиеся газы со второй ступени абсорбции возвращаются в цикл с помощью газодувки.

Часть газов выбрасывается в атмосферу через систему контроля выбросов 6, которая служит для снижения концентраций до допустимых для окружающей среды уровней. В линию возвратного циркулирующего газа подается свежий воздух. Процесс непрерывный и полностью автоматический.

**Таблица 7.4. Свойства водного раствора формальдегида**

<b>Концентрация, % масс.</b>	37 - 55
<b>Содержание метанола, %</b>	0,3 - 0,8 (на 37% масс/масс)
<b>Кислотность (в расчете на муравьиную кислоту)</b>	в области 0,020 - 0,040% вес/вес на границе установки (на 37% вес/вес)
<b>Металлы (в расчете на железо)</b>	0,3 ppm
<b>Зольность</b>	50 ppm

#### 7.2.4. Технологическая схема производства формалина путем окисления метанола

**Каталитическое окисление метанола на металлических катализаторах – с использованием серебряного катализатора**

Технологическая схема производства формалина представлена на рис. 7.9.

Метанол из железнодорожной цистерны закачивают насосом в резервуар 1, затем его подают на фильтр 2 (2/1), где он освобождается от механических примесей. Механические примеси отправляют на сжигание. В теплообменнике 3 после прохождения фильтра метанол подогревается от 20 до 40°C конденсатом из кипятильника ректификационной колонны, затем поступает в спиртоиспаритель 4. Туда же кроме метанола поступает метанол-ректификат из сборника 18. Одновременно через барботер в спиртоиспаритель подается воздуходувкой воздух, предварительно очищенный от механических примесей.

При этом ведется непрерывная циркуляция метанола по схеме:

**спиртоиспаритель 4 → насос → теплообменник 7 → спиртоиспаритель**

Теплообменник 7 играет роль рекуператора, где циркулирующий метанол нагревается, охлаждая контактные газы. Окончательный нагрев и испарение метанола в спиртоиспарителе достигается подачей пара.

В спиртоиспарителе поддерживают температуру 50-65 °С. Этот уровень температур исключает возможное образование взрывоопасной концентрации смеси метанол – воздух. При данной температуре концентрация метанола в смеси равна 48-52 объемным %.

Образовавшаяся спирто-воздушная смесь поступает в теплообменник-перегреватель, где подогревается паром с  $p = 5 \text{ кгс/см}^2$  до температуры 90-125°C. Это необходимо для того, чтобы избежать конденсации метанола и попадания его в жидком виде на серебряный катализатор, что может привести к снижению его каталитической активности. Далее перегретая спирто-воздушная смесь через огнепреградитель 5 поступает в контактный аппарат 6.

В контактном аппарате происходит синтез формальдегида при температуре 350-550°C в присутствии серебряного катализатора.

Серебро может быть использовано в разных конфигурациях: губчатое, в виде сеток, крупнокристаллическое, нанесенное на крупнопористые носители, нанесенное на пензу.

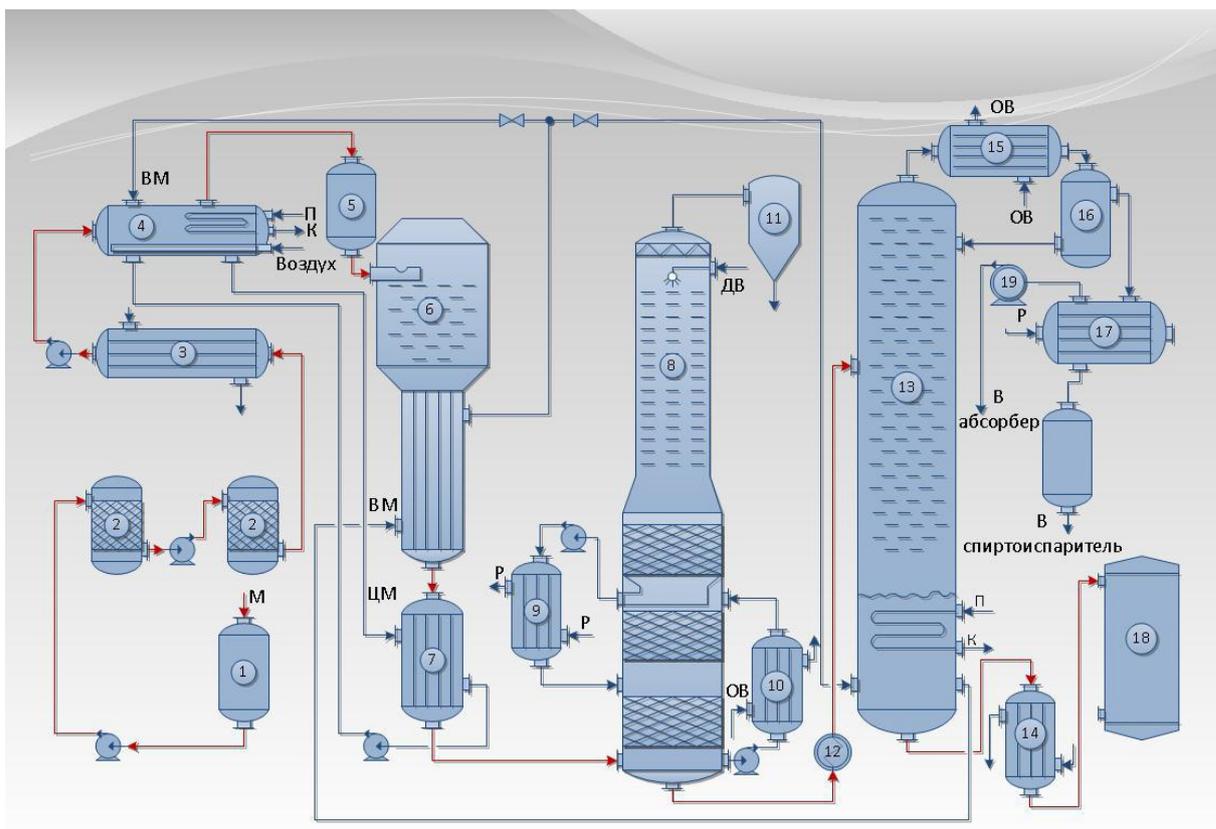
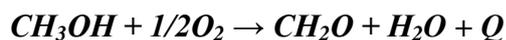
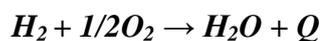


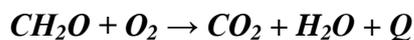
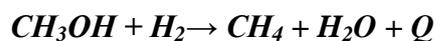
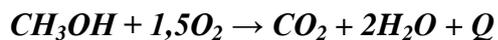
Рис. 7.9. Принципиальная технологическая схема установки по производству формальдегида путем окисления метанола с использованием серебряного катализатора:

1 - резервуар метанола; 2, 2/1- фильтры; 3 - теплообменник (20-40°C); 4-спиртоиспаритель; 5-огнепреградитель; 6-контактный аппарат (6/1 - зона контактирования, 6/2-подконтактный холодильник); 7-теплообменник; 8-абсорбционная колонна; 9-холодильник с рассольным охлаждением; 10- холодильник с водяным охлаждением; 11-каплеотбойник; 12-теплообменник; 13-ректификационная колонна; 14-теплообменник; 15-конденсатор с водяным охлаждением; 16-сборник конденсата; 17-вторичный конденсатор с рассольным охлаждением; 18-сборник вторичного конденсата; 19- вакуум-насос

**Основные реакции**, протекающие в контактном аппарате:



**Побочные реакции:**



Контактный аппарат представляет собой цилиндрический аппарат, в нижней части которого находится подконтактный теплообменник. В верхней части контактного аппарата, непосредственно на трубной решетке установлены 10 медных сеток, 4 сетки из серебра. На них уложены 130 кг электролитического серебра, 2 серебряные сетки. 70 кг электролитического серебра равномерным слоем, 60 кг – для уплотнения по периметру реактора и 80 кг – внутри уплотнительного кольца. Толщина слоя катализатора 60-120 мм. Общее количество серебра 320 кг.



Рис.7.10. Установка производства формалина путем окисления метанола с использованием серебряного катализатора

Разогрев контактной массы до температуры 200-300°C, при которой начинается реакция превращения метанола в формальдегид, производится горячим метанолом при подаче воздуха через 4 штуцера, расположенных по периметру контактного аппарата над слоем катализатора (6/1). В дальнейшем температура 350-550°C в зоне контакта поддерживается за счет тепла реакции. В результате реакций, происходящих в слое катализатора, образуются контактные газы. В состав контактных газов входят: формальдегид, водород, оксид углерода (II), метан, пары воды, азот, не прореагировавший метанол. Во избежание разложения образовавшегося формальдегида контактные газы, выходящие из зоны контакта быстро охлаждаются до температуры 170°C в подконтактном холодильнике 6/2 циркуляционным формалином куба ректификационной колонны. После подконтактного холодильника контактные газы проходят теплообменник 7, где охлаждаются до температуры 70-80°C циркуляционным метанолом. Конденсат контактных газов подается в абсорбционную колонну 8.

Абсорбционная колонна 8 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат переменной сечением. Нижняя часть диаметром 3000 мм имеет 3 слоя насадки. Между вторым и третьим слоями имеется глухая тарелка. В верхней части диаметром 1600 мм равномерно расположены 15 тарелок. В абсорбционной колонне навстречу потоку контактных газов сверху подается деминерализованная вода.

Процесс абсорбции водой формальдегида происходит с выделением тепла. Для съема тепла, а также в целях улучшения абсорбции предусмотрены 2 циркулирующих контура:

**1-ый контур** – куб колонны → насос → теплообменник 10 (охлаждение оборотной водой ОВ до 30-35°C) → 2-ой слой насадки

**2-ой контур** – глухая тарелка → насос → теплообменник 9 (охлаждение рассолом Р до 18°C) → 3-ий слой насадки

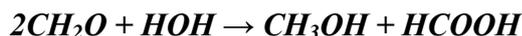
Контактирование газов с водой происходит при температуре 18°C, что способствует лучшему поглощению формальдегида водой. Количество воды устанавливается таким образом, чтобы обеспечить содержание формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  в формалине-сырце 24-33% мас. В тарельчатую часть колонны вакуум-насосом также подаются газы после аппарата 17 для абсорбции содержащегося в них метанола. Из куба абсорбера формалин-сырец подается насосом через теплообменник 12, где он подогревается до 80°C, в

ректификационную колонну 13. Выхлопные газы, выходящие из абсорбера, проходят через каплеотбойник 11 и направляются на сжигание.

**ВВ! По составу выхлопных газов можно судить об активности катализатора и наличии отклонений от норм технологического режима.**

Формалин-сырец из куба абсорбционной колонны через теплообменник подается в ректификационную колонну 13, где происходит разделение формалина и метанола.

Ректификационная колонна 13 представляет собой вертикальный аппарат высотой 37,1 м, снабженный 65-ю клапанными тарелками. Колонна работает под вакуумом  $\approx 0,4$  атм. Это позволит снизить температуру и предотвратить протекание реакции:



Обогрев колонны осуществляется циркулирующим формалином через подконтактный теплообменник и паром, подаваемым в кипятильник. Температурный режим колонны: температура верха 40-45 °С, температура низа 80-92°, флегмовое число 3,5.

Из верхней части колонны 13 пары метанола поступают в конденсатор 15, охлаждаемый обратной водой, где происходит их частичная конденсация. Конденсат метанола собирается в сборник конденсата 16. Одна часть из них подается на орошение в колонну 13, другая – в спиртоиспаритель 4. Не сконденсировавшиеся пары поступают далее во вторичный конденсатор 17, где они охлаждаются рассолом, оттуда – в сборник вторичного конденсата 18, затем – в спиртоиспаритель 4. Не сконденсировавшиеся пары и газы вакуум-насосом подаются в абсорбционную колонну, где из них отмываются остатки метанола. Из нижней части колонны готовый продукт после охлаждения в теплообменнике 14 формалином-сырцом частично подается на питание ректификационной колонны, основная часть - в стандартизатор, затем - на склад. Стандартизатор служит для приготовления формалина с концентрацией формальдегида, соответствующей стандарту. В стандартизаторе поддерживается температура, которая исключает образование полимера формальдегида – параформа, ухудшающего качество товарного формалина.



Рис.7.11. Установка получения концентрированного формалина без метанола

### 7.2.5. Вопросы для самопроверки по теме «Производство формалина»

- Дайте краткую характеристику известных методов получения формальдегида.
- Какие из известных методов получения формальдегида имеют наибольшее распространение в промышленности и почему?
- Перечислите основные стадии получения формалина методом каталитического окисления метанола на металлических катализаторах.
- Какие основные реакции протекают в контактном аппарате при получении формалина методом каталитического окисления метанола на металлических катализаторах? Перечислите также побочные реакции.
- Почему при окислении на серебряном катализаторе в спиртоиспарителе необходимо поддерживать температуру 50-65°C?
- Для чего нужен абсорбер в схеме получения раствора формальдегида? Какое вещество служит абсорбентом во всех способах?
- Что представляет собой контактный аппарат при получении формалина методом каталитического окисления метанола на серебряном катализаторе?
- Что происходит в ректификационной колонне при получении формалина методом каталитического окисления метанола на серебряном катализаторе?

## 8. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Т.В., Наумова И.И. Промышленная органическая химия. Принципиальные схемы технологических процессов. Учебное пособие - Москва: РХТУ, 1987.- 46 с.
2. Паушкин Я.М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза, в двух частях. Ч. I. Углеводородное сырье и продукты его окисления. Л., «Химия», 1973. 448 с.
3. [http://www.e-ope.ee/\\_download/euni\\_repository/file/2391/bensoehappe.zip/index.html](http://www.e-ope.ee/_download/euni_repository/file/2391/bensoehappe.zip/index.html)
4. Аарна, А. Эстонские горючие сланцы. Эстонское государственное издательство. Таллин, 1956
5. «Полезные ископаемые Эстонской ССР и их добыча» Лаурингсон, Альфред Рейер. Таллинн «Периодика» 1981. 95 с.
6. Yefimov, V. Oil shale processing in Estonia and Russia // Oil Shale. 2000. Vol.17, No. 4. P. 367–385.
7. <http://www.ruspred.ru/arh/02/14.php>
8. [www.smjinstituut.ee/failid/19.doc](http://www.smjinstituut.ee/failid/19.doc)
9. [http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch_process)
10. Процессы переработки горючих сланцев. История развития. Технологии / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова ; под. ред. А.Л. Лapidуса. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. — 120 с.
11. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. - 192 с.
12. Стрижакова, Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // Химия твердого топлива. 2009. №4. - С. 8-13
13. Петухов,Е., Мёлдер,Л.Термины в химии и технологии горючих сланцев., Горючие сланцы. Oil Shel 5/3, 1988 с. 314-322
14. Барщевский М.М., Безмозгин Э.С., Шапиро Р.Н. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостехиздат, 1963.
15. Ефимов В.М., Пийк Э.Э., Роокс И.Х. Обзор развития газогенераторов для термической переработки сланцев Прибалтийского бассейна. Кохтла-Ярве: №194, 1970.
16. Ефимов В.М., Пийк Э.Э, Раппу Л.И. О некоторых особенностях термической переработки богатых битуминизирующихся сланцев. В сб. Химия и технология горючих сланцев . Тр.вып 19. «Валгус», Таллинн 1973, с.36
17. Глезин И.Л. и др. Справочник сланцепереработчика. Ленинград: Химия, 1988.

18. Н.И.Зеленин, В.С.Файнберг, К.Б.Чернышева, «Химия и технология сланцевой смолы», Издательство «Химия», 1968г.
19. В.В.Васильев, «Антикоррозийные, гидроизоляционные материалы на основе нетрадиционного сырья – сланцевых смол и окисленных нефтяных битумов», Инжекон, Санкт-Петербург, 2007г.
20. Горючий сланец (WWW) <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/152052>
21. Горючие сланцы (WWW) <http://bse.sci-lib.com/article012052.html>
22. История города (WWW) <http://sillamae.biz/index.php?cat=hi&link=str5>
23. Химическая энциклопедия (WWW) [http://www.chemport.ru/chemical\\_encyclopedia\\_article\\_954.html](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_954.html)
24. Энергетика (WWW) <http://www.ida-virumaa.ee/index.php?tab=blocks/energetics.php&lang=rus&section=2&sub=4>
25. Академия наук Эстонской ССР. Горючие сланцы, химия и технология, 1956
26. Роокс И.Х. Технология переработки горючих сланцев.- Л.: Химия , 1987 .-96.
27. А.Л.Лapidус, Ю.А.Стрижакова, «Горючие сланцы – альтернативное сырьё для химии», Вестник Российской Академии Наук, том 74, №9, стр.823-829, 2004г.
28. Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, 2 изд., М., 1955;
29. Химические вещества из угля, под ред. Ю. Фальбе, пер. с нем., М., 1980;
30. "Горючие сланцы", т. 1, № 1, 1984, с. 104-06; Уайтхерст Д. Д., Митчелл Т.О., Фаркаши М.
31. Ожижение угля, пер. с англ., М., 1986;
32. Химия и переработка угля, М., 1988. И. В. Калечиц.
33. <http://langenberg.livejournal.com/3294.html>
34. <http://www.lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0133757>
35. Сборник: Новые способы использования низкосортных топлив в энергетике. М., 1989 г. Министерство энергетики и электрификации СССР, ЭНИН им. Г.М. Кржижановского, стр. 66 - 76
36. М.Я, Губергриц, К.А Куйв и др Теоретические основы термической переработки сланца с твердым теплоносителем. Разработка и использование запасов горючих сланцев. Труды I Симпозиума ООН по разработке и использованию горючих сланцев. «Валгус» Таллин. 1970 с.384-394
37. Я.С. Уланен. Полукоксование мелкозернистого сланца с твердым теплоносителем. Разработка и использование запасов горючих сланцев. Труды I Симпозиума ООН по разработке и использованию горючих сланцев. «Валгус» Таллин. 1970 с.401-407.

38. Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П., Фрайман Г. Б., «Энерготехнологическая переработка топлив твердым теплоносителем». Москва. «Светлый СТАН». 2005г.
39. Kiviõli Keemiatööstuse OÜ Lubatud heitkoguste (LHK) projekti LISA, Kohtla-Järve 2004
40. Viru Keemia Grupp opened a new oil shale processing plant in Estonia. Oil Shale, 2010, Vol. 27, No. 1, p. 84–88
41. Odut, Steven; Taciuk, Gordon W.; Barge, John; Stamatis, Vicki; Melo, Daniel (2008-10-14). "Alberta Taciuk Process (ATP) Technology – Recent Developments and Activities" (PDF). 28th Oil Shale Symposium. Golden, Colorado: UMATAC Industrial Processes. Retrieved 2009-05-30.
42. Роокс И.Х. Технология переработки горючих сланцев.- Л.: Химия , 1987 .-96.
43. Кивимаа Х.М. Способы первичного охлаждения парогазовой смеси генераторов. Проблемы создания мощных генераторов для полукоксования горючих сланцев : Сб.науч. тр. Вып. 25/ НИИ сланцев.-М. 1991. с 46-53.
44. Ефимов В.М., Пийк Э.Э., Роокс И.Х., О возможностях снижения потерь физического тепла при переработке сланца в газогенераторах. / Химия и технология горючих сланцев : Тр. Вып.19 / НИИ сланцев.-М. 1973. с 16-28.
45. Стельмах Г.П., Тягунов Б.И., Чикул В.И., Энерготехнологическая установка для переработки мелкозернистого горючего сланца. Горючие сланцы. 1985.-Т.2, №2 с.189-195.
46. Смирнова Т.В., Наумова И.И. Промышленная органическая химия. Принципиальные схемы технологических процессов. Учебное пособие - Москва: РХТУ, 1987.- 46 с.
47. Паушкин Я.М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза, в двух частях. Ч. I. Углеводородное сырье и продукты его окисления. Л., «Химия», 1973. 448 с.
48. [http://www.e-ope.ee/\\_download/euni\\_repository/file/2391/bensoehappe.zip/index.html](http://www.e-ope.ee/_download/euni_repository/file/2391/bensoehappe.zip/index.html)
49. [http://ecoflash.narod.ru/likbez\\_5.htm](http://ecoflash.narod.ru/likbez_5.htm)
50. <http://all-about-water.ru/chemical-composition.php>
51. <http://www.pitvoda.ru/index.php?id=9>
52. <http://portal.tpu.ru/SHARED/o/OLGANAZ/education/Tab4/pokazateli.doc>
53. <http://www.1562.kharkov.ua/ru/article/osnovnye-harakteristiki-kachestva-vody-785.html>
54. [http://airheating.ru/spravochnik/kommunalnoe-vodosnabzhenie/rastvorennye\\_gazy/](http://airheating.ru/spravochnik/kommunalnoe-vodosnabzhenie/rastvorennye_gazy/)
55. <https://www.riigiteataja.ee/akt/13256473>
56. [http://info.donntu.edu.ua/el\\_izdan/geolog/ucheb&monogr/silchenko\\_vodosnabzhenie\\_\(ne%20izdano\)/01-8.pdf](http://info.donntu.edu.ua/el_izdan/geolog/ucheb&monogr/silchenko_vodosnabzhenie_(ne%20izdano)/01-8.pdf)
57. <http://bwt.ru/pdf/1-3.pdf>

58. [http://www.agrovodcom.ru/info\\_prom.php](http://www.agrovodcom.ru/info_prom.php)
59. [http://molodezh24.ru/ochistka-vod/osnovnye-principy-povtornogo-ispolzovaniya-stochnyh-vod.html#"Основны](http://molodezh24.ru/ochistka-vod/osnovnye-principy-povtornogo-ispolzovaniya-stochnyh-vod.html#)
60. <http://www.aquapages.ru/article4.php>
61. [http://info.donntu.edu.ua/el\\_izdan/geolog/ucheb&monogr/silchenko\\_vodosnabzhenie\\_\(ne%20izdano\)/01-8.pdf](http://info.donntu.edu.ua/el_izdan/geolog/ucheb&monogr/silchenko_vodosnabzhenie_(ne%20izdano)/01-8.pdf)
62. <http://www.kemetcom.ru/gost9314.htm>
63. <http://himcompany.com/sulfougol>
64. <http://reactors.ru/rbmk/>
65. [http://www.e-ope.ee/download/euni\\_repository/file/2401/vesi2.zip/index.html](http://www.e-ope.ee/download/euni_repository/file/2401/vesi2.zip/index.html)
66. [http://vzf.mstu.edu.ru/materials/method\\_17/18/18.shtml](http://vzf.mstu.edu.ru/materials/method_17/18/18.shtml)
67. Абасев Ю.В., Смирнов А.Ю. Экологически безопасные технологии подготовки воды на ТЭС // Проблемы теплообмена и гидродинамики в энергомашиностроении: тр. 4 школы-семинара мол. ученых и специалистов под руковод. акад. РАН В.Е. Алемасова, Казань, 28-29 сент. 2004. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. - С.419-424.
68. Бускунов Р.Ш. О требованиях к деаэраторам // Энергосбережение и водоподготовка. - 2007. - N 2. - С.63-66.
69. Водоподготовка для систем отопления и кондиционирования // Сантехника. - 2003. - N 4. - С.11-14.
70. Гужулев Э.П. Водоподготовка и вводно-химические режимы в теплоэнергетике Учеб. пособие / Э. П. Гужулев, В. В. Шалай, В. И. Гриценко, М. А. Таран. - Омск: ОмГТУ, 2005. – 384 с
71. [http://www.e-ope.ee/download/euni\\_repository/file/2400/heitvee.zip/index.html](http://www.e-ope.ee/download/euni_repository/file/2400/heitvee.zip/index.html)
72. <https://moodle.e-ope.ee/course/view.php?id=1198>
73. Экологическое право., под ред. Ерофеева Б.Н., - М., 1998. с. 409
74. Говоруха Л.С. Основы общей экологии и международное сотрудничество в области охраны природы. Киев, 1991
75. В.М. Константинов «Охрана природы», М.: «Академия», 2000. – 240с.
76. Г. Фелленберг «Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию», М.: Мир, 1997. – 232с.
77. «Химия окружающей среды» - Пер с англ./ Под ред. А.П. Цыганкова, М.: Химия, 1982. – 672с.

78. В.А. Зайцев «Промышленная экология», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000., - 130с.
79. И.М. Кутырин «Охрана водных объектов от загрязнения», Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 40с.
80. T- Vuorisalo “Keskkonnaökoloogia”, Tartu; Eesti Loodusfoto, 1995.- 116 l.
81. В.А. Зайцев «Промышленная экология», М.; РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000 – 130с.
82. Международное публичное право «Сборник документов в 2-х томах М., 1996.
83. Экономика природопользования. М., 1991. С. 82.