

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов, а также для всех заинтересованных неспециалистов, желающих познакомиться с основами химической технологии и основным сырьем, применяемым в химической промышленности.

Профессиональная подготовка инженеров, химиков-технологов, химиков, работающих в различных областях химической промышленности, предполагает накопление знаний по химической технологии.

Подготовка высококвалифицированного инженера-технолога, способного решать сложные вопросы механической технологии и осуществлять технический прогресс в специальной области, возможна только на основе знаний достижения науки и техники в различных отраслях народного хозяйства. Данное пособие охватывает разделы подготовки химического сырья, основных производств неорганического синтеза, переработки твердого и жидкого топлива, излагаемые обычно в специализированных учебниках.

Мы надеемся, предлагаемый конспект лекций будет способствовать более глубокому усвоению материала, касающегося отдельных разделов химической технологии. Авторы не претендуют на исчерпывающую полноту изложенного материала и с благодарностью отнесутся к пожеланиям и критическим замечаниям, которые возникнут у читателей при изучении данных разделов химической технологии.

ВВЕДЕНИЕ

Современные промышленные предприятия представляют собой высокомеханизированными и в большинстве автоматизированными. Одним из решающих факторов в деле подготовки высокоспециализированных специалистов является изучение ими специальных и профилирующих дисциплин, к которым относится и курс «Химическая технология». Курс рассчитан на глубокое изучение механической технологии различных производств. Термин «технология» произошел от двух греческих слов, которые в переводе означают «мастерство» и «наука».

Химическая технология изучает закономерности производственных химико-технологических процессов получения различных по своей природе и назначению продуктов. В составе химического комплекса различают три основные группы:

- химия органического синтеза;
- основная химия;
- горно-химическая промышленность.

Кроме того, существуют и не связанные между собой отрасли, такие как микробиологическая, фотохимическая, химико-фармацевтическая промышленности, производство товаров народного потребления и многое другое.

Независимо от конкретного вида производимой продукции и типа процесса ее получения любое производство включает несколько обязательных элементов: сырье, то есть объект превращения, энергию, то есть средство воздействия на объект и аппаратуру, в которой это превращение осуществляется. Особое место в химическом производстве занимает вода. Она не только служит средой, в которой протекают многие химические превращения, но и широко используется в химико-технологических процессах как растворитель, теплоноситель и хладагент, транспортное средство, а также для других разнообразных физических операций.

Технология является комплексной наукой и делится на химическую и механическую. При химической технологии в перерабатываемом материале изменяется внутренняя структура в результате воздействия на него химических реагентов, температуры, давления и других факторов. Данное методическое пособие предназначено для изучения студентами процессов химической переработки, в том числе подготовки сырья.

Тема 1. ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Вопросы

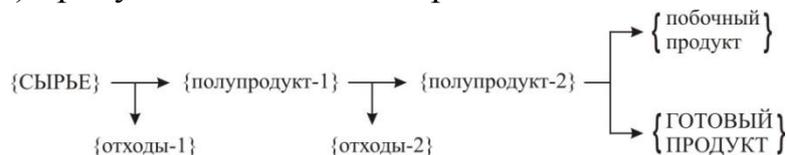
- 1.1. Определение, классификация и требования к химическому сырью.
- 1.2. Ресурсы и рациональное использование сырья.
- 1.3. Подготовка химического сырья к переработке.

Химическая технология изучает закономерности производственных химико-технологических процессов получения различных по своей природе и назначению продуктов. Независимо от конкретного вида производимой продукции и типа процесса ее получения любое производство включает несколько обязательных элементов: сырье, то есть объект превращения, энергию, то есть средство воздействия на объект и аппаратуру, в которой это превращение осуществляется. Особое место в химическом производстве занимает вода. Она не только служит средой, в которой протекают многие химические превращения, но и широко используется в химико-технологических процессах как растворитель, теплоноситель и хладоагент, транспортное средство, а также для других разнообразных физических операций. Поэтому вполне правомочно считать воду четвертым обязательным элементом химического производства.

1.1. Определение, классификация и требования к химическому сырью

Сырье – это природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Сырье – основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции.

В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходные вещества или собственно сырье, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты, конечный целевой (готовый) продукт и отходы. Это представлено на схеме:



Полупродукт – это сырье, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Полупродукт, полученный на предыдущей стадии производства, может быть сырьем для последующей стадии, например:

{Каменный уголь} {Обратный коксовый газ} {Водород} {Аммиак}

Побочный продукт – это вещество, образующееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного производства. Побочные продукты, образующиеся при добыче или обогащении сырья, называются *попутными продуктами*.

Отходы производства – остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои качества.

Полупродукты, побочные продукты и отходы производства после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, при выплавке цветных металлов, образующийся как побочный продукт оксид серы (IV), является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты. Серная кислота, будучи готовым продуктом сернокислотного производства, служит сырьем для производства минеральных удобрений (простого суперфосфата).

Сырьем для химической промышленности служат продукты горнорудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, черной и цветной металлургии. Все химическое сырье подразделяется на группы по происхождению, химическому составу, запасам и агрегатному состоянию. Классификация химического сырья представлена на рис. 1.1.

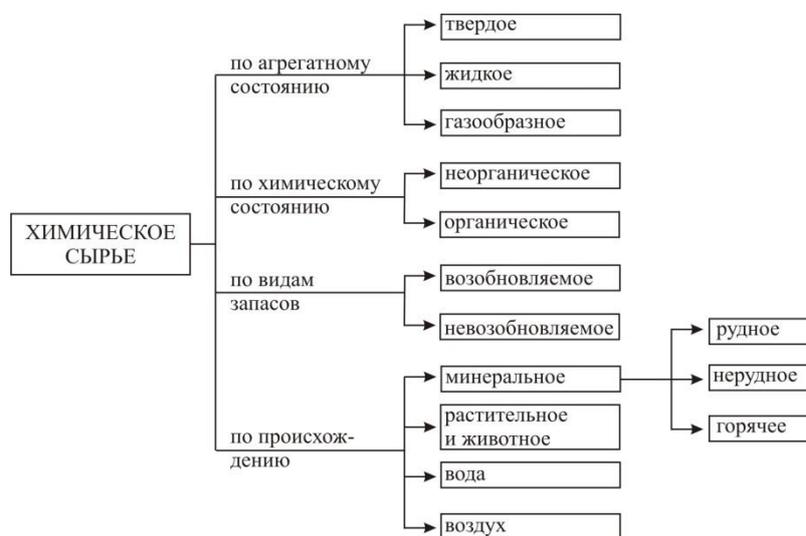


Рисунок 1.1 – Классификация химического сырья

Химическое сырье принято также делить на:

- первичное (извлекаемое из природных источников);
- вторичное (промежуточные и побочные продукты промышленного

производства и потребления, отходы);

- природное;
- искусственное (полученное в результате промышленной обработки природного сырья).

К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд общих требований. Сырье для химического производства должно обеспечивать:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеяние подводимой энергии;
- минимальные потери энергии с продуктами;
- возможно более низкие параметры процесса (температура, давление) и расход энергии на изменение агрегатного состояния реагентов и осуществление химико-технологического процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

1.2. Ресурсы и рациональное использование сырья

В себестоимости продукции химической промышленности доля сырья достигает 70 %. Поэтому проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче весьма актуальна.

В химической промышленности в качестве сырья используются соединения более 80 элементов. Эти элементы, входящие в состав земной коры, которая является основным источником химического сырья, распределены в ней неравномерно по природе, концентрации и географическому размещению.

Кларк – количественная характеристика распространенности элементов в природе, величина, выражающая в массовых или атомных процентах, или в граммах на тонну содержания данного элемента в земной коре. В табл. 1.1 приведены кларки наиболее распространенных элементов.

Таблица 1.1 – Кларки некоторых элементов

Кларки	Элемент								
	O ₂	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	H ₂
% масс	49,13	26,0	7,45	4,20	3,25	2,40	2,35	2,35	1,00
г/т · 10 ⁻³	473	291	81	46,5	33	25,3	17	25	1,3

Из табл. 1.1 следует, что всего 9 элементов составляют более 98 % массы земной коры; на все остальные элементы приходится всего 1,87 %. Содержание углерода, представляющего основу жизни и составляющего основную часть

горючих ископаемых, составляет только 0,35 % массы земной коры.

Все ресурсы химического сырья подразделяются на запасы, то есть выявленные и изученные ресурсы и на потенциальные ресурсы. В свою очередь, по степени изученности и пригодности к эксплуатации запасы сырья делятся на три категории.

К категории *A* относятся запасы, детально разведанные и подготовленные к разработке. К категории *B* относятся запасы, установленные в результате геолого-разведочных работ. В категорию *C* включены запасы, определенные по результатам геофизической разведки и изучения по естественным обнаружениям.

Естественно, что количество сырья в разведанных месторождениях, то есть запасы его на несколько порядков меньше, чем количество сырья, содержащегося в земной коре (см. табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Содержание некоторых элементов в земной коре и металлических рудах

Элемент	Масса элемента, т		Отношение m_1/m_2
	в земной коре, m_1	в рудах, m_2	
Железо	$8,8 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^4$
Алюминий	$1,5 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^7$
Медь	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^5$
Свинец	$3,0 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$

Возможность использования сырья для промышленного производства определяется его ценностью, доступностью и концентрацией полезного компонента.

Ценность сырья зависит от уровня развития технологии и задач, стоящих перед производством и существенно меняется со временем. Так, например, уран, являвшийся ранее отходом при получении радия, стал во второй половине XX столетия ценнейшим стратегическим сырьем.

Доступность сырья для добычи определяется географическим расположением запасов, глубиной залегания, разработанностью промышленных методов извлечения. Так, спецификой природных условий затруднена добыча ископаемого топлива в районах Крайнего Севера. Отсутствие эффективных методов (цианидного, ртутного) не позволяло в прошлом успешно извлекать золото из рассеянных месторождений.

Существенное влияние на возможность использования запасов сырья оказывает концентрация полезного элемента. Многие элементы при относительно высоком содержании в земной коре рассеяны, что затрудняет использование их

соединений в качестве химического сырья. Тем не менее для промышленности в целом и химической в частности характерна историческая тенденция использовать все более распространенное сырье, выраженная в правиле Вернадского, согласно которому «кларки промышленности стремятся к кларкам планеты».

Высокая доля сырья в себестоимости химической продукции, быстрое истощение запасов сырья (мировая добыча минерального сырья за первую половину XX века выросла в 3,4 раза), удорожание процессов добычи его (за последние годы себестоимость добычи нефти выросла в 2 раза, угля в 1,5 раза, природного газа в 2,5 раза) выдвинули две задачи:

- разработку объективной оценки скорости истощения запасов химического сырья;
- рациональное использование химического сырья.

1. Количественной характеристикой скорости истощения запасов сырья предложено считать «индекс использования резервов» (ИИР), который представляет процент расходования данного вида сырья в год. Чем выше ИИР, тем, очевидно, больше скорость расходования сырья, то есть

$$\tau_{\text{исчерп.}} = 100/\text{ИИР}, \quad (1.1)$$

где $\tau_{\text{исчерп.}}$ – время истощения запасов сырья в годах.

ИИР зависит от численности населения и возрастает с его увеличением. В табл. 9.3 приведены значения ИИР и соответствующее им время истощения ресурсов основных видов химического сырья, рассчитанные для численности населения $3,56 \cdot 10^9$ человек (графа I) и $10 \cdot 10^9$ человек (графа II).

Таблица 1.3 – Индекс использования резервов и время истощения ресурсов

Вид ресурса	ИИР		Время, год	
	I	II	I	II
Уголь	0,05	0,10	2000	1000
Нефть	3,10	18,90	32	5,3
Фосфаты	0,06	0,30	1650	333
Железо	0,40	1,20	250	83
Алюминий	0,90	2,50	111	40
Уран	2,30	5,80	43,5	17,3

Из данных таблицы следует, что разведанные запасы многих видов химического сырья могут быть истощены уже при жизни ближайших поколений.

2. Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

- применение более дешевого сырья (местного, с минимальными затратами на добычу);
- использование вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления, побочных продуктов других производств);
- использование менее концентрированного сырья (бедных руд);
- комплексная переработка сырья – метод, при котором в максимальной степени извлекаются и используются все ценные компоненты, содержащиеся в сырье. Примером комплексной переработки является переработка апатитовой руды (рис. 2).

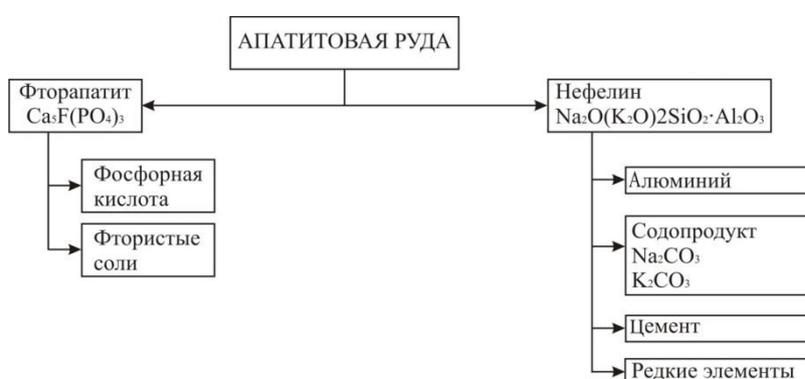


Рисунок 1.2 – Схема переработки апатитовой руды

Комплексное использование сырья позволяет приблизиться к решению важнейшей задачи современной химической технологии – свести к минимуму технологические потери сырья и полностью использовать отходы производства. Это позволяет расширить сырьевую базу, увеличить объем производимой продукции, снизить затраты сырья и энергии, а также в значительной степени уменьшить загрязнение окружающей среды промышленными выбросами. Комплексное использование сырья приводит к сокращению капитальных вложений в производство, снижению себестоимости продукции и улучшению всех технико-экономических показателей производства. Поэтому экономическая эффективность комплексного использования сырья может быть рассчитана, например, по формуле

$$\mathcal{E}_k = \frac{(K_{\text{И}} - K_{\text{К}}) \cdot 100}{K_{\text{И}}}, \quad (1.1a)$$

где \mathcal{E}_k – показатель эффективности комплексного производства, %; $K_{\text{И}}$ и $K_{\text{К}}$ – удельные капитальные затраты при использовании сырья для индивидуального производства продукции и при его комплексном использовании соответственно, рублей;

- замена пищевого сырья на непищевое;
- применение альтернативных материалов, изготавливаемых из сырья с более низким ИИР.

Выгодность применения альтернативных материалов определяется условием:

$$\text{ИИР} = \text{ИИР}_M - \text{ИИР}_{ал} > 0, \quad (1.2)$$

где ИИР_M и $\text{ИИР}_{ал}$ – индексы истощения ресурсов первичного и вторичного (альтернативного) материалов соответственно. Так, например, замена меди ($\text{ИИР} = 1,9$) алюминием ($\text{ИИР} = 0,9$) целесообразна, так как в этом случае $\Delta\text{ИИР} = 1,9 - 0,9 = 1 \% > 0$. Наоборот, замена меди титаном ($\text{ИИР}=0,5$) нецелесообразна, так как здесь $\Delta\text{ИИР}=0,5-0,9=-0,4<0$;

- рециркуляция сырья – вторичная переработка выработавших срок эксплуатации, вышедших из строя и морально устаревших изделий. Наиболее успешно рециркуляция осуществляется для металлов в виде переплавки скрапа, электрохимического извлечения ценных металлов из лома электронной аппаратуры и др.

Значительно труднее поддаются рециркуляции полимерные материалы, в том числе каучуки и пластмассы. Как правило, они перерабатываются в изделия вторичного назначения.

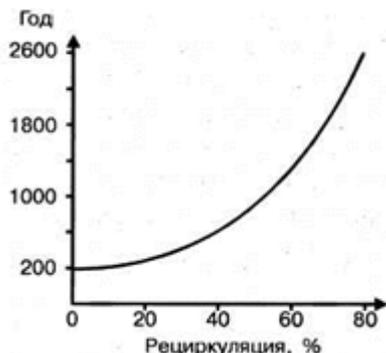


Рисунок 1.3 – Влияние степени рециркуляции на скорость истощения запасов железа

Рециркуляция сырья позволяет значительно снизить скорость истощения природных ресурсов при том же значении ИИР. Так, например, если время истощения запасов железа без рециркуляции составляет 250 лет, то при степени рециркуляции 50 % оно возрастает до 580 лет, а при степени рециркуляции 80 % уже до 1330 лет.

Для большинства металлов степень рециркуляции колеблется от 5–10 % (вольфрам, алюминий) до 30–45 % (медь, железо, свинец, серебро) и зависит от эффективности используемой технологии регенерации. На рис. 1.3 представлена зависимость времени истощения запасов железа от степени рециркуляции.

1.3. Подготовка химического сырья к переработке

Сырье, предназначенное для переработки в готовую продукцию, должно удовлетворять определенным требованиям. Это достигается комплексом

операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Целью подготовки сырья является придание ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В процессе подготовки сырье приобретает заданную концентрацию полезного компонента, влажность, определяемое условиями переработки содержание примесей, нужную дисперсность. Операции подготовки сырья многообразны и зависят от его агрегатного состояния. В комплекс операций по подготовке наиболее распространенного в химической промышленности твердого сырья входят: классификация, измельчение (или в определенных случаях укрупнение), обезвоживание и обогащение.

Классификация – процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц. Классификация осуществляется рассевом материалов на ситах (грохочение), разделением смеси частиц по скорости их осаждения в жидкой фазе (гидравлическая классификация), разделением смеси частиц по скорости их осаждения в воздухе с помощью сепараторов (воздушная классификация).

Измельчение – механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил. Измельчение может производиться методами удара (I), раздавливания (II) и истирания (III), как показано на рис. 4.



Рисунок 1.4 – Схемы приложения сил при измельчении твердого вещества

Измельчение до частиц размером до 10^{-3} м называется дроблением и осуществляется в дробилках, до частиц размером от 10^{-3} до 10^{-6} м – размолотом и осуществляется в мельницах. Мерой измельчения является степень измельчения, определяемая как

$$i = \frac{D_H}{D_K}, \quad (1.3)$$

где D_H и D_K – средний размер частиц (эквивалентный диаметр) до и после измельчения соответственно. В отдельных случаях процесс подготовки включает операцию укрупнения порошкообразного материала методами брикетирования или агломерации.

Обезвоживание материала достигается методами стекания, отстаивания (в случае жидких систем) и сушки.

Сушка – процесс удаления влаги или другой жидкости из твердых материалов путем ее испарения и отвода образующегося пара. Условием сушки является обеспечение неравенства $P_m > P_c$, где P_m – давление пара во влажном высушиваемом материале; а P_c – парциальное давление пара в окружающей среде.

Процесс сушки осуществляют в сушилках различной конструкции, при атмосферном давлении или в вакууме.

Обогащение – процесс отделения полезной части сырья (полезного компонента) от пустой породы (балласта) с целью повышения концентрации полезного компонента. В результате обогащения сырье разделяется на концентрат полезного компонента и хвосты с преобладанием в них пустой породы.

Если обозначить полезный компонент А, пустую породу В, а массовые доли их до обогащения и после, соответственно $\mu'_a, \mu'_b, \mu''_a, \mu''_b$, то процесс обогащения может быть представлен схемой



Очевидно, что $\mu''_a > \mu'_a$ и $\mu''_b > \mu'_b$.

Количественными показателями процесса обогащения являются:

1. *Выход концентрата* – отношение массы полученного концентрата m_k к массе обогащаемого сырья m_c :

$$\eta_k = \frac{m_k}{m_c}. \quad (1.4)$$

2. *Степень извлечения полезного компонента* – отношение массы полезного компонента в концентрате m_{kk} к его массе в обогащаемом сырье m_{kc} :

$$X_n = \frac{m_{kk}}{m_{kc}}. \quad (1.5)$$

3. *Степень обогащения сырья* – отношение массовой доли полезного компонента в концентрате μ_{kk} к массовой доле его в обогащаемом сырье μ_{kc} :

$$X_0 = \frac{\mu_{kk}}{\mu_{kc}}. \quad (1.6)$$

Выбор метода обогащения зависит от агрегатного состояния и различия свойств компонентов сырья.

При обогащении твердого сырья используются механические, химические и физико-химические методы.

К механическим методам обогащения относятся:

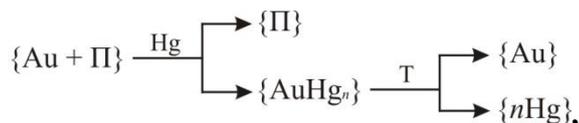
– гравитационный, основанный на разной скорости оседания частиц

различной плотности и размеров в потоке газа или жидкости, или в поле центробежной силы;

– электромагнитный, основанный на различной магнитной проницаемости компонентов сырья;

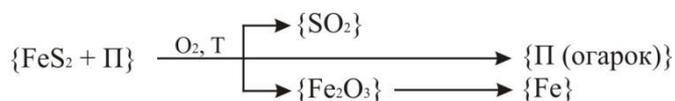
– электростатический, основанный на различной электрической проводимости компонентов сырья.

К химическим методам обогащения относится растворение при извлечении золота ртутным или цианидным методом, например:



где Π – пустая порода,

и обжиг, например, при получении железа из железного колчедана:



К физико-химическим методам обогащения относится наиболее распространенный метод флотации. *Флотация* (от *floatation* – всплывание) – метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов. Смачиваемость частиц вещества характеризуется работой адгезии на границе раздела фаз системы «твердое тело – жидкость» $W_{ж-т}$:

$$W_{ж-т} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т}, \quad (1.7)$$

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

Удельная поверхностная энергия пропорциональна поверхности раздела фаз, то есть $\sigma = f(F)$, поэтому чем мельче частицы флотируемого материала, тем больше отношение их поверхности к объему (s/v) или массе (s/m) и тем сильнее проявляется явление смачиваемости. Поэтому флотируемое сырье измельчают до размеров 0,05–0,3 мм.

Показателем смачиваемости материала служит «краевой угол смачивания» на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость – воздух» между перпендикуляром к поверхности жидкости и касательной к мениску ее у частицы (рис. 1.5).

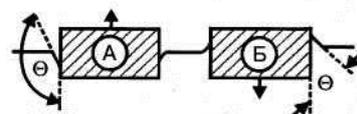


Рисунок 1.5 – Поведение частицы в воде:

А – не смачивается, Б – смачивается

Вследствие того, что силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, частицы несмачиваемых, или гидрофобных, материалов ($\theta > 90^\circ$) выталкиваются из жидкости (всплывают), а частицы смачиваемых, или гидрофильных, материалов ($\theta < 90^\circ$) погружаются в жидкость.

Для ускорения процесса флотации систему вспенивают путем интенсивного перемешивания (механические флотационные машины) или барботажа воздуха через систему (пневматические флотационные машины). В процессе флотации гидрофобный компонент образует с пузырьками воздуха минерализованную пену, отделяемую от жидкой фазы, в которой остаются гидрофильные компоненты.

Результат флотации зависит от различия в гидрофобности (гидрофильности) компонентов обогащаемого сырья. Поэтому в том случае, если полезный компонент и пустая порода близки по смачиваемости, в систему вводят специальные реагенты, относящиеся к группе поверхностно-активных веществ, которые увеличивают гидрофобность полезного компонента (коллекторы или собиратели). Их природа зависит от состава конкретного флотируемого сырья. Для создания устойчивой пены и улучшения разделения компонентов флотируемого сырья в систему помимо коллекторов вводят другие флотореагенты: активаторы, подавители, пенообразователи и регуляторы pH среды.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется сырьём в химической технологии?
2. Что называется полупродуктом в химической технологии?
3. Что называется отходами в химической технологии?
4. Как классифицируется сырьё по агрегатному состоянию?
5. Как классифицируется сырьё по химическому состоянию?
6. Как классифицируется сырьё по видам запасов?
7. Как классифицируется сырьё по происхождению?
8. Что называется классификацией сырья при подготовке его к переработке?
9. Какой процесс называется грохочением твердого сырья?
10. Какой процесс называется гидравлической классификацией сырья?
11. Какой процесс называется измельчением сырья?
12. Какими методами проводится измельчение твердого сырья?
13. Какой процесс называется дроблением?
14. Какой процесс называется размолом?
15. Какой процесс называется обогащением сырья?
16. Какой метод обогащения сырья называется флотацией?
17. По какой формуле рассчитывается выход концентрата?
18. По какой формуле рассчитывается степень извлечения полезного

компонента?

19. По какой формуле рассчитывается степень извлечения сырья?

20. Как называются вещества, уменьшающие смачиваемость сырья?

Вопросы для тестового контроля к теме 1

1. Что называется сырьём в химической технологии?

а) природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции;

б) материалы, подвергшиеся обработке на одной или нескольких стадиях производства;

в) вещества, образующиеся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющиеся целью данного производства;

г) остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества.

2. Что называется полупродуктом в химической технологии?

а) природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции;

б) материалы, подвергшиеся обработке на одной или нескольких стадиях производства;

в) вещества, образующиеся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющиеся целью данного производства;

г) остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества.

3. Что называется отходами в химической технологии?

а) природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции;

б) материалы, подвергшиеся обработке на одной или нескольких стадиях производства;

в) вещества, образующиеся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющиеся целью данного производства;

г) остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества.

4. Как классифицируется сырьё по агрегатному состоянию?

а) вода, воздух, растительное и животное, минеральное;

б) рудное, нерудное, горючее;

в) возобновляемое, невозобновляемое;

г) неорганическое, органическое;

д) твердое, жидкое, газообразное

5. Как классифицируется сырьё по химическому состоянию?

а) вода, воздух, растительное и животное, минеральное;

- б) рудное, нерудное, горючее;
- в) возобновляемое, невозобновляемое;
- г) неорганическое, органическое;
- д) твердое, жидкое, газообразное.

6. Как классифицируется сырьё по видам запасов?

- а) вода, воздух, растительное и животное, минеральное;
- б) рудное, нерудное, горючее;
- в) возобновляемое, невозобновляемое;
- г) неорганическое, органическое;
- д) твердое, жидкое, газообразное

7. Как классифицируется сырьё по происхождению?

- а) вода, воздух, растительное и животное, минеральное;
- б) рудное, нерудное, горючее;
- в) возобновляемое, невозобновляемое;
- г) неорганическое, органическое;
- д) твердое, жидкое, газообразное.

8. Что называется классификацией сырья при подготовке его к переработке?

- а) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;
- б) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;
- в) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;
- г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра;
- д) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

9. Какой процесс называется грохочением твердого сырья?

- а) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;
- б) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;
- в) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;
- г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра;

д) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

10. Какой процесс называется гидравлической классификацией сырья?

а) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;

б) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

в) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;

г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра;

д) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

11. Какой процесс называется измельчением сырья?

а) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;

б) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

в) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;

г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра;

д) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

12. Какой процесс называется дроблением?

а) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

б) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

в) измельчение до частиц размером до 10^{-3} м;

г) измельчение до частиц размером от 10^{-3} м до 10^{-6} м;

13. Какой процесс называется размолом?

а) измельчение до частиц размером до 10^{-3} м;

б) измельчение до частиц размером от 10^{-3} м до 10^{-6} м.

в) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

г) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

14. Какой процесс называется обогащением сырья?

а) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;

б) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

в) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;

г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра;

д) процесс отделения полезной части сырья от пустой породы.

15. Какой метод обогащения сырья называется флотацией?

а) метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов;

б) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц;

в) механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил;

г) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц, основанный на различии скоростей их осаждения в жидкости в зависимости от плотности этих частиц;

д) процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции по размерам составляющих их частиц за счет просеивания сырья через сита различного диаметра.

16. Какие вещества называются собирателями?

а) реагенты, уменьшающие смачиваемость полезного компонента сырья или пустой породы;

б) реагенты, увеличивающие смачиваемость полезного компонента сырья или пустой породы;

в) вещества, повышающие растворимость компонентов сырья или пустой породы;

г) вещества, уменьшающие растворимость компонентов сырья или пустой породы.

17. Какие вещества называются подавителями?

а) вещества, увеличивающие гидрофобность полезного компонента сырья;

б) вещества, увеличивающие гидрофильность компонентов сырья или пустой породы;

в) вещества, повышающие растворимость компонентов сырья или пустой породы;

г) вещества, уменьшающие растворимость компонентов сырья или пустой породы.

18. Каков размер частиц, получаемых при дроблении твердого сырья?

а) до 10^{-10} м; б) $10^{-3} - 10^{-6}$ м; в) $10^{-6} - 10^{-9}$ м; г) до 10^{-3} м.

19. Каков размер частиц, получаемых при размоле твердого сырья?

а) до 10^{-10} м; б) $10^{-3} - 10^{-6}$ м; в) $10^{-6} - 10^{-9}$ м; г) до 10^{-3} м.

20. Что является мерой измельчения твердого сырья?

а) степень измельчения; б) степень превращения; в) степень обогащения;
г) степень извлечения полезного компонента

21. Какая формула используется для расчета выхода концентрата?

а) $X_{и} = \frac{m_{кк}}{m_{кс}}$; б) $X_0 = \frac{\mu_{кк}}{\mu_{кс}}$; в) $\eta_K = \frac{m_K}{m_C}$; г) $i = \frac{D_H}{D_K}$.

22. Какая формула используется для расчета степени извлечения полезного компонента?

а) $X_{и} = \frac{m_{кк}}{m_{кс}}$; б) $X_0 = \frac{\mu_{кк}}{\mu_{кс}}$; в) $\eta_K = \frac{m_K}{m_C}$; г) $i = \frac{D_H}{D_K}$.

23. Какая формула используется для расчета степени обогащения сырья?

а) $X_{и} = \frac{m_{кк}}{m_{кс}}$; б) $X_0 = \frac{\mu_{кк}}{\mu_{кс}}$; в) $\eta_K = \frac{m_K}{m_C}$; г) $i = \frac{D_H}{D_K}$.

24. Какая формула используется для расчета степени измельчения сырья?

а) $X_{и} = \frac{m_{кк}}{m_{кс}}$; б) $X_0 = \frac{\mu_{кк}}{\mu_{кс}}$; в) $\eta_K = \frac{m_K}{m_C}$; г) $i = \frac{D_H}{D_K}$.

24. Какими методами проводится измельчение твердого сырья?

а) дроблением; б) размолом; в) грохочением; г) классификацией.

Тема 2. ЭНЕРГИЯ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Вопросы

- 2.1. Человеческое общество и проблема энергии.
- 2.2.. Использование энергии в химической промышленности.
- 2.3. Источники энергии.
- 2.4. Рациональное использование энергии в химической промышленности.
- 2.5. Новые виды энергии в химической промышленности.

2.1. Человеческое общество и проблема энергии

Одним из условий существования человеческого общества является непрерывный обмен энергией с окружающей средой. Поэтому энерговооруженность общества составляет условие прогресса человечества, а дальнейшее развитие материальной культуры непосредственно связано с решением энергетической проблемы. Уровень материального благосостояния современного общества определяется количеством энергии, вырабатываемой на душу населения.

Потребление энергии на планете непрерывно возрастает. Если в 1975 году оно составляло $0,25 Q$, то прогноз на 2000 год дает $0,8 Q$, а на 2100 год астрономическую цифру – $7,3Q$, где $Q = 2,3 \cdot 10^{14}$ кВт·ч.

Предполагается, что в 2100 году оно достигнет $1,8-2,0$ т УТ. Структура потребления энергии в современном обществе свидетельствует, что наиболее энерговооруженной отраслью народного хозяйства является промышленное производство, а наименее – сельское хозяйство.

Существует определенная связь между потреблением энергии обществом и средней продолжительностью человеческой жизни, как это видно из рис. 2.1.

Из него следует, что «порог» энергопотребления, при котором достигается устойчивая средняя продолжительность жизни порядка 80 лет, равен $7 \cdot 10^3$ кВт·ч на человека в год. Этот порог достигли, или приблизились к нему, такие страны, как Швеция, ФРГ, США, Япония.

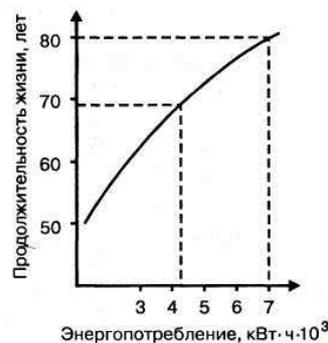


Рисунок 2.1 – Зависимость продолжительности человеческой жизни от величины энергопотребления

2.2. Использование энергии в химической промышленности

Химическое производство принадлежит к числу наиболее энергоемких. Так, если в продукции всей промышленности доля затрат на энергию составляет 2,5 %, то в продукции нефтехимической и химической отраслей она достигает 8,9 %. Химическая отрасль промышленности, производя около 6 % промышленной продукции, потребляет до 12 % всей вырабатываемой электроэнергии. Эта высокая энергоемкость обусловлена значительным потреблением энергии такими химическими производствами, как производство аммиака, фосфора, карбида кальция, карбоната натрия, химических волокон и пластмасс, которое составляет более 60 % электрической и 50 % тепловой энергии всей отрасли.

Потребление энергии химическим производством оценивается его энергоемкостью. Энергоемкость производства – количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции. Она выражается в кВт·ч (кДж) или в тоннах условного топлива (УТ) на тонну продукции. По энергоемкости химические производства делятся на три класса.

I класс. Производства с расходом УТ более 2 тонн ($58 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства химических волокон, ацетилена, капролактама, полиэтилена, акрилонитрила и др.

II класс. Производства с расходом УТ от 1 до 2 тонн ($29 \cdot 10^3$ – $58 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства карбоната натрия, аммиака, карбида кальция, метанола и др.

III класс. Производства с расходом УТ менее 1 тонны ($29 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства разбавленной азотной кислоты, этиленгликоля, уксусной кислоты, анилина, полистирола, двойного суперфосфата и др.

Энергоемкость отдельных производств колеблется в очень широких пределах: от $20 \cdot 10^3$ кВт·ч для алюминия до 60–100 кВт·ч для серной кислоты на тонну продукции.

В химическом производстве энергия используется для проведения химических реакций, сжатия газов и жидкостей, нагрева материалов, осуществления тепловых процессов (ректификация, испарение и др.), проведения механических и гидродинамических процессов (измельчение, фильтрование и др.), транспортировки материалов. Для этих целей используется электрическая, тепловая, топливная, механическая, световая, ядерная и химическая энергия.

Электрическая энергия применяется для проведения электрохимических, электротермических, электромагнитных и электростатических процессов, а также для перемещения материалов и приведения в действие различных механизмов и машин.

Тепловая энергия используется для различных целей. Энергия высокого

потенциала (более 623°K) применяется для высокотемпературной обработки сырья (обжиг и др.) и интенсификации химических реакций. Ее получают за счет сжигания различных видов топлива непосредственно в технологических устройствах. Тепловая энергия среднего ($373\text{--}623^{\circ}\text{K}$) и низкого ($323\text{--}423^{\circ}\text{K}$) потенциала используется в производственных процессах, связанных с изменением физических свойств материалов (нагрев, плавление, дистилляция, выпаривание), для нагрева компонентов при химических процессах, а также для проведения некоторых химических процессов.

Передача тепла осуществляется за счет контакта нагреваемой системы через стенку аппарата с теплоносителем, обладающим высоким теплосодержанием или при непосредственном контакте с нагреваемым материалом. Теплоноситель – вещество или система веществ, используемые в качестве среды для нагревания. В качестве теплоносителей для средне- и низкотемпературных процессов в химической промышленности применяются горячий воздух, горячая вода, насыщенный и перегретый водяной пар, топочные газы, высококипящие органические соединения, твердые зернистые материалы (обычно зерна катализатора).

Топливная энергия при сжигании топлива используется для производства тепла и электроэнергии в ТЭЦ и печах особого назначения и составляет в общем балансе энергии, используемой в химической промышленности, около 50 %.

Механическая энергия используется для выполнения таких физических операций, как измельчение, центрифугирование, перемещение материалов, смещение, в работе различных машин, компрессоров, насосов и вентиляторов и др.

Световая энергия применяется в виде облучения для проведения фотохимических процессов синтеза, например в производстве хлороводорода, галогеналканов и др.

Химическая энергия реализуется в работе химических источников тока различного устройства и назначения.

Ядерная энергия используется для проведения радиационно-химических процессов (например, в процессах полимеризации), производства энергии в АЭС, для анализа, контроля и регулирования процессов производства.

Из всей потребляемой химической промышленностью энергии 40 % составляет электрическая, 50 % – тепловая (в виде теплоносителей – пара и воды) и 10 % топливная энергия.

2.3. Источники энергии

Основными источниками энергии, потребляемой промышленностью, являются горючие ископаемые и продукты их переработки, энергия воды, биомасса и ядерное топливо. В значительно меньшей степени используются

энергия ветра, солнца, приливов, геотермальная энергия. Мировые запасы основных видов топлива оцениваются в $1,28 \cdot 10^{13}$ тонн УТ, в том числе: ископаемые угли – $1,12 \cdot 10^{13}$ тонн, нефть – $7,4 \cdot 10^{11}$ тонн и природный газ – $6,3 \cdot 10^{11}$ тонн УТ.

Выработка энергии на планете в настоящее время составляет $2,93 \cdot 10^{14}$ кВт·ч или $3,35 \cdot 10^7$ МВт·год.

Все энергетические ресурсы подразделяются на первичные и вторичные, возобновляемые и невозобновляемые, топливные и нетопливные (рис. 2.2).

Эксплуатация невозобновляемых энергоресурсов приводит к их исчерпанию и уменьшению энергетического потенциала планеты, а с другой стороны – повышению температуры среды обитания. Поэтому они называются также «добавляющими» тепло источниками энергии. Эксплуатация возобновляемых энергоресурсов сохраняет энергетический потенциал планеты и не изменяет температуру среды обитания. Поэтому они называются «не добавляющими» тепло источниками энергии.

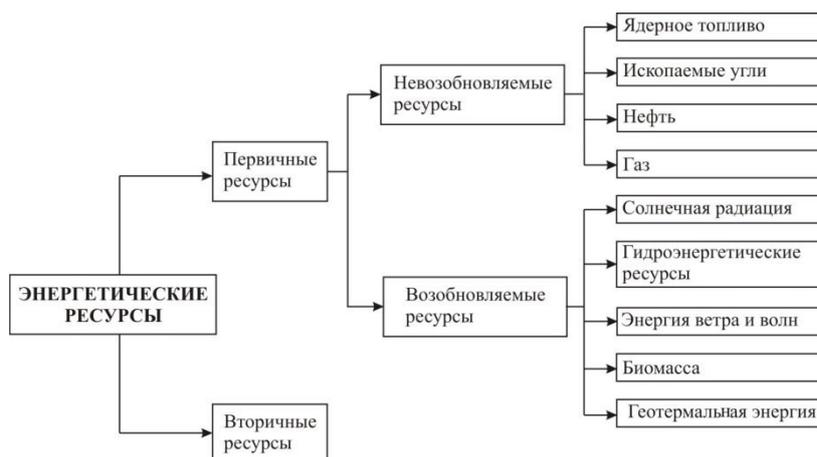


Рисунок 2.2 – Классификация энергетических ресурсов

К топливным энергетическим ресурсам относятся уголь, нефть, природный газ, сланцы, битуминозные пески, торф, биомасса. К нетопливным – гидроэнергия, энергия ветра, лучистая энергия Солнца, глубинная теплота Земли и др.

Вторичные энергоресурсы (ВЭР) – энергетический потенциал конечных, побочных и промежуточных продуктов и отходов химического производства, используемый для энергоснабжения агрегатов и установок. К ВЭР относятся тепловые эффекты экзотермических реакций, теплосодержание отходящих продуктов процесса, а также потенциальная энергия сжатых газов и жидкостей. Наибольшими ВЭР (главным образом в форме тепла) располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности,

металлургии, промышленности строительных материалов, газовой промышленности, тяжелого машиностроения и некоторых других отраслей народного хозяйства.

Важнейшим источником энергии является химическое топливо (ископаемые угли, торф, нефтепродукты, природные и технические газы), составляющие в балансе энергоресурсов химической промышленности до 70 %. Структура потребления химического топлива такова: газ – 19,4 %, твердое топливо – 30,9 %, нефтепродукты – 47,2 %.

Энергетическая ценность химического топлива характеризуется *калорийным эквивалентом и количеством энергии*:

– *калорийный эквивалент* η_k – отношение низшей теплоты сгорания данного топлива к теплоте сгорания УТ, принимаемой за 29260 кДж:

$$\eta_k = \frac{Q^H}{29260}, \quad (2.1)$$

– *количество энергии в кВт·ч* – энергия, получаемая при полном сгорании 1 кг или 1 м³ топлива. Эта величина составляет: для каменного угля 8,0, природного газа –10,6, кокса –7,2, мазута –15,4, обратного коксового газа – 4,8. Для сравнения та же величина для обогащенного урана равна 22,5·10⁶.

Второе место по масштабам энергетического вклада занимают гидроэнергия (ГЭС) и ядерная энергия (АЭС). Доля энергии, вырабатываемой ГЭС, составляет около 12 %. Дальнейшее развитие гидроэнергетики связано с экологическими проблемами, к числу которых относится сокращение площади плодородных земель и изменение климата при строительстве равнинных ГЭС.

АЭС представляют наиболее перспективный источник энергии как электрической, так и тепловой.

Истощение энергоресурсов привело к необходимости изыскания новых видов и источников энергии. К ним относятся водород, а также возобновляемые источники энергии в виде гидроэнергии, энергии ветра и приливов, геотермальной энергии.

Использование водорода в качестве источника энергии определяется следующими его преимуществами как топлива:

– распространением водорода (в литосфере 17 атомов на 100 атомов) и практически неисчерпаемыми запасами воды как источника водорода;

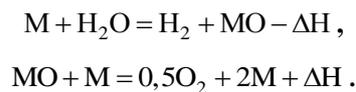
– высоким энергосодержанием, превышающим в 3,5 раза энергосодержание нефти;

– простотой и дешевизной транспортировки (передача водорода дешевле передачи электроэнергии);

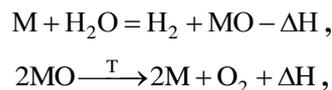
– экологической чистотой продуктов сгорания.

Производство водорода в промышленных масштабах с достаточной степенью экономичности может быть осуществлено электролизом воды, пиролизом воды в плазмотроне, обработкой биомассы водяным паром, фоторазложением воды в присутствии ферментов, проведением термохимических и термоэлектрохимических циклов разложения воды.

Термохимические циклы представляют собой чередование экзо- и эндотермических процессов и протекают при относительно низких температурах (схема «теплового насоса»):



Комбинированные термоэлектрохимические циклы осуществляются с использованием на одной из стадий энергии АЭС:

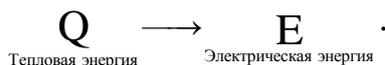


где М – реагент с большим, чем у водорода, сродством к кислороду, что обеспечивает термодинамическую возможность процесса при относительно низкой температуре; MO – оксид, легко диссоциирующий при нагревании.

Использование других альтернативных источников энергии ограничивается проблемой «концентрации энергии» (Н. Н. Семенов). Так, например, все энергетические потребности человечества может удовлетворить всего 0,5 % солнечной энергии, падающей на землю. Однако для ее поглощения и утилизации необходимы гелиоустановки общей площадью 130000 км². В связи с этим возникает задача изыскания более технологичных концентрированных видов энергии. Она может быть решена переходом от традиционной схемы выработки электрической энергии через механическую:



к схеме непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую



Для этой цели используются:

– магнитогиродинамические генераторы (МГД-генераторы), в которых кинетическая энергия низкотемпературной плазмы за счет торможения в магнитном поле переходит в электрическую энергию постоянного тока;

– топливные элементы (электрохимические генераторы), в которых осуществляется непосредственное превращение энергии горения реакционноспособных топлив (водород, спирты, альдегиды и другие активные восстановители) в электрическую энергию.

В обоих случаях КПД этого процесса существенно превышает КПД традиционных процессов.

2.4. Рациональное использование энергии в химической промышленности

Высокая доля энергии в себестоимости химической продукции обусловила необходимость ее рационального и экономичного использования в производстве. Критерием экономичности *использования энергии* всех видов является коэффициент использования энергии, равный отношению количества энергии, теоретически необходимой на производство единицы продукции (W_T), к количеству энергии, практически затраченной на это (W_{Π}):

$$\eta = \frac{W_T}{W_{\Pi}} \quad (2.2)$$

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.

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 технологических схем;
- повышение активности катализаторов;
- замена существующих методов разделения продуктов производства на менее энергоемкие (например, ректификации на экстракцию и т. п.);
- создание комбинированных энерготехнологических схем, объединяющих технологические операции, протекающие с выделением и поглощением энергии (теплоты). Подобное сочетание в одном производстве энергетики и технологии позволяет значительно полнее использовать энергию химических процессов, другие энергоресурсы и повысить производительность энерготехнологических агрегатов.

Ко второй группе энергосберегающих методов относятся:

- уменьшение тепловых потерь за счет эффективной теплоизоляции и уменьшения излучающей поверхности аппаратуры;

- снижение потерь на сопротивление в электрохимических производствах;
- использование вторичных энергетических ресурсов (ВЭР).

ВЭР подразделяются на следующие горючие (топливные), представляющие химическую энергию отходов технологических процессов переработки топлива и горючих газов металлургии; тепловые, представляющие физическую теплоту отходящих газов и жидкостей технологических агрегатов и отходов основного производства, и ВЭР избыточного давления, представляющие потенциальную энергию газов и жидкостей, выходящих из технологических агрегатов, работающих под избыточным давлением.

В зависимости от вида и параметров состояния ВЭР различают четыре направления их использования в производстве:

- топливное направление в виде непосредственного использования горючих компонентов ВЭР в качестве топлива;
- тепловое направление в виде использования тепловых ВЭР;
- силовое направление в виде использования ВЭР для выработки механической или электрической энергии;
- комбинированное направление.

Ниже представлены схемы топливного (рис. 2.3), теплового (рис. 2.4, 2.5, 2.6) и силового (рис. 2.7) направлений использования ВЭР.

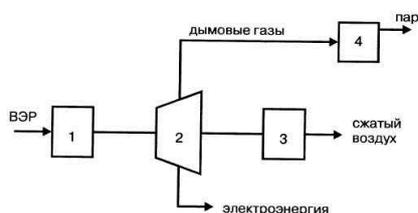


Рисунок 2.3 – Использование горючих ВЭР в качестве топлива в схеме с газовой турбиной:

- 1 – топочная камера; 2 – газовая турбина;
3 – воздушный компрессор; 4 – парогенератор

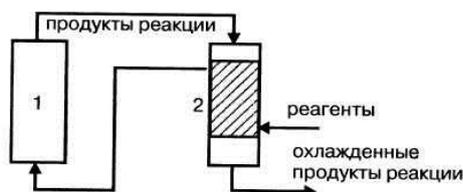


Рисунок 2.4 – Использование тепловых ВЭР в схеме с теплообменником:

- 1 – реактор; 2 – теплообменник

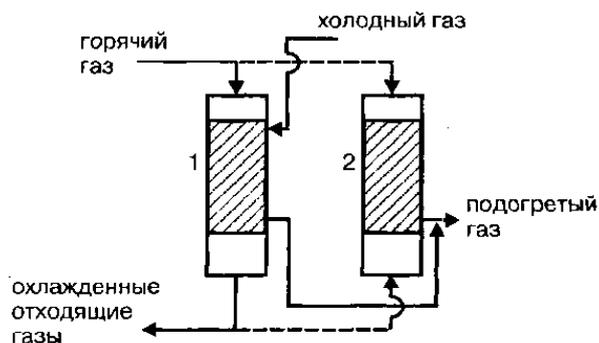


Рисунок 2.5 – Использование тепловых ВЭР в схеме с регенераторами:

1 – регенераторы, работающие на разогрев камеры;

2 – регенератор, работающий на подогрев газа

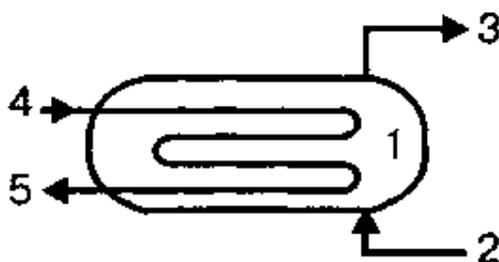


Рисунок 2.6 – Использование тепловых ВЭР для выработки пара в котле-утилизаторе:

1 – котел-утилизатор; 2 – подача воды; 3 – выход пара;

4 – вход нагретого газа; 5 – выход охладившего газа

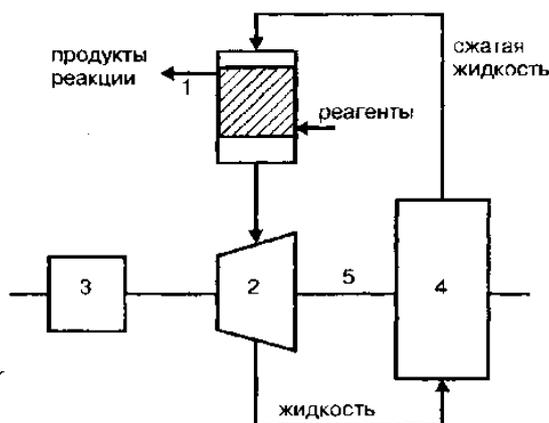


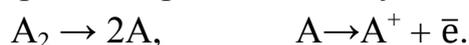
Рисунок 2.7 – Использование части энергии сжатых систем для выработки электроэнергии в схеме «мотор-насос-турбина»:

1 – реактор; 2 – жидкостная турбина; 3 – мотор; 4 – насос; 5 – ось

2.5. Новые виды энергии в химической промышленности

Развитие химической промышленности сопровождается не только количественным ростом энергопотребления, но и качественным изменением его. Это выражается во все более интенсивном внедрении в химическое производство таких новых видов энергии и воздействия на систему, как плазмохимическое, ультразвуковое, фото- и радиационное воздействие, действие низковольтного электрического разряда и лазерного излучения. Эти экстремальные воздействия способствуют активации молекул реакционной системы, возникновению в ней возбужденных частиц и инициированию химического, в том числе с высокой селективностью, процесса. Данная область явлений составляет новую отрасль химии – *химию высоких энергий* (ХВЭ), изучающую состав, свойства и химические превращения в системах, содержащих возбуждающие частицы.

Среди подобных процессов особо перспективными и универсальными являются плазмохимические процессы, то есть химические превращения, протекающие в плазме. Плазмой называется частично или полностью ионизированный газ, в котором содержатся молекулы, атомы, ионы и электроны:



Различают низкотемпературную плазму с температурой 10^3 – 10^4 °К и высокотемпературную с температурой 10^6 – 10^8 °К. В химической технологии для получения различных продуктов применяется низкотемпературная плазма, промышленные методы получения которой разработаны. Высокотемпературная плазма используется в установках типа ТОКАМАГ.

В настоящее время исследованы более 70 технологических плазменных процессов, часть которых внедрена в промышленность. К ним относятся:

- синтез эндотермических тугоплавких соединений (карбиды урана и тантала, нитриды титана, алюминия, вольфрама);
- восстановление металлов из их оксидов и солей (железо, алюминий, вольфрам, никель, тантал);
- окисление различных веществ (азот, хлороводород, оксид углерода, метан);
- пиролиз природного газа, нефтепродуктов;
- одностадийный синтез соединений из простых веществ (аммиак, цианистый водород, гидразин, фторуглеводороды);
- синтез соединений, образующихся только в условиях плазмохимического воздействия (озон, дифторид криптона, оксид серы (II), оксид кремния (I)).

В промышленных масштабах плазмохимические процессы применяются для производства ацетилена и водорода из природного газа, ацетилена, этилена и водорода из нефтепродуктов, синтез-газа в производстве винилхлорида, двуокиси титана и др. Для проведения плазмохимических процессов используются плазменные реакторы различной конструкции.

На рис. 2.8 представлен реактор прямоточного типа, состоящий из четырех основных узлов: плазмотрона, где под воздействием электрической дуги или токов высокой частоты образуется плазма; реактора, в который вводится образовавшаяся плазма и поступают реагенты, закалочного устройства, обеспечивающего быстрое охлаждение (закалку) реакционной смеси, и узла улавливания продуктов реакции.

Для плазмохимических реакторов характерно крайне малое время реакции, составляющее от 10^{-2} до 10^{-5} секунды. Это определяет весьма малые размеры реактора. Плазмохимические процессы легко управляются, оптимизируются и поддаются моделированию. Затраты энергии на их проведение не превышают затрат энергии на традиционные процессы.

Характерным примером плазмохимического процесса является производство ацетилена пиролизом метана.

Для реакции $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 + \Delta\text{H}$, где $\Delta\text{H} = 376$ кДж, константа скорости равна

$$K_C = 10^{12} \cdot e^{\frac{-79000}{RT}}.$$

Весьма высокая энергия активации требует высоких температур процесса. Термодинамически реакция становится возможной при температуре выше 1500°K , при которой энергия Гиббса приобретает отрицательное значение:

$$\Delta G = 96,8 - 0,0647T.$$

В плазмохимическом процессе получения ацетилена по данной схеме в качестве плазмы используется аргон или водород, а закалка продуктов реакции осуществляется впрыскиванием воды. Степень конверсии метана достигает 0,7, а плазменный реактор диаметром 0,15 м, высотой 0,65 м и объемом $0,05 \text{ м}^3$ имеет

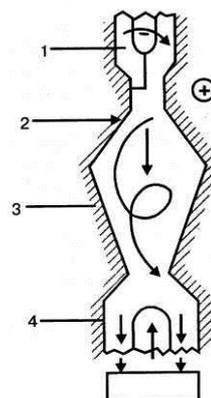


Рисунок 2.8 – Плазменный реактор:

- 1 – плазмотрон;
- 2 – реактор;
- 3 – закалочное устройство;
- 4 – узел улавливания

производительность 25000 т ацетилена в год. По энергоёмкости плазмохимический метод (14,0 кВт·ч/кг) сопоставим с карбидным методом (15,5 кВт·ч/кг), но уступает методам электрокрекинга и термоокислительного пиролиза.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируются химические производства по энергоёмкости?
2. Что называется вторичными энергетическими ресурсами?
3. Как классифицируются вторичные энергетические ресурсы?
4. На каком принципе основано использование вторичных энергетических ресурсов в схеме с теплообменником?
5. Как называется камера, заполненная насадками из кирпича, через которую последовательно проходит горячий и холодный газ?
6. Какое вещество является теплоносителем в котле–утилизаторе?
7. Что называется энергоёмкостью производства?
8. К какому классу энергоёмкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет более 2 тонн ($58 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции?
9. К какому классу энергоёмкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет от 1 до 2 тонн ($29 \cdot 10^3 - 58 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции?
10. К какому классу энергоёмкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет менее 1 тонны ($29 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции?
11. Что называется калорийным эквивалентом топлива?
12. По какой формуле рассчитывается калорийный эквивалент топлива?
13. Какие энергетические ресурсы относятся к возобновляемым?
14. Какие энергетические ресурсы относятся к невозобновляемым?
15. Какие энергетические ресурсы относятся к топливным?
16. Какие энергетические ресурсы относятся к нетопливным?
17. Какой вид топлива обладает самой высокой энергетической ценностью?
18. Что называется коэффициентом использования энергии?
19. По какой формуле рассчитывается коэффициент использования энергии?
20. Какие энергоресурсы являются «не добавляющими» тепло источниками энергии?
21. Какие энергоресурсы являются «добавляющими» тепло источниками энергии?

Вопросы для тестового контроля к теме 2

1. Что называется вторичными энергетическими ресурсами?

- а) энергия, затрачиваемая на производство единицы продукции;
- б) энергетический потенциал конечных, побочных и промежуточных продуктов и отходов химического производства, используемый для энергоснабжения агрегатов и установок;
- в) электрическая энергия, применяемая для проведения электрохимических, электротермических, электромагнитных и электростатических процессов;
- г) энергия, используемая для проведения химических реакций, сжатия газов и жидкостей, осуществления тепловых процессов, проведения механических и гидродинамических процессов.

2. Как классифицируются вторичные энергетические ресурсы?

- а) солнечная радиация, энергия ветра и волн; биомасса; б) газ, нефть, уголь, ядерное топливо; в) невозобновляемые и возобновляемые ресурсы; г) горючая энергия, тепловая энергия, энергия избыточного давления.

3. На каком принципе основано использование вторичных энергетических ресурсов в схеме с теплообменником?

- а) регенерации; б) рекуперации; в) утилизации; г) теплообмена.

4. Как называется камера, заполненная насадками из кирпича, через которую последовательно проходит горячий и холодный газ?

- а) теплообменник; б) котел-утилизатор; в) регенератор; в) контактный аппарат.

5. Что называется энергоемкостью производства?

- а) отношение низшей теплоты сгорания данного топлива к теплоте сгорания УТ, принимаемой за 29260 кДж ;
- б) энергия, получаемая при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 топлива;
- в) вещество или система веществ, используемое в качестве среды для нагревания;
- г) количество энергии, затрачиваемые на получение единицы продукции.

6. К какому классу энергоемкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет более $2 \text{ тонн } (58 \cdot 10^3 \text{ кДж})$ на тонну продукции?

- а) первому; б) второму; в) третьему; г) четвертому.

7. К какому классу энергоемкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет от 1 до $2 \text{ тонн } (29 \cdot 10^3 - 58 \cdot 10^3 \text{ кДж})$ на тонну продукции?

- а) к первому; б) ко второму; в) к третьему; г) к четвертому.

8. К какому классу энергоемкости относится производство, если расход удельного топлива на тонну производимой продукции составляет менее

1 тонны ($29 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции?

а) первому; б) второму; в) третьему; г) четвертому.

9. Что называется калорийным эквивалентом топлива?

а) отношение низшей теплоты сгорания данного топлива к теплоте сгорания УТ, принимаемой за 29260 кДж;

б) энергия, получаемая при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 топлива;

в) вещество или система веществ, используемое в качестве среды для нагревания;

г) количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции.

10. По какой формуле рассчитывается калорийный эквивалент топлива?

а) $\eta_k = 7,3Q$; б) $\eta_k = \frac{Q^H}{29260}$; в) $\eta = \frac{W_T}{W_{II}}$; г) $Q = I t$.

11. Какой вид топлива обладает самой высокой энергетической ценностью?

а) уголь; б) нефть; в) природный газ; г) сланцы; д) битуминозные пески; е) торф; ж) биомасса; з) ядерное топливо.

12. Что называется коэффициентом использования энергии?

а) отношение количества энергии, теоретически необходимой на производство единицы продукции, к количеству энергии, практически затраченной на это;

б) отношение низшей теплоты сгорания данного топлива к теплоте сгорания УТ, принимаемой за 29260 кДж;

в) энергия, получаемая при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 топлива;

г) количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции.

13. По какой формуле рассчитывается коэффициент использования энергии?

а) $\eta_k = 7,3Q$; б) $\eta_k = \frac{Q^H}{29260}$; в) $\eta = \frac{W_T}{W_{II}}$; г) $Q = I t$.

14. Какие энергоресурсы являются «не добавляющими» тепло источниками энергии?

а) первичные; б) вторичные; в) возобновляемые; г) невозобновляемые.

15. Какие энергоресурсы являются «добавляющими» тепло источниками энергии?

а) первичные; б) вторичные; в) возобновляемые; г) невозобновляемые.

16. Какое количество энергии (в кВт·ч) выделяется при полном сгорании 1 кг каменного угля?

а) 8,0; б) 10,6; в) 7,2; г) 15,4; д) 4,8.

17. Какое количество энергии (в кВт·ч) выделяется при полном сгорании 1 м^3 природного газа?

а) 8,0; б) 10,6; в) 7,2; г) 15,4; д) 4,8.

18. Какое количество энергии (в кВт·ч) выделяется при полном сгорании 1 кг кокса?

а) 8,0; б) 10,6; в) 7,2; г) 15,4; д) 4,8.

19. Какое количество энергии (в кВт·ч) выделяется при полном сгорании 1 кг мазута?

а) 8,0; б) 10,6; в) 7,2; г) 15,4; д) 4,8.

20. Какое количество энергии (в кВт·ч) выделяется при полном сгорании 1 м³ обратного коксового газа?

а) 8,0; б) 10,6; в) 7,2; г) 15,4; д) 4,8.

21. Невозобновляемые энергетические ресурсы называются:

а) добавляющими; б) недобавляющими; в) вторичными; г) нетопливными.

22. Возобновляемые энергетические ресурсы называются:

а) добавляющими; б) недобавляющими; в) вторичными; г) нетопливными.

23. В МГД-генераторах происходит переход энергии:

а) из тепловой в механическую; б) из механической в электрическую; в) из тепловой в электрическую; г) из кинетической в потенциальную.

24. Как классифицируются химические производства по энергоёмкости?

а) 1-го, 2-го, 3-го класса; б) производства с расходом УТ более 2 т на тонну продукции, производства с расходом УТ от 1 до 2 т на тонну продукции; в) производства с расходом менее 1 т на тонну продукции; г) высокого и низкого потенциалов; д) высокоэнергоёмкие и низкоэнергоёмкие

25. Какой компонент является теплоносителем в котле утилизаторе?

а) перегретый пар; б) вода; в) воздух; г) дымовые газы.

26. Какие энергетические ресурсы относятся к возобновляемым?

а) ядерное топливо; б) ископаемые угли; в) нефть; г) газ; д) энергия ветра и волн; е) геотермальная энергия.

27. Какие энергетические ресурсы относятся к невозобновляемым?

а) биомасса; б) солнечная радиация; в) ядерное топливо; г) нефть.

28. Какие энергетические ресурсы относятся к топливным?

а) уголь; б) природный газ; в) гидроэнергия; г) энергия ветра.

Тема 3

ВОДА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Вопросы

3.1. Использование воды в химическом производстве

3.2. Источники водоснабжения химических производств

3.3. Промышленная водоподготовка

3.1. Использование воды в химическом производстве

Химическая промышленность – один из крупнейших потребителей воды. Вода используется почти во всех химических производствах для разнообразных целей. На отдельных химических предприятиях потребление воды достигает 1 млн. м³ в сутки. Превращение воды в один из важнейших элементов химического производства объясняется:

- наличием комплекса ценных свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость, низкая температура кипения и др.);
- доступностью и дешевизной (затраты исключительно на извлечение и очистку);
- нетоксичностью;
- удобством использования в производстве и транспортировки.

В химической промышленности вода используется в следующих направлениях:

1. Для технологических целей в качестве:

- растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;
- среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировки твердых материалов в виде пульпы и др.);
- промывной жидкости для газов;
- экстрагента и абсорбента различных веществ.

2. Как теплоноситель (в виде горячей воды и пара) и хладагента для обогрева и охлаждения аппаратуры.

3. В качестве сырья и реагента для производства различной химической продукции (например, водорода, ацетилен, серной и азотной кислот и др.)

Воды морей и океанов являются источниками сырья для добычи многих химических веществ. В промышленных масштабах из них извлекаются хлориды натрия и магния, бром, иод и другие продукты. В настоящее время их рассматривают и как потенциальные источники получения многих других элементов. Так, например, содержание элементов в водах Океана составляет (%): калия – $3,8 \cdot 10^{-2}$, ванадия – $5 \cdot 10^{-8}$, золота – $4 \cdot 10^{-10}$, серебра – $5 \cdot 10^{-9}$, урана – $2 \cdot 10^{-7}$. Приняв массу воды на планете равной – $1,4 \cdot 10^{18}$ тонн, получим соответственно содержание в ней золота $5,6 \cdot 10^6$ тонн и урана $2,8 \cdot 10^9$ т. Всего 0,01 % этой массы урана достаточно для обеспечения энергией всей планеты на протяжении 100 лет.

К новым промышленным методам получения полезных компонентов из вод Мирового океана относятся эксплуатируемые в Японии установки по извлечению урана с помощью комплексных соединений и отечественный проект «Гидрометалл» по извлечению из конкреций Тихого океана железа и марганца, схема которого приведена на рис. 3.1.

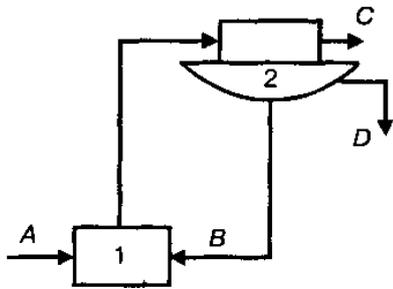


Рисунок 3.1 – Схема «Гидрометалл»:

1 – подводный реактор для переработки конкреций;

2 – плавучая база.

А – извлекаемые со дна конкреции;

В – реагенты для переработки конкреций, подаваемые в реактор;

С – готовая продукция;

Д – отработанное сырье, возвращаемое в океан

в химической и нефтехимической промышленности. Данная задача решается путем:

- разработки научно обоснованных норм расхода воды на технологические операции;
- максимально полного использования отходов и снижения за счет этого потребности в очистительных сооружениях;
- замены водяного охлаждения аппаратуры воздушным;
- организации замкнутых без сточных производств и водооборотных циклов.

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.

Масштабы потребления воды химической промышленностью зависят от типа производства и колеблются в широких пределах. Так, расходные коэффициенты по воде (в м³ на тонну продукции) составляют: для азотной кислоты 200, вязкого волокна 1200, аммиака 1500, синтетического каучука 1600, капронового волокна 2500. Например, завод капронового волокна расходует такое же количество воды, как город с населением 120000 человек, а специализированный завод пластических масс по потреблению воды эквивалентен городу с населением 400000 человек.

Громадный расход технологической воды наряду с большим объемом загрязненных вод, сбрасываемых химическими предприятиями (до 40 % стока речных вод используется только на разбавление их до безопасной концентрации содержащихся в них веществ), выдвигает первоочередную задачу рационального использования водных ресурсов в

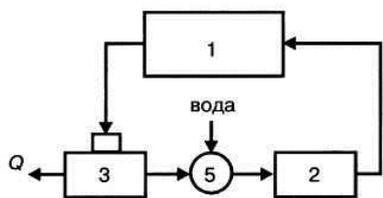


Рисунок 3.2 – Цикл с охлаждением обратной воды:

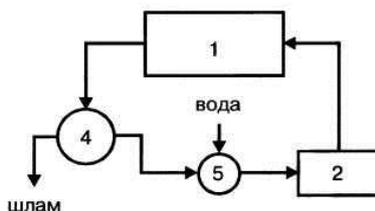


Рисунок 3.3 – Цикл с очисткой обратной воды:

- 1 – технологическая установка (цех); 2 – насосная станция;
3 – градирня (бассейн); 4 – очистные сооружения;
5 – камера для пополнения потерь воды

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

– вода только нагревается и должна быть перед возвратом охлаждена в градирнях или бассейнах (рис. 3.2);

– вода только загрязняется и должна быть перед возвратом очищена в специальных очистных сооружениях (рис. 3.3);

– вода нагревается и загрязняется. Данный тип водооборота представляет комбинацию водооборотов первого и второго типов (рис. 3.4).

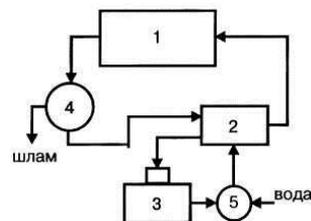


Рисунок 3.4 – Цикл с очисткой и охлаждением обратной воды:

- 1 – технологическая установка (цех); 2 – насосная станция; 3 – градирня (бассейн); 4 – очистные сооружения; 5 – камера для пополнения потерь воды

Критерием эффективности водооборотного цикла является коэффициент использования воды:

$$K_B = \frac{V_3 - V_{сб}}{V_3}, \quad (3.1)$$

где V_3 и $V_{сб}$ – количества забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды соответственно. В химической промышленности доля оборотного водоснабжения достигает 85 – 90 %.

3.2. Источники водоснабжения химических производств

Общее количество воды на Земле составляет $1,386 \cdot 10^9$ куб. км ($1,386 \cdot 10^{18}$ м³), или $1,4 \cdot 10^{18}$ тонн. Большая часть этой воды находится в постоянном кругообороте

под воздействием тепловой энергии солнца и теплоты земных недр. Природная вода подразделяется на атмосферную, поверхностные воды, подземные воды и морскую (океанскую) воду.

Атмосферная вода, выпадающая в виде дождя и снега, содержит минимальное количество примесей, главным образом в виде растворенных газов (кислорода, оксида углерода (II), азота, сероводорода), бактерий, а в промышленных районах также оксиды азота и серы и различные органические вещества.

Поверхностные воды представляют собой воды открытых водоемов: рек, озер, каналов, водохранилищ. В состав поверхностных вод входят различные минеральные и органические вещества, природа и концентрация которых зависят от климатических, геоморфологических, почвенно-геологических условий, а также от агро- и гидротехнических методов, развития промышленности в регионе и других факторов.

К подземным водам относятся воды артезианских скважин, колодцев, ключей и гейзеров. Для них характерно высокое содержание минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и малое содержание органических веществ.

Морская вода представляет многокомпонентный раствор электролитов и содержит практически все элементы, входящие в состав литосферы. В ней растворены также различные газы.

В зависимости от солесодержания природные воды делятся на пресные (содержание солей менее 1 г/кг), солоноватые (содержание солей 1–10 г/кг) и соленые (содержание солей более 10 г/кг). Из общего объема гидросферы планеты запасы пресных вод составляют всего 0,03 %, при этом источниками промышленного водоснабжения становятся преимущественно только речные воды, что связано со значительной протяженностью их береговой линии. В настоящее время на промышленные цели расходуется до 9 % общего стока пресной воды, что составляет 700 куб. км в год.

Вода, используемая в химической промышленности (технологическая вода) должна удовлетворять по качеству определенным требованиям того или иного производства. Качество воды определяется совокупностью ее физических и химических характеристик, к которым относятся: цвет, прозрачность, запах, общее солесодержание, жесткость, окисляемость, реакция (рН), которые зависят от содержания в воде различных примесей. Для промышленных вод важнейшими из этих характеристик являются жесткость, окисляемость, реакция и содержание примесей различной дисперсности.

Жесткость – свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей кальция и магния. В зависимости от природы анионов различают временную (устраняемую, карбонатную) жесткость, зависящую от наличия в воде бикарбонат-

ионов HCO_3^- , $J_{\text{в}}$, и постоянную (некарбонатную) жесткость, вызываемую присутствием хлорид-ионов Cl^- , нитрат-ионов NO_3^- и сульфат-ионов SO_4^{2-} , $J_{\text{п}}$. Сумма временной и постоянной жесткостей называется общей жесткостью воды:

$$J_{\text{о}} = J_{\text{в}} + J_{\text{п}}. \quad (3.2)$$

Жесткость воды выражается суммой концентраций ионов кальция и магния, содержащихся в 1 литре воды, то есть в ммоль/дм³. По значению общей жесткости воды делятся на мягкую ($J_{\text{о}}$ менее 2), средней жесткости ($J_{\text{о}} = 2-10$) и жесткую ($J_{\text{о}}$ более 10).

Окисляемость – свойство воды, обусловленное присутствием в ней органических веществ, легкоокисляющихся соединений железа и сероводорода, способных окисляться различными окислителями. Так как состав этих примесей неопределен, окисляемость воды выражается в количестве перманганата калия или эквивалентном ему количестве кислорода, затраченного на окисление 1 литра воды, то есть мг/л.

Активная реакция воды характеризует ее кислотность и щелочность. Она зависит от присутствия в воде некоторых газов, реагирующих с водой (хлор, оксид углерода и др.), растворимых гуминовых кислот и веществ, вносимых в водоем промышленными стоками. Для большинства природных вод активная среда характеризуется величиной $\text{pH} = 6,5 - 8,5$.

3.3. Промышленная водоподготовка

Вредное влияние примесей, содержащихся в промышленной воде, зависит от их химической природы, концентрации, дисперсного состояния, а также технологии конкретного производства, использующего воду. Все вещества, присутствующие в воде, могут находиться в виде истинного раствора (соли, газы, некоторые органические соединения, в коллоидном состоянии (алюмо- и железосиликаты, некоторые гидроксиды, кремневая кислота, органические соединения типа лигнина и др.) и во взвешенном состоянии (глинистые, песчаные и известковые частицы).

Растворенные в воде вещества образуют при нагреве накипь на стенках аппаратуры и вызывают коррозионное разрушение ее. Коллоидные примеси вызывают загрязнение диафрагм электролизеров, вспенивание воды. Грубодисперсные взвеси засоряют трубопроводы, снижая их производительность, могут вызвать их закупорку. Все это вызывает необходимость предварительной подготовки воды, поступающей на производство водоподготовки.

Водоподготовкой называют комплекс операций по удалению из природной

воды вредных для производства примесей, содержащихся в ней в виде взвесей, коллоидных частиц, растворенных солей и газов. В водоподготовку входят операции осветления, умягчения, дегазации, а в отдельных случаях обессоливания и для питьевой воды обеззараживания. Схема *промышленной* водоподготовки приведена на рис. 3.5.

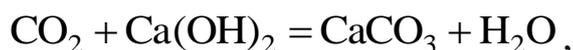


Рисунок 3.5 – Схема промышленной водоподготовки

Осветление воды достигается отстаиванием ее с последующим фильтрованием через зернистый материал различной дисперсности. Для коагуляции коллоидных примесей и абсорбции окрашенных веществ, содержащихся в воде, к ней добавляют электролиты – сульфаты алюминия и железа.

Обеззараживание воды обеспечивается ее хлорированием (хлорной известью $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) или озонированием.

Дегазация – удаление из воды растворенных газов – достигается химическим способом, при котором газы поглощаются химическими реагентами, например в случае диоксида углерода:



или физическими способами термической деаэрации на воздухе или в вакууме.

Обессоливание применяется в тех производствах, где к воде предъявляются особо жесткие требования по чистоте, например при получении полупроводниковых материалов, химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов. Обессоливание воды достигается методом ионного обмена, дистилляцией и электродиализом.

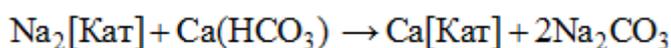
Метод ионного обмена основан на свойстве некоторых твердых тел (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяются на катиониты и аниониты.

Катиониты – нерастворимые в воде вещества, которые являются солями или кислотами с анионом, обуславливающим нерастворимость в воде; катион (натрий или водород) способен вступать в обменную реакцию с катионами раствора. Катиониты соответственно называются Na – катионитами и H – катионитами.

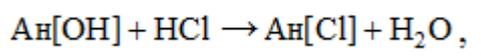
Аниониты – основания или соли с твердым, нерастворимым катионом. Они содержат подвижную гидроксильную группу (ОН – аниониты).

Катиониты содержат подвижные катионы натрия или водорода, а аниониты подвижные ионы гидроксила. В качестве катионитов применяют сульфогли, алюмосиликаты (пермутит, цеолит и др.), в качестве анионитов искусственные смолы, например карбамидные.

Соответственно процессы ионного обмена подразделяются на $H(Na)^+$ катионирование, например

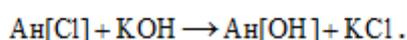
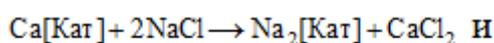


и анионирование, например



где [Кат] и [Ан] – не участвующая в обмене матрица ионита.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса обессоливания. Поглощающая способность ионита характеризуется его обменной емкостью, равной количеству ионов кальция и магния, которое может поглотить единица объема или массы ионита, выраженная в граммэквивалентах: г-экв/м³ и г-экв/кг. От величины обменной емкости при данном объеме ионита зависит время рабочего цикла ионитовых фильтров. При насыщении ионита он может быть регенерирован промывкой растворами для H - катионитов кислоты, а катионитов хлорида натрия и для анионитов – раствором щелочи. В приведенных выше примерах работы анионитов при этом протекают реакции:



Полное обессоливание воды обеспечивается ее дистилляцией (термическое обессоливание) обычно после того, как вода предварительно очищена с помощью ионитовых фильтров.

На рис. 3.6 приведена схема обессоливания воды методом ионного обмена.

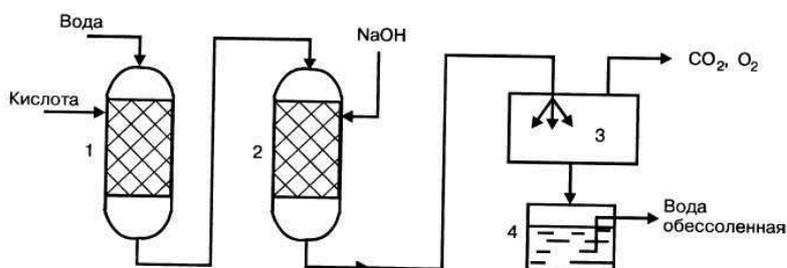


Рисунок 3.6 – Схема установки для обессоливания воды:

- 1 – катионитный фильтр; 2 – анионитный фильтр;
- 3 – дегазатор; 4 – сборник очищенной воды

Вода последовательно проходит через катионитный и анионитный фильтры и поступает, распыляясь, в дегазатор, где из нее удаляются растворенные диоксид углерода, кислород и другие газы. Для регенерации катионита в фильтр периодически подается кислота или раствор хлорида натрия, для регенерации анионита – раствор щелочи.

Электродиализом называется процесс диализа под воздействием электрического поля. При этом выделение солей из диализируемого раствора происходит в результате перемещения ионов через пористые мембраны, содержащие катионит (у катода) и анионит (у анода), с последующим их разрядом на электродах. На рис. 3.7 представлена схема электродиализатора для обессоливания воды.

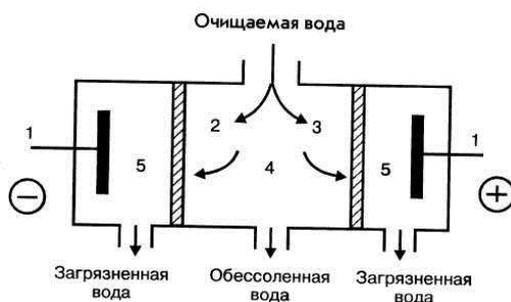


Рисунок 3.7 – Схема электродиализатора:

- 1 – электроды; 2 – катионитовая мембрана; 3 – анионитовая мембрана;
4 – внутренняя камера; 5 – внешние камеры

Одной из основных и обязательных операций водоподготовки технологической воды является ее умягчение.

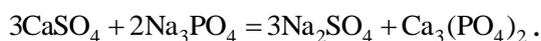
Умягчением называется обработка воды для понижения ее жесткости, то есть уменьшения концентрации ионов Ca^{+2} различными физическими, химическими и физико-химическими методами.

При физическом методе воду нагревают до кипения, в результате чего растворимые гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в их карбонаты, выпадающие в осадок:

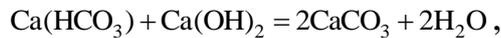


Данным методом удаляется только временная жесткость.

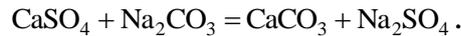
К химическим методам умягчения относятся фосфатный и известковосодовый, заключающиеся в обработке воды тринатрийфосфатом или смесью гидроксида кальция и карбоната натрия. В первом случае протекает реакция образования нерастворимого трикальцийфосфата, выпадающего в осадок:



Во втором случае протекают две реакции. Бикарбонаты кальция и магния реагируют с гидроксидом кальция, чем устраняется временная жесткость:



а сульфаты, нитраты и хлориды — с карбонатом натрия, чем устраняется постоянная жесткость:



Физико-химический метод ионообменного умягчения воды был описан выше.

Водоподготовка в химическом производстве представляет весьма трудоемкий процесс и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. На современных химических предприятиях доля капитальных затрат на водоподготовку составляет 10–15 % общего объема расходов на производство химической продукции.

Современные схемы промышленной водоподготовки включают все основные операции: осветление в грубых и коагуляционных отстойниках, фильтрование через зернистый материал, умягчение методом ионного обмена, дегазацию. На рис. 3.8 представлена подобная схема водоподготовки промышленных вод.

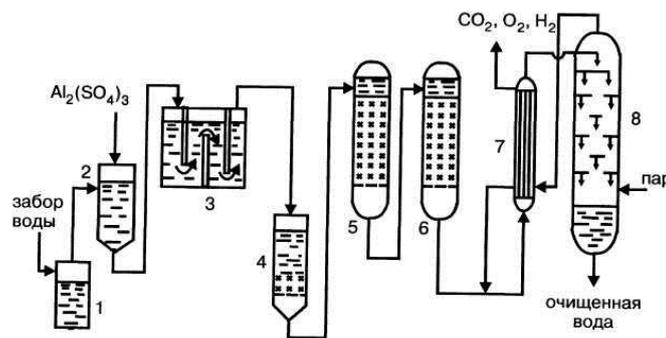


Рисунок 3.8 – Схема подготовки промышленных вод:

- 1 – грубый отстойник; 2 – смеситель коагулянта;
 3 – коагуляционный отстойник; 4 – фильтр; 5 – катионитный фильтр;
 6 – анионитный фильтр; 7 – теплообменник; 8 – деаэратор

Пример решения задачи

К 25 см^3 водопроводной воды прибавили 5 см^3 аммиачной буферной смеси и индикатор эриохром черный Т. Полученный раствор оттитровали 0,02 н раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из винно-красной в ярко-голубую. Титрование повторили 3 раза. Средний объём ЭДТА, израсходованный на титрование, составил $V_{1 \text{ ср}}(\text{ЭДТА}) \text{ см}^3$. Аналогичный эксперимент повторили с водопроводной водой, прокипяченной в течение 30 минут. Средний объём ЭДТА, израсходованный на титрование, составил $V_{2 \text{ ср}}(\text{ЭДТА}) \text{ см}^3$. Рассчитать общую и постоянную жесткости водопроводной воды.

$$V_{1\text{ ср}}(\text{ЭДТА}) = 3,00 \text{ см}^3, V_{2\text{ ср}}(\text{ЭДТА}) = 2,50 \text{ см}^3.$$

1. Вычисление общей жесткости воды производят по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{1\text{ ср}}(\text{ЭДТА})}{V_{\text{а.ч.}}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ ммоль} / \text{дм}^3,$$

где $J_{\text{общ}}$ – общая жесткость воды, ммоль/дм³;

$C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалентов раствора ЭДТА, моль/дм³;

$V_{1\text{ ср}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем ЭДТА, израсходованный на титрование воды до кипячения, см³;

$V_{\text{а.ч.}}(\text{H}_2\text{O})$ – аликвотная часть анализируемой воды, см³.

$$J_{\text{общ}} = 0,02 \cdot 3,00 \cdot 1000 / 25,00 = 2,4 \text{ ммоль} / \text{дм}^3$$

2. Вычисление временной жесткости воды производят по формуле

$$J_{\text{вр}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{2\text{ ср}}(\text{ЭДТА})}{V_{\text{а.ч.}}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ ммоль} / \text{дм}^3,$$

где $V_{2\text{ ср}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем воды, израсходованный на титрование воды после кипячения, см³.

$$J_{\text{вр}} = 0,02 \cdot 2,50 \cdot 1000 / 25,00 = 2,0 \text{ ммоль} / \text{дм}^3.$$

3. Постоянную жесткость рассчитывают по разности общей и временной

$$J_n = J_{\text{общ}} - J_{\text{вр}} = 2,4 - 2,0 = 0,4 \text{ ммоль} / \text{дм}^3.$$

Вопросы для самопроверки

1. Какое свойство воды обусловлено наличием в ней солей кальция и магния?
2. Наличие каких солей в воде обуславливает её временную жесткость?
3. Наличие каких солей в воде обуславливает её постоянную жесткость?
4. От какой жесткости можно избавиться при кипячении воды?
5. Какие вещества используют для химического способа умягчения воды?
6. Как называются полимерные вещества, способные к ионному обмену при пропускании через них загрязненной воды?
7. Какое свойство воды обусловлено присутствием в ней органических веществ?
8. Какая реакция воды характеризует её кислотность и щелочность?
9. Какие вещества используют для обеззараживания воды?

10. Какие вещества используют для коагуляции коллоидных примесей, содержащихся в воде?
11. Вода с каким солесодержанием относится к пресной?
12. Вода с каким солесодержанием относится к солоноватой?
13. Вода с каким солесодержанием относится к соленой?
14. Какое свойство воды называется окисляемостью?
15. С какой целью осуществляют дегазацию воды?
16. Какими методами осуществляют обеззараживание воды?
17. Какие способы относятся к физическим способам умягчения воды?
18. Какие способы относятся к физико-химическим способам умягчения воды?
19. Какие способы относятся к химическим способам умягчения воды?
20. Какие вещества используются в качестве катионитов?

Вопросы для тестового контроля к теме 3

1. Какое свойство воды обусловлено наличием в ней солей кальция и магния?

а) кислотность; б) щелочность; в) жесткость; в) окисляемость (ХПК).

2. Присутствие каких солей в воде обуславливает её временную жесткость?

а) карбонатов магния и кальция; б) бикарбонатов кальция и магния; в) нитратов, хлоридов, сульфатов кальция и магния; д) фосфатов кальция и магния.

3. Присутствие каких солей в воде обуславливает её постоянную жесткость?

а) карбонатов магния и кальция; б) бикарбонатов кальция и магния; в) нитратов, хлоридов, сульфатов кальция и магния; д) фосфатов кальция и магния.

4. Какую жесткость можно удалить кипячением воды?

а) общую; б) постоянную; в) суммарную; г) временную.

5. Какие вещества используют для химического способа умягчения воды?

а) фосфат натрия, гидроксид кальция, карбонат натрия; б) нитрат кальция, хлорид магния, сульфат алюминия; в) сульфат железа (III), сульфат железа (II), нитрат магния; г) гидрокарбонат магния, гидрокарбонат кальция, хлорид кальция.

6. Как называются полимерные вещества, способные к ионному обмену при пропускании через них загрязненной воды?

а) керамические фильтры; б) адсорбенты; в) абсорбенты; г) иониты.

7. Какое свойство воды обусловлено присутствием в ней органических веществ и легкоокисляющихся соединений железа и серы?

а) кислотность; б) щелочность; в) жесткость; г) окисляемость.

8. Какая реакция воды характеризует её кислотность и щелочность?

а) жесткая; б) кислая; в) щелочная ; г) активная.

9. Какие вещества используют для обеззараживания воды?

а) хлорную известь, озон; б) сульфат алюминия; в) гидроксид кальция; г) фосфат натрия.

10. Какие вещества используют для коагуляции коллоидных примесей, содержащихся в воде?

а) сульфат железа (II); б) сульфат кальция; в) сульфат магния; г) сульфат бария.

11. Вода с каким солесодержанием относится к пресной?

а) с содержанием солей менее 0,5 кг; б) с содержанием солей менее 1 г/кг); в) с содержанием солей 1–10 г/кг; г) с содержанием солей более 10 г/кг.

12. Вода с каким солесодержанием относится к солоноватой?

а) с содержанием солей менее 0,5 кг; б) с содержанием солей менее 1 г/кг); в) с содержанием солей 1–10 г/кг; г) с содержанием солей более 10 г/кг.

13. Вода с каким солесодержанием относится к соленой?

а) с содержанием солей менее 0,5 кг; б) с содержанием солей менее 1 г/кг); в) с содержанием солей 1–10 г/кг; г) с содержанием солей более 10 г/кг.

14. Какое свойство воды называется окисляемостью?

а) свойство воды, обусловленное присутствием в ней органических веществ, легкоокисляющихся соединений железа и сероводорода; б) свойство воды, характеризующее её кислотность и щелочность; в) свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей кальция и магния; г) свойство воды, обусловленное присутствием в ней нерастворимых примесей песка, глины, почвы.

15. С какой целью осуществляют дегазацию воды?

а) с целью удаления из воды растворимых солей кальция и магния; б) с целью удаления из воды растворенных в ней газов; в) с целью удаления из воды коллоидных частиц; д) с целью удаления из воды нерастворимых примесей песка, глины, почвы.

16. Какой способ относится к физико-химическим способам умягчения воды?

а) дистилляция; б) обработка гашеной известью; в) термическая обработка; г) пропускание воды через ионообменные смолы.

17. Какие способы относятся к химическим способам умягчения воды?

а) ионообменный; б) известково-содовый и фосфатный; в) коллоидный; г) термический.

18. Какой ион в составе Н-катионита способен вступать в обменную реакцию с катионами раствора?

а) ион кальция; б) ион магния; в) ион водорода; г) гидроксильная группа.

19. Какой ион в составе анионита способен вступать в обменную реакцию с анионами раствора?

а) ион кальция; б) ион магния; в) ион водорода; г) гидроксильная группа.

20. Обменная ёмкость ионита – это:

- а) свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей кальция и магния;
б) количество ионов кальция и магния, которое может поглотить единица объема или массы ионита;
в) свойство воды, обусловленное присутствием в ней органических веществ
г) количество ионов водорода или натрия, которое может поглотить единица объема или массы ионита.

21. Растворы каких веществ используются для регенерации Н-катионита?

а) кислот; б) щелочей; в) хлорида натрия; г) сульфата алюминия.

22. Растворы каких веществ используются для регенерации Na-катионита?

а) кислот; б) щелочей; в) хлорида натрия; г) сульфата алюминия.

23. Растворы каких веществ используются для регенерации анионита?

а) кислот; б) щелочей; в) хлорида натрия; г) сульфата алюминия.

24. В каких единицах выражается жесткость воды?

а) моль/л; б) г/л; в) г/м³; г) ммоль/дм³.

25. В каких единицах выражают обменную ёмкость ионита?

а) г-экв/м³ или г-экв/кг; б) моль/л; в) г/л; г) ммоль/л.

26. Вода с какой жесткостью относят к мягкой?

а) J_0 менее 2; б) $J_0 = 2-10$; в) J_0 более 10; г) $J_0 = 0$.

27. Вода с какой жесткостью относится к воде средней жесткости?

а) J_0 менее 2; б) $J_0 = 2-10$; в) J_0 более 10.

28. Вода с какой жесткостью относится к жесткой?

а) J_0 менее 2; б) $J_0 = 2-10$; в) J_0 более 10.

29. Какая формула соответствует формуле хлорной извести?

а) O_3 ; б) $Ca(ClO)_2$; в) HCl ; г) $KMnO_4$.

30. Какими методами осуществляется обеззараживание воды?

а) дегазацией; б) озонированием; в) фильтрованием; г) хлорированием.

31. Какие способы относятся к физическим способам умягчения воды?

а) дистилляция; б) обработка фосфатом натрия; в) термическая обработка; г) пропускание воды через иониты.

Обязательное домашнее задание по теме 3 «Вода в химической промышленности»

К 25 см³ водопроводной воды прибавили 5 см³ аммиачной буферной смеси и индикатор эриохром черный Т. Полученный раствор оттитровали 0,02 н раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из винно-красной в ярко-

голубую. Титрование повторили 3 раза. Средний объём ЭДТА, израсходованный на титрование, составил $V_{1\text{cp}}(\text{ЭДТА}) \text{ см}^3$. Аналогичный эксперимент повторили с водопроводной водой, прокипяченной в течение 30 минут, Средний объём ЭДТА, израсходованный на титрование, составил $V_{2\text{cp}}(\text{ЭДТА}) \text{ см}^3$. Рассчитать общую и постоянную жесткости водопроводной воды. Оценить жесткость исследуемой воды (мягкая, средней жесткости, жесткая).

№ варианта	$V_{1\text{cp}}(\text{ЭДТА}), \text{ см}^3$	$V_{2\text{cp}}(\text{ЭДТА}), \text{ см}^3$
1	5,0	4,5
2	5,1	4,4
3	5,2	4,3
4	5,3	4,2
5	5,4	4,1
6	5,5	4,0
7	5,6	3,9
8	5,7	3,8
9	5,8	3,7
10	5,9	3,6
11	6,0	3,5
12	6,1	3,4
13	6,2	3,3
14	6,3	3,2
15	6,4	3,1
16	6,5	3,0
17	6,6	4,5
18	6,7	4,4
19	6,8	4,3
20	6,9	4,2
21	7,0	4,1
22	7,1	4,0
23	7,2	3,9
24	7,3	3,8
25	7,4	3,7

Тема 4

ЭКОНОМИКА ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Вопросы

- 4.1. Техничко-экономические показатели химического производства.
- 4.2. Структура экономики химической промышленности.
- 4.3. Материальный и энергетический балансы химического производства.

4.1. Техничко-экономические показатели химического производства

Для химической промышленности как отрасли крупномасштабного материального производства имеет значение не только технический, но и тесно связанный с ним экономический аспект, от которого зависит нормальное функционирование и развитие производства. Этот аспект рассматривает экономика химической промышленности, то есть наука, изучающая уровень использования всех видов ресурсов химического производства и разрабатывающая на основе его анализа наиболее эффективные пути и методы его организации и развития.

Важнейшим критерием, характеризующим совершенство химического производства, является его экономическая эффективность. Она зависит от мощностей технологических установок, используемых в производстве, на которых вырабатывается продукция, и от научного и технического уровней, на которых осуществляется технологический процесс.

Техничко-экономический уровень химического производства определяется совокупностью *техничко-экономических показателей* (ТЭП). К ним относятся расходные коэффициенты по сырью и энергии, выход готового продукта и степень превращения сырья, селективность процесса, производительность, интенсивность работы аппарата, качество продукции, производительность труда, себестоимость продукции.

ТЭП производства зависят от ряда факторов, характеризующих состояние производства. К ним относятся: возраст предприятия (величина физического и морального износа), техническое состояние оборудования, степень автоматизации производства, квалификация кадров, уровень организации труда, прогрессивность используемых технологий.

ТЭП отражают возможности предприятия выпускать продукцию заданной номенклатуры и качества, удовлетворяющей требованиям заказчика (ГОСТ, ОСТ, ТУ), и в заданном количестве. Они являются критериями, позволяющими установить экономическую целесообразность организации данного производства и его рентабельность, а также сравнивать по эффективности различные производства одного профиля. ТЭП используются для текущей оценки состояния

производства, его планирования и обновления технической базы предприятия.

Расходный коэффициент (РК) – количество сырья или энергии каждого вида, затрачиваемое на производство единицы массы или объема готовой продукции. По сырью РК выражается в т/т, $\text{м}^3/\text{т}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$; по энергии соответственно в $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

Выход готового продукта – отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство. Для одностадийного процесса, протекающего по схеме $A \rightarrow B$, выход равен

$$\eta_B = \frac{m_B}{m_A} . \quad (4.1)$$

Если в основе процесса лежит химическая реакция, описываемая конкретным уравнением, то для многостадийного процесса по схеме $A \rightarrow B \rightarrow D$ суммарный выход всего процесса равен произведению выходов каждой стадии:

$$\eta_{\Sigma} = \eta_A \cdot \eta_B \dots \eta_n . \quad (4.2)$$

Если в основе процесса лежит химическая реакция, описываемая конкретным уравнением, то для необратимых реакций выход определяется как отношение массы, полученной на практике $m_{B(\text{пр})}$, к массе, теоретически возможной по стехиометрическому уравнению ($m_{B(\text{теор})}$):

$$\eta = \frac{m_{B(\text{пр})}}{m_{B(\text{теор})}} . \quad (4.3)$$

Выход для обратимой реакции определяется как отношение практически полученной массы продукта к максимально возможной массе его, которая может быть получена в данных условиях производства.

Степень превращения (конверсии) сырья - отношение массы сырья, вступившего в химическое превращение за время τ , к исходной массе его (m_{a_0}):

$$X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}} , \quad (4.4)$$

где m_{a_τ} – количество сырья, не вступившего в реакцию превращения за время τ .

позволяет сравнивать по эффективности аппараты различной мощности. Выражается интенсивность соответственно в $\text{кг}/\text{м}^3$ и $\text{кг}/\text{м}^2$.

Качество продукции – совокупность технических, эксплуатационных, экономических и других свойств, обуславливающих ее пригодность для удовлетворения личных или производственных потребностей в соответствии с ее назначением. Качество продукции измеряется системой показателей, охватывающих различные области использования продукции: надежности, назначения, долговечности, эргономичности и др. Эти показатели задаются Государственными стандартами (ГОСТ) и техническими условиями (ТУ) на продукцию. Применительно к химической продукции их задачами является, помимо установления требований к качеству продукции определение методов ее производства, обеспечение единства методов и средств контроля качества.

4.2. Структура экономики химической промышленности

Важнейшее значение для оценки экономической эффективности производства имеют, помимо рассмотренных выше, такие показатели, как капитальные затраты, себестоимость продукции и производительность труда. Данные показатели тесно связаны между собой и зависят от структуры экономики химического производства, в частности от удельного веса в ней основных и оборотных фондов и фонда заработной платы.

Основные фонды предприятия являются материально-вещественным выражением средств труда. Они представляют собой часть средств производства, которая целиком участвует в процессе производства, но потребляется не одновременно, а в течение многих производственных циклов, перенося свою стоимость на готовую продукцию по частям. Основные фонды делятся на основные производственные фонды и основные непроизводственные фонды.

К *основным производственным фондам* относятся здания производственного и вспомогательного назначения, сооружения различного типа (шахты, скважины, эстакады, бункера, цистерны и т. п.), передаточные устройства для передачи энергии и перемещения жидких и газообразных веществ (электро- и теплосети, газо- и паропроводы и др.), аппараты (реакторы, колонны синтеза, печи, фильтры и т. п.), машины и оборудование, в том числе силовые (генераторы, компрессоры, электродвигатели и др.) и измерительные и регулирующие приборы, транспортные средства (внутрицеховой, межцеховой и внутризаводской транспорт); производственный и хозяйственный инвентарь и инструменты.

Максимальную долю основные фонды составляют в производствах основной химии (до 50 %), минимальную – в предприятиях, производящих продукты органического синтеза, красители, пластические массы (3–4%). При этом в целом в химической промышленности доля аппаратов, машин и оборудования в структуре основных производственных фондов достигает 40 % и

более.

К *основным непроизводственным фондам* относятся объекты, предназначенные для обслуживания населения и непроизводственной сферы деятельности предприятия (жилые дома, больницы, школы и т. п.).

Оборотные фонды являются материально-вещественным выражением предметов труда. Они представляют собой часть средств производства, которая полностью потребляется в каждом производственном цикле, перенося свою стоимость сразу на готовую продукцию. Оборотные фонды делятся на оборотные производственные фонды и фонды обращения.

Оборотные производственные фонды – это предметы труда, обращающиеся в сфере производства. К ним относятся: сырье, основные и вспомогательные материалы, энергетические затраты, топливо. Оборотные производственные фонды, выраженные в денежной форме, составляют оборотные средства предприятия. По назначению они делятся на производственные запасы, незавершенное производство и денежные средства. В химической промышленности доля производственных запасов достигает 70 %, при этом из них 30 % приходится на сырье, основные материалы и полуфабрикаты. Это подчеркивает важность проблемы экономии и рационального потребления сырья в химическом производстве.

Фонды обращения – все средства, функционирующие в сфере обращения. К ним относятся: продукция, готовая к реализации, товары, находящиеся на пути к потребителю и на складах, задолженность, средства расчетов.

Заработная плата представляет собой часть национального дохода, выплачиваемая в денежном выражении работникам производства в соответствии с количеством и качеством их труда. Сумма денежных средств, выплачиваемая работникам отрасли за определенный период времени, называется фондом заработной платы. В химической промышленности доля заработной платы в себестоимости продукции, вследствие высокой степени механизации и автоматизации непрерывных процессов, составляет в среднем 4 %, повышаясь для отдельных производств до 20 % и более.

Например, удельный вес рабочих от общего числа занятых составляет в химической промышленности в целом и на основных операциях в % соответственно: на автоматизированных агрегатах 4,4 и 11,6; при механическом труде – 43,3 и 67,4; при ручном труде – 52,3 и 21.

Финансовые средства, предназначенные для простого и расширенного воспроизводства основных фондов, характеризуются капитальными затратами.

Капитальными затратами называется сумма всех затрат, произведенных при строительстве данного цеха или предприятия химической промышленности. Они включают затраты на приобретение аппаратов, машин и оборудования (активная часть) и на строительство и монтажные работы (пассивная часть).

Эффективность отдачи капитальных затрат зависит от доли первой активной части их и оценивается таким критерием, как удельные капитальные затраты, то есть затраты на единицу выпускаемой продукции:

$$P = \frac{K_3}{m}, \quad (4.8)$$

где K_3 – коэффициент затраты в гривнах; m – мощность установки (цеха, предприятия) т/г, следовательно удельные капитальные затраты выражаются в грн/т/год.

С увеличением единичной мощности технологических агрегатов и установок удельные капитальные затраты снижаются в соответствии с зависимостью:

$$P = a \cdot m^{-0.4}, \quad (4.9)$$

где a – коэффициент, зависящий от типа данного производства.

Например, если единичная мощность установки одного и того же производства возрастает в два раза ($m_2 = 2m_1$), то отношение удельных капитальных затрат первого и второго вариантов будет равно:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{a \cdot m_1^{-0.4}}{a \cdot m_2^{-0.4}} = \left[\frac{1}{2} \right]^{-0.4} = 0,76,$$

значит удельные капитальные затраты снизятся на 24 %.

Для производства серной кислоты контактным способом определяемый экспериментально коэффициент $a = 8,2 \cdot 10^3$. Тогда уравнение (4.9) принимает вид:

$$P = 8,2 \cdot 10^3 m^{-0.4}. \quad (4.10)$$

Расчет по нему показывает, что переход в производстве серной кислоты с агрегатов мощностью 240 т/сутки (1950 год) к современным установкам мощностью 1500 т/сутки дает экономию в капитальных затратах 36,7 %.

Важнейшим экономическим показателем рентабельности производства является себестоимость производимой продукции. *Себестоимостью продукции* называется сумма всех затрат предприятия в денежном выражении, связанных с изготовлением и реализацией единицы массы (объема) производимой им продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, представляют собой фабрично-заводскую себестоимость и включают затраты на средства производства, оплату труда и услуг других предприятий, на управление и обслуживание производства. Структура себестоимости продукции химической и нефтехимической отраслей промышленности представлена в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Структура себестоимости химической продукции

Статья расхода	Доля в себестоимости %
Сырье и основные материалы	57,0
Вспомогательные материалы	6,6
Топливо	1,6
Энергия	8,1
Заработная плата и страховка	11,9
Амортизация оборудования	11,0
Прочие расходы	3,8
Всего	100,0

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости продукции различных химических производств меняется в широких пределах. Так, например, в производстве экстракционной фосфорной кислоты затраты на сырье достигают 80 %, а затраты на зарплату составляют всего 1 %. Однако во всех случаях для химической промышленности характерны высокие затраты на сырье.

Аналогично капитальным затратам себестоимость продукции снижается при увеличении единичной мощности агрегатов в соответствии с зависимостью

$$S = a \cdot m^b, \quad (4.11)$$

где S – себестоимость продукции, руб./т;

m – мощность агрегата (цеха, предприятия), т/год;

a, b – коэффициенты, причем $b = -0,2$ (до $-0,3$).

Из уравнения (4.11) следует, что при увеличении мощности агрегата вдвое себестоимость продукции составит при $b = -0,2$

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{m_1^{-0,2}}{m_2^{-0,2}} = \left[\frac{1}{2} \right]^{-0,2} = 0,87.$$

и, следовательно, снижается на 13 %.

Результативность полезного конкретного труда, эффективность производительной деятельности людей выражается в производительности труда, показателе, который в условиях промышленного производства характеризует совершенство технологии и организации технологического процесса.

Производительность труда – количество продукции, вырабатываемой предприятием в единицу времени на одного рабочего. Она зависит, главным образом, от технологического оснащения производства и мощности установок, поэтому повышение производительности труда связано с внедрением достижений научно-технического прогресса, совершенствованием организации производства, повышением профессионального уровня работников. Для измерения производительности труда используется критерий нормативной трудоемкости, под которой подразумеваются затраты труда промышленно-производственного персонала на производство единицы продукции. При этом различают:

- технологическую трудоемкость, то есть затраты труда основных производственных рабочих;
- цеховую трудоемкость, то есть затраты труда всего персонала цеха;
- общезаводскую трудоемкость, то есть затраты труда всего промышленно-производственного персонала предприятия в целом.

4.3. Материальный и энергетический балансы химического производства

Организация нового химического производства или оценка эффективности действующего включает составление технико-экономического доклада, в котором устанавливаются оптимальная мощность производства и другие показатели, характеризующие его деятельность. При этом исходные данные для всех количественных расчетов основываются на материальном и энергетическом балансах. Эти балансы составляются с использованием материально-поточных графов, отражающих перемещение и трансформацию всех материальных участников технологического процесса. В ходе химического производства происходит непрерывное перемещение и изменение природы принимающих в нем участие веществ (компонентов процесса). Поэтому любое химическое производство можно рассматривать как совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства.

Материальный поток – графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в химико-технологическом процессе. Материальный поток выражается в виде *материально-поточного графа* (МПГ) процесса, то есть графической схемы, в которой отражены природа вещества, направление его перемещения, изменение агрегатного состояния и химического состава. В МПГ различают «узлы», то есть аппараты и машины, и «ребра» – перемещающиеся в процессе вещества. На рис. 4.1 представлен фрагмент подобного материально-поточного графа, где А, В, С и D – компоненты сырья, участвующие в превращениях в ходе химико-технологического процесса.

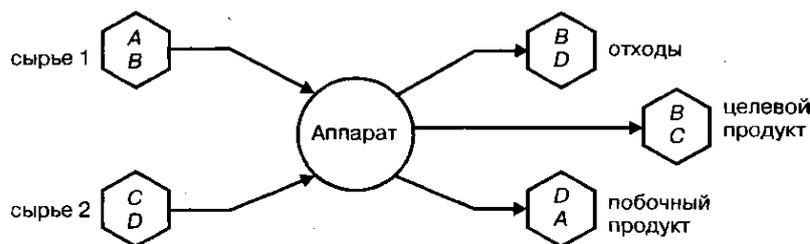


Рисунок 4.1 – Материально-потоковый граф

Например, для процесса обжига железного колчедана при степени превращения равной 1,0 и избытке воздуха сверх стехиометрического количества МПГ имеет вид



Здесь П – инертные примеси (порода), не подвергающиеся изменениям в ходе химико-технологического процесса обжига.

Материальные потоки могут быть трех видов:

- расходящиеся, в которых число продуктов в результате процесса возрастает (например, электролиз водного раствора хлорида натрия);
- сходящиеся, в которых число продуктов в результате процесса уменьшается (например, синтез аммиака);
- перекрещивающиеся, в которых число продуктов в результате процесса не изменяется явно (например, приведенный выше обжиг колчедана).

На основе анализа материально-потокового графа составляется материальный баланс данного процесса, служащий основой для дальнейших расчетов.

Материальный баланс – вещественное выражение закона сохранения массы применительно к химико-технологическому процессу: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход), что записывается в виде уравнения баланса

$$\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}} .$$

Статьями прихода и расхода в материальном балансе являются массы полезного компонента сырья (m_1), примесей в сырье (m_2), целевого продукта (m_3), побочных продуктов (m_4), отходов производства (m_5) и потерь (m_6), поступивших

в производство или на данную операцию:

$$m_1 + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6. \quad (4.12)$$

Материальный баланс составляется на единицу массы целевого продукта или на отдельный аппарат (реактор) и выражается в массовых единицах (кг, т) или массовых долях (μ). Для периодических процессов материальный баланс составляется на одну операцию, для непрерывных процессов – на единицу времени. Результаты расчета материального баланса оформляются в таблицу. Например, для процесса, представленного в виде МПГ на рис. 4.1, таблица материального баланса имеет вид табл.4.2.

На основе материального баланса рассчитываются расходные коэффициенты, определяются размеры аппаратов и устанавливаются оптимальные значения параметров технологического режима процесса.

Таблица 4.2 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Вещество	кг	μ	Вещество	кг	μ
Сырье 1			Целевой продукт		
A			BC		
B			Побочный продукт		
Сырье 2			AD		
C			Отходы		
D			BD		
			Потери		
Итого		1,0			1,0

В основе энергетического баланса лежит закон сохранения энергии, согласно которому в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна. Частным и наиболее распространенным в химическом производстве видом энергетического баланса является тепловой баланс: приход тепла в данной технологической операции равен расходу тепла в ней, который записывается в форме уравнения теплового баланса

$$\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}.$$

Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций ΔH , теплоты фазовых переходов (Q_1), теплосодержание веществ, участвующих в процессе (Q_2), теплота, подводимая в аппарат извне и выводимая из аппарата (Q_3), тепловые потери (Q_4) в данной технологической операции:

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H^1 + Q_1^1 + Q_2^1 + Q_3^1 + Q_4^1, \quad (4.13)$$

где индекс (1) относится к статьям расхода.

Тепловые вклады в баланс рассчитывают по известным формулам. Тепловой эффект химической реакции – по формуле

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}, \quad (4.14)$$

в которой значения энтальпии продуктов реакции и исходных веществ берутся из таблиц.

Теплосодержание веществ рассчитывают по формуле

$$Q_2 = m \cdot c \cdot t, \quad (4.15)$$

где m – масса вещества; c – его теплоемкость; t – температура.

Теплоту фазовых переходов рассчитывают по формуле

$$Q_1 = m \cdot q, \quad (4.16)$$

где q – удельная теплота соответствующего фазового перехода (испарения, конденсации, растворения, кристаллизации); m – масса вещества.

Подвод и отвод теплоты в систему рассчитывают по потере тепла теплоносителем по формуле

$$Q_3 = m \cdot C(t_n - t_k), \quad (4.17)$$

где m – масса теплоносителя; C – теплоемкость теплоносителя; t_n и t_k – начальная и конечная температура теплоносителя, и по формуле теплопередачи через стенку:

$$Q_3 = K_T \cdot F(t_T - t_{\text{пр}}) \cdot \tau, \quad (4.18)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; t_T – температура теплоносителя, обогревающего аппарат; $t_{\text{пр}}$ – температура подогреваемого продукта; τ – время.

Тепловой баланс составляется по результатам материального баланса на единицу производимого продукта или на цикл работы аппарата. Данные теплового баланса используются для определения расхода теплоносителя и хладагента, расчета поверхности греющих и охлаждающих элементов и подбора оптимального теплового режима процесса.

Вопросы для самопроверки

1. Какой закон лежит в основе составления материального баланса химического производства?

2. Какой закон лежит в основе составления энергетического баланса химического производства?
3. Что называется количеством сырья или энергии каждого вида, затрачиваемого на производство единицы массы или объема готовой продукции?
4. Что определяется как отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство?
5. Что называется отношением массы сырья, вступившего в химическое превращение за определенное время, к исходной его массе?
6. Что называется отношением массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе?
7. Что называется количеством произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени?
8. По какой формуле рассчитывается выход готового продукта?
9. По какой формуле рассчитывается степень превращения сырья?
10. По какой формуле рассчитывается селективность?
11. Что называется интенсивностью аппарата?
12. Что называется мощностью?
13. По какой формуле рассчитывается интенсивность аппарата (машины, реактора)?
14. Что называется материальным потоком?
15. Что называется материально-потокowym графом?
16. По какой формуле рассчитывается теплосодержание вещества?
17. По какой формуле рассчитывается теплота фазовых переходов?
18. По какой формуле рассчитывают подвод и отвод теплоты в систему?
19. По какой формуле рассчитывают тепловой эффект химической реакции?
20. Какие материальные потоки называются расходящимися?
21. Какие материальные потоки называются сходящимися?
22. Какие материальные потоки называются перекрещивающимися?

Вопросы для тестового контроля к лекции 4

- 1. Какой закон лежит в основе составления материального баланса химического производства?**
 - а) Гесса; б) Рауля; в) Лавуазье – Лапласа; г) сохранения материи; д) сохранения энергии.
- 2. Какой закон лежит в основе составления энергетического баланса химического производства?**
 - а) 1 закон термодинамики; б) второй закон термодинамики; в) Гесса; г) сохранения энергии.
- 3. Что называется количеством сырья или энергии каждого вида,**

затрачиваемого на производство единицы массы или объёма готовой продукции?

а) селективность процесса; б) степень превращения сырья; в) выход готового продукта; г) расходный коэффициент; д) степень превращения сырья.

4. Что определяется как отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство?

а) селективность процесса; б) степень превращения сырья; в) выход готового продукта; г) расходный коэффициент; д) степень превращения сырья.

5. Что называется отношением массы сырья, вступившего в химическое превращение за определенное время, к исходной его массе?

а) селективность процесса; б) степень превращения сырья; в) выход готового продукта; г) расходный коэффициент; д) степень превращения сырья.

6. Что называется отношением массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе?

а) селективность процесса; б) степень превращения сырья; в) выход готового продукта; г) расходный коэффициент; д) выход готового продукта (конверсии) сырья.

7. Что называется количеством произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени?

а) селективность процесса; в) выход готового продукта; г) интенсивность; в) производительность.

8. По какой формуле рассчитывается выход готового продукта?

а) $\eta_B = \frac{m_B}{m_A}$; б) $X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}$; в) $\Pi = \frac{m}{\tau}$; г) $I = \frac{\Pi}{V}$; д) $I = \frac{\Pi}{S}$.

9. По какой формуле рассчитывается степень превращения сырья?

а) $\eta_B = \frac{m_B}{m_A}$; б) $X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}$; в) $\Pi = \frac{m}{\tau}$; г) $I = \frac{\Pi}{V}$; д) $I = \frac{\Pi}{S}$.

10. По какой формуле рассчитывается селективность процесса?

а) $\eta_B = \frac{m_B}{m_A}$; б) $X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}$; в) $\Pi = \frac{m}{\tau}$; г) $I = \frac{\Pi}{V}$; д) $I = \frac{\Pi}{S}$; е) $\sigma_B = \frac{m_B}{m_B + m_D}$.

11. Что называется интенсивностью аппарата?

а) отношение массы сырья, вступившего в химическое превращение за время τ , к его исходной массе (m_{a_0});

б) отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за время τ ;

в) количество произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени;

г) количество произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени на единице реакционного объема V или

площади сечения аппарата S ;

д) максимально возможная производительность аппарата.

12. Что называется мощностью аппарата?

а) отношение массы сырья, вступившего в химическое превращение за время τ , к его исходной массе (m_{a_0});

б) отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за время τ ;

в) количество произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени;

г) количество произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени на единице реакционного объема V или площади сечения аппарата S ;

д) максимально возможная производительность аппарата.

13. Что называется материальным потоком?

а) графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в химико-технологическом процессе;

б) графическая схема, в которой отражены природа вещества, направление его перемещения, изменение агрегатного состояния и химического состава;

в) совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства;

г) перемещение и трансформация всех материальных участников технологического процесса.

14. Что называется материально-потокowym графом?

а) графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в химико-технологическом процессе;

б) графическая схема, в которой отражены природа вещества, направление его перемещения, изменение агрегатного состояния и химического состава;

в) совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства;

г) перемещение и трансформация всех материальных участников технологического процесса.

15. По какой формуле рассчитывается теплосодержание вещества?

а) $\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$; б) $\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}$; в) $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}$;

г) $Q_2 = m \cdot c \cdot t$; д) $Q_1 = m \cdot q$.

16. По какой формуле рассчитывается теплота фазовых переходов?

а) $\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$; б) $\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}$; в) $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}$;

г) $Q_2 = m \cdot c \cdot t$; д) $Q_1 = m \cdot q$.

17. По какой формуле рассчитывают подвод и отвод теплоты в систему?

- а) $\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$; б) $\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}$; в) $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}$;
г) $Q_2 = m \cdot c \cdot t$; д) $Q_1 = m \cdot q$; е) $Q_3 = m \cdot C(t_n - t_k)$.

18. По какой формуле рассчитывают тепловой эффект химической реакции?

- а) $\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$; б) $\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}$; в) $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}$;
г) $Q_2 = m \cdot c \cdot t$; д) $Q_1 = m \cdot q$; е) $Q_3 = m \cdot C(t_n - t_k)$.

19. Какие материальные потоки называются расходящимися?

- а) потоки, в которых число продуктов в результате процесса возрастает;
б) потоки, в которых число продуктов в результате процесса уменьшается;
в) потоки, в которых число продуктов в результате процесса не изменяется явно;
г) потоки, в которых число продуктов остается постоянным.

20. Какие материальные потоки называются сходящимися?

- а) потоки, в которых число продуктов в результате процесса возрастает;
б) потоки, в которых число продуктов в результате процесса уменьшается;
в) потоки, в которых число продуктов в результате процесса не изменяется явно;
г) потоки, в которых число продуктов остается постоянным.

21. Какие материальные потоки называются перекрещивающимися?

- а) потоки, в которых число продуктов в результате процесса возрастает;
б) потоки, в которых число продуктов в результате процесса уменьшается;
в) потоки, в которых число продуктов в результате процесса не изменяется явно;
г) потоки, в которых число продуктов остается постоянным.

22. Фонды обращения – это:

- а) все средства, функционирующие в сфере обращения;
б) предметы труда, обращающиеся в сфере производства;
в) объекты, предназначенные для обслуживания населения и непромышленной сферы деятельности предприятия;
г) часть национального дохода, выплачиваемая в денежном выражении рабочим производства в соответствии с количеством и качеством их труда.

23. Оборотные производственные фонды – это:

- а) все средства, функционирующие в сфере обращения;
б) предметы труда, обращающиеся в сфере производства;
в) объекты, предназначенные для обслуживания населения и непромышленной сферы деятельности предприятия;
г) часть национального дохода, выплачиваемая в денежном выражении рабочим производства в соответствии с количеством и качеством их труда.

24. Основные непроизводственные фонды – это:

- а) все средства, функционирующие в сфере обращения;
- б) предметы труда, обращающиеся в сфере производства;
- в) объекты, предназначенные для обслуживания населения и непроизводственной сферы деятельности предприятия;
- г) часть национального дохода, выплачиваемая в денежном выражении работникам производства в соответствии с количеством и качеством их труда.

25. Зарботная плата – это:

- а) все средства, функционирующие в сфере обращения;
- б) предметы труда, обращающиеся в сфере производства;
- в) объекты, предназначенные для обслуживания населения и непроизводственной сферы деятельности предприятия;
- г) часть национального дохода, выплачиваемая в денежном выражении работникам производства в соответствии с количеством и качеством их труда.

26. Технологическая трудоемкость – это:

- а) затраты труда основных производственных рабочих;
- б) затраты труда всего персонала цеха;
- в) затраты труда всего промышленно-производственного персонала предприятия в целом;
- г) затраты труда промышленно-производственного персонала на производство единицы продукции.

27. Цеховая трудоемкость – это:

- а) затраты труда основных производственных рабочих;
- б) затраты труда всего персонала цеха;
- в) затраты труда всего промышленно-производственного персонала предприятия в целом;
- г) затраты труда промышленно-производственного персонала на производство единицы продукции.

28. Общезаводская трудоемкость – это:

- а) затраты труда основных производственных рабочих;
- б) затраты труда всего персонала цеха;
- в) затраты труда всего промышленно-производственного персонала предприятия в целом;
- г) затраты труда промышленно-производственного персонала на производство единицы продукции.

29. По какой формуле рассчитывается интенсивность аппарата (машины, реактора)?

а) $\eta_B = \frac{m_B}{m_A}$; б) $X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}$; в) $\Pi = \frac{m}{\tau}$; г) $I = \frac{\Pi}{V}$; д) $\sigma_B = \frac{m_B}{m_B + m_D}$; е) $I = \frac{\Pi}{S}$.

Тема 5

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Вопросы

5.1. Промышленный катализ.

5.2. Технологические характеристики твердых катализаторов.

5.1. Промышленный катализ

В химической промышленности и смежных с ней отраслях (нефтехимии и др.) более 90 % существующих и вновь вводимых технологий представляют каталитические процессы. С использованием катализаторов производятся десятки тысяч наименований неорганических и органических продуктов, в том числе такие, как аммиак, азотная и серная кислоты, метанол, бутadiен, стирол и др., осуществляются перспективные методы производства моторных топлив, очистка сточных вод и газовых выбросов.

Большинство каталитических процессов могут быть организованы как непрерывные, безотходные, малоэнергоёмкие. Они отличаются высокими технико-экономическими показателями, обеспечивают высокий выход целевого продукта. Использование катализаторов позволяет интенсифицировать химико-технологические процессы, осуществлять превращения, которые не могут быть реализованы на практике без катализатора вследствие весьма высокой энергии активации, направлять процесс в нужную сторону, регулировать структуру и свойства производимых продуктов (например, стереоспецифические катализаторы в производстве синтетических каучуков и пластических масс). Особое значение имеет применение катализаторов в обратимых экзотермических процессах, в которых повышение температуры с целью ускорения реакции резко снижает равновесную степень превращения и делает реакцию термодинамически неразрешенной. В подобных процессах роль катализаторов является первостепенной.

В отличие от других факторов, интенсифицирующих химический процесс, катализатор влияет только на скорость химической реакции и не влияет на термодинамику, лишь ускоряя достижение состояния равновесия.

Катализатор – вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся к концу реакции неизменным. При этом катализатор не ускоряет диффузионных процессов и оказывает влияние только на скорость процессов, протекающих в кинетической области.

Каталитические процессы подразделяются на:

– *гомогенные*, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу;

– *гетерогенные*, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах;

– *микрөгетерогенные*, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в коллоидном состоянии;

– *ферментативные*, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

В химической промышленности наиболее распространены гетерогенные каталитические процессы, в которых границей раздела фаз является поверхность твердого катализатора, находящегося в контакте с газообразной или жидкой фазой.

Химические реакции на поверхности катализатора представляют собой сложный процесс, состоящий из нескольких последовательно протекающих элементарных стадий, различающихся по химической и физической природе:

– диффузия реагентов из потока к поверхности зерен катализатора (стадия внешней диффузии);

– диффузия молекул реагентов внутрь пор катализатора (стадия внутренней диффузии);

– абсорбция молекул реагентов на поверхности катализатора, протекающая в форме физической абсорбции или хемосорбции (активированной абсорбции); стадия хемосорбции заключается в образовании активированного комплекса реагента и катализатора и определяет специфичность действия катализатора в каталитических реакциях;

– поверхностная химическая реакция в результате перегруппировки активированного комплекса или взаимодействия молекул одного адсорбированного реагента с молекулами другого;

– десорбция образовавшихся продуктов реакции с поверхности катализатора;

– диффузия продуктов из пор катализатора к внешней поверхности его (обратная внутренняя диффузия);

– диффузия продуктов от поверхности катализатора в поток.

В химико-технологических процессах применяют не индивидуальные каталитически активные вещества, а *контактные массы*, представляющие сложные системы, состав и природа компонентов которых должны обеспечить наиболее эффективное устойчивое протекание каталитического процесса. Контактная масса состоит из каталитически активного вещества (катализатора), активатора и носителя.

Природа гетерогенных катализаторов весьма разнообразна и зависит от типа катализируемых реакций. В качестве катализаторов используют, главным образом, металлы в свободном состоянии (платина, серебро, медь, железо) и

оксиды металлов (цинка, хрома, алюминия, молибдена, ванадия). В тех случаях, когда в системе одновременно протекают две реакции, катализируемые различными веществами, применяют бифункциональные катализаторы, состоящие из двух соответствующих компонентов (например, оксид цинка и оксид алюминия в процессе дегидратации и дегидрирования этанола до бутадиена).

Активатор (*промотор*) называется вещество, вводимое в контактную массу для повышения активности катализатора и увеличения срока его действия. Активаторы обладают избирательным действием, поэтому природа их зависит от природы катализатора.

Носитель (трегер) – это материал, на который наносят катализатор с целью увеличения его поверхности, придания массе пористой структуры, повышения ее механической прочности и снижения себестоимости контактной массы. В качестве носителей в контактных массах используются пемза, асбест, силикагель, кизельгур, пористая керамика.

Контактные массы изготавливаются методами:

- осаждения гидроокисей и карбонатов из растворов солей с последующим формированием и прокаливанием;
- совместным прессованием смеси компонентов с вяжущим веществом;
- сплавлением компонентов;
- пропиткой пористого носителя растворами катализатора и активатора.

Контактные массы формуют в виде гранул, таблеток или элементов различной конфигурации. Металлические катализаторы изготавливают и применяют в виде тонких сеток.

5.2. Технологические характеристики твердых катализаторов

Эффективность использования катализаторов в промышленных гетерогенно-каталитических процессах существенно зависит от их технологических характеристик. К ним относятся: активность, температура зажигания, селективность действия, устойчивость к ядам, пористость, механическая прочность, теплопроводность, доступность и дешевизна.

1. Активность катализатора (A) – мера ускоряющего воздействия его по отношению к данной химической реакции. Она определяется как отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций:

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_k/RT}}{a_2 \cdot e^{-E_k/RT}}, \quad (5.1)$$

где E – энергия активации реакции без катализатора,

E_k – энергия активации реакции с катализатором.

Для тех случаев, когда каталитическая и некаталитическая реакции имеют

один порядок и, следовательно, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них равны ($a_1 = a_2$), активность катализатора определится из (1) как

$$A = e^{\Delta E/RT}, \quad (5.2)$$

где $\Delta E = E - E_K$.

Снижая энергию активации реакции, катализатор ускоряет ее на много порядков. Так, например, для реакции



активность применяемого в ней ванадиевого катализатора $A = 3 \cdot 10^{11}$, то есть скорость реакции возрастает в сотни миллиардов раз.

В большинстве случаев катализатор также снижает порядок реакции, при этом тем сильнее, чем выше его активность. Так, например, если порядок приведенной выше реакции без катализатора равен 3, то в присутствии ванадиевого катализатора он составляет всего 1,8.

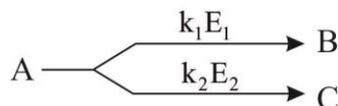
2. Температура зажигания катализатора T_3 – минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания, то есть

$$T_3 = \frac{K}{A}, \quad (5.3)$$

где K – константа, зависящая от природы катализатора.

При низкой температуре зажигания расширяется рабочий интервал между T_3 и режимом температуры процесса, упрощается конструкция реактора, уменьшается расход тепла на подогрев реагентов, стабилизируется технологический режим. Для экзотермических каталитических реакций при некотором значении T_3 скорость выделения тепла становится равной скорости отвода тепла (расход тепла на нагрев реакционной смеси и унос тепла с продуктами реакции). В этом случае T_3 представляет ту минимальную температуру, при которой обеспечивается автотермичность процесса.

3. Селективность (избирательность) катализатора – его способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме

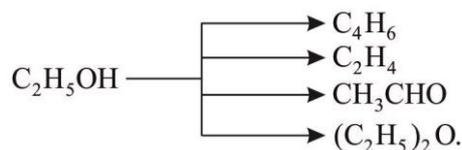


и включающей реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{A} \rightarrow \text{C}$, которые характеризуются соответственно константами скорости k_1 и k_2 и энергиями активации E_1 и E_2 , селективность по направлению $\text{A} \rightarrow \text{B}$ определится как

$$\sigma = f \left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \right). \quad (5.4)$$

Из нее следует, что при некоторой заданной температуре T можно путем подбора катализатора изменять разность $E_2 - E_1$ и, следовательно, направлять процесс в сторону образования целевого продукта.

Селективность катализатора имеет большое значение в таких химико-технологических процессах, как окисление аммиака в производстве азотной кислоты, различных процессах органического синтеза. Используя катализаторы, становится возможным получать из общего сырья различные целевые продукты, например:



4. Пористость катализатора характеризует его удельную поверхность и, следовательно, влияет на поверхность контакта катализатора с реагентами. Для каталитических процессов большое значение имеет доступность поверхности твердого катализатора для реагирующих веществ, так как чем больше поверхность контакта, тем выше скорость превращения их в целевые продукты в единицу времени на том же катализаторе.

Пористость катализатора выражается отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризуется удельной его поверхностью, то есть поверхностью, отнесенной к единице массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют весьма развитую удельную поверхность, достигающую 10–100 м²/г.

5. Механическая прочность контактной массы должна быть такой, чтобы она не разрушалась под воздействием собственного веса в аппаратах с неподвижным слоем катализатора и не истиралась в аппаратах с движущимся слоем катализатора и аппаратах «КС».

6. Устойчивость к контактными ядам. Практическому использованию гетерогенно-каталитических процессов препятствует явление снижения активности катализатора в ходе процесса. Причинами этого являются:

- уменьшение активной поверхности катализатора при осаждении на нем пыли или продуктов реакции;
- механическое разрушение катализатора;
- отравление катализатора каталитическими (контактными) ядами.

Отравление катализатора – частичная или полная потеря его активности под воздействием незначительного количества некоторых веществ – *контактных ядов*. Контактные яды образуют с активированными центрами катализатора

поверхностные химические соединения и блокируют их, снижая активность катализатора. Для каждой группы катализаторов существуют определенные виды контактных ядов.

Отравление катализатора может быть *обратимым*, когда контактные яды снижают активность катализатора временно, пока они находятся в зоне катализа, и *необратимым*, когда активность катализатора не восстанавливается после удаления контактных ядов из зоны катализа. Контактные яды могут содержаться в реагентах, поступающих на каталитический процесс, а также образовываться в качестве побочных продуктов в самом процессе. Устойчивость к контактным ядам является важнейшим свойством промышленных катализаторов. Для удлинения срока службы контактных масс в химико-технологических процессах предусматривается стадия тщательной очистки реагентов от вредных примесей и операция регенерирования катализатора (например, выжигание высокоуглеродистой полимерной пленки, обволакивающей зерна катализатора, в процессах каталитического крекинга, нефтепродуктов, изомеризации и дегидрирования органических соединений).

Вопросы для самопроверки

1. Какое вещество называется катализатором?
2. Какие каталитические процессы называются гомогенными?
3. Какие каталитические процессы называются гетерогенными?
4. Какие каталитические процессы называются микрогетерогенными?
5. Какие каталитические процессы называются ферментативными?
6. Какие компоненты входят в состав контактных масс?
7. Какое вещество называется активатором?
8. Какое вещество называется носителем?
9. Что называется активностью катализатора?
10. Что называется температурой зажигания катализатора?
11. Что называется селективностью катализатора?
12. Чем характеризуется пористость катализатора?
13. Что называется отравлением катализатора?
14. Как влияет катализатор на энергию активации химической реакции?
15. Как изменяется порядок реакции при использовании катализатора?
16. Что называется мерой ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции?
17. Как называется температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью?
18. Что называется способностью катализатора избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких

реакций?

19. Что называется частичной или полной потерей активности катализатора под воздействием незначительных количеств некоторых веществ?

20. Что называется увеличением активности катализатора под воздействием незначительных количеств некоторых веществ?

Вопросы для тестового контроля к теме 5

1. Какое вещество называется катализатором?

а) вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся к концу реакции неизменным; б) вещество, увеличивающее скорость химической реакции; в) вещество, уменьшающее скорость химической реакции; г) вещество, вступающее в химическую реакцию и остающееся к концу реакции неизменным.

2. Какие каталитические процессы называются гомогенными?

а) процессы, в которых катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях; б) процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу; в) процессы, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в коллоидном состоянии; г) процессы, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

3. Какие каталитические процессы называются гетерогенными?

а) в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах;
б) процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу;
в) процессы, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в коллоидном состоянии;
г) процессы, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

4. Какие каталитические процессы называются микрогетерогенными?

а) в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах;
б) процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу;
в) процессы, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в коллоидном состоянии;
г) процессы, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

5. Какие каталитические процессы называются ферментативными?

а) в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах;
б) процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу;
в) процессы, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в

коллоидном состоянии;

г) процессы, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

6. Какое вещество называется активатором?

а) материал, на который наносят катализатор с целью увеличения его поверхности, придания массе пористой структуры, повышения ее механической прочности и снижения себестоимости контактной массы; б) вещество, вводимое в контактную массу для повышения активности катализатора и увеличения срока его действия; в) вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся к концу реакции неизменным; г) вещество, участвующее в каталитическом процессе.

7. Какое вещество называется носителем?

а) вещество, вводимое в контактную массу для повышения активности катализатора и увеличения срока его действия; б) вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся к концу реакции неизменным; в) вещество, участвующее в каталитическом процессе; г) материал, на который наносят катализатор с целью увеличения его поверхности, придания массе пористой структуры, повышения ее механической прочности и снижения себестоимости контактной массы.

8. Что называется активностью катализатора?

а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции; б) минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью; в) способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций; г) удельная поверхность катализатора.

9. Что называется температурой зажигания катализатора?

а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции; б) минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью; в) способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций; г) удельная поверхность катализатора.

10. Что называется селективностью катализатора?

а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции; б) минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью; в) способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций; г) удельная поверхность катализатора.

11. Что называется пористостью катализатора?

а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции; б) минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью; в) способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций; г) отношение свободного объема пор катализатора к общему объему катализатора.

12. Что называется отравлением катализатора?

а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции; б) минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью; в) способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций; г) частичная или полная потеря активности катализатора под воздействием незначительного количества некоторых веществ.

13. Как влияет катализатор на энергию активации химической реакции?

а) уменьшает; б) увеличивает; в) не влияет; г) ускоряет достижение состояния равновесия.

14. Как изменяется порядок реакции при использовании катализатора?

а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется; г) увеличивается в зависимости от параметров процесса.

15. Как называется мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции?

а) промотирование; б) селективность; в) зажигание; г) отравление; д) активность.

16. Как называется температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью?

а) температура промотирования; б) температура селективности; в) температура зажигания; г) температура отравления; д) температура активности.

17. Как называется способность катализатора избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций?

а) промотирование; б) селективность; в) зажигание; г) отравление; д) активность.

18. Что называется частичной или полной потерей активности катализатора под воздействием незначительных количеств некоторых веществ?

а) промотирование; б) селективность; в) зажигание; г) отравление; д) активность.

19. Что называется увеличением активности катализатора под

воздействием незначительных количеств некоторых веществ?

а) промотирование; б) селективность; в) зажигание; г) отравление; д) активность.

20. Какую формулу используют для расчета активности катализатора?

а) $\Pi = \frac{m}{\tau}$; б) $T_3 = \frac{K}{A}$; в) $A = \frac{K_k}{K} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_k/RT}}{a_2 \cdot e^{-E_k/RT}}$; г) $\Delta E = E - E_k$.

21. Какую формулу используют для расчета селективности катализатора?

а) $\Delta E = E - E_k$; б) $T_3 = \frac{K}{A}$; в) $A = \frac{K_k}{K} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_k/RT}}{a_2 \cdot e^{-E_k/RT}}$; г) $\sigma = f\left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}\right)$.

22. Какую формулу используют для расчета температуры зажигания катализатора?

а) $\Delta E = E - E_k$; б) $T_3 = \frac{K}{A}$; в) $A = \frac{K_k}{K} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_k/RT}}{a_2 \cdot e^{-E_k/RT}}$; г) $\sigma = f\left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}\right)$.

23. Среди предложенных веществ выберите вещество, используемое в качестве носителя в контактных массах.

а) силикагель; б) оксид цинка; в) оксид алюминия; г) хром.

24. В каком виде изготавливают и применяют металлические катализаторы?

а) в виде таблеток; б) в виде сеток; в) в виде гранул; г) в виде колец.

23. Какие компоненты входят в состав контактных масс?

а) катализатор, активатор, носитель; б) катализатор; в) активатор; г) носитель; д) промотор, трегер, носитель.

Тема 6

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Вопросы

6.1. Общие сведения.

6.2. Технологические свойства серной кислоты.

6.3. Применение серной кислоты и олеума.

6.4. Сырье для производства серной кислоты.

6.4.1. Железный колчедан.

6.4.2. Сера.

6.4.3. Сероводород.

6.4.4. Газы цветной металлургии.

6.1. Общие сведения

Серная кислота – один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Ее применяют в различных отраслях народного хозяйства, поскольку она обладает комплексом особых свойств, облегчающих ее технологическое использование. Серная кислота не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не корродирует черные металлы. В то же время серная кислота относится к числу сильных минеральных кислот, образует многочисленные устойчивые соли, дешева.

6.2. Технологические свойства серной кислоты

В технике под серной кислотой понимают системы, состоящие из оксида серы (VI) и воды различного состава: $n\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. При $n = m = 1$ это моногидрат серной кислоты (100 % кислота), при $m > n$ – водные растворы моногидрата, при $m < n$ – растворы оксида серы (VI) в моногидрате (олеум):



Моногидрат серной кислоты – бесцветная маслянистая жидкость с температурой кристаллизации $10,37^\circ\text{C}$, температурой кипения $296,2^\circ\text{C}$ и плотностью $1,85 \text{ т/м}^3$. С водой и оксидом серы (VI) он смешивается во всех отношениях, образуя гидраты состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соединения с оксидом серы (VI) состава



Данные гидраты и соединения с оксидом серы имеют различные температуры кристаллизации и образуют ряд эвтектик. Некоторые из них имеют температуру кристаллизации ниже нуля или близкие к нулю. Из диаграммы кристаллизации системы «оксид серы (VI) – вода» (рис. 6.1) следует, что этому условию отвечают эвтектики, образованные соединениями $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 ; H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$.

Эти особенности растворов серной кислоты учитываются при выборе ее товарных сортов, которые по условиям производства и хранения должны иметь низкую температуру кристаллизации.

Температура кипения серной кислоты также зависит от состава системы «оксид серы (VI) – вода».

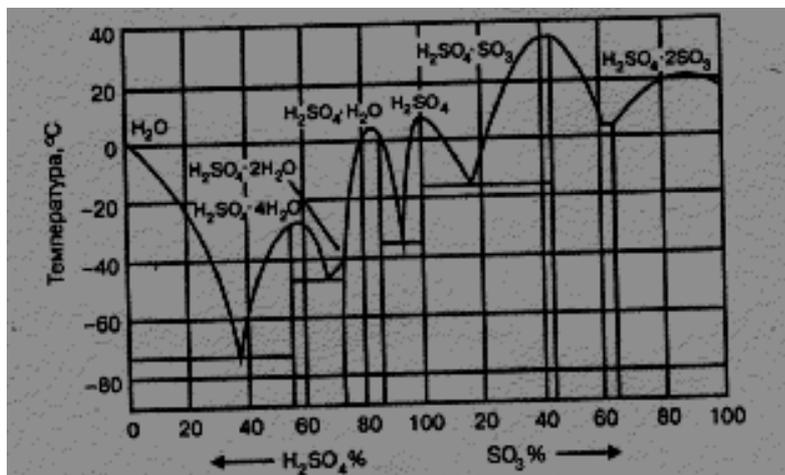
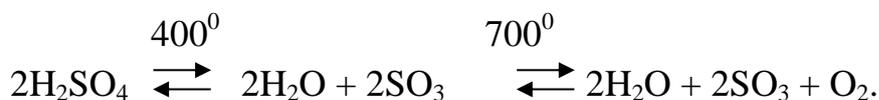


Рисунок 6.1 – Диаграмма кристаллизации системы «SO₃–H₂O»

С повышением концентрации водной серной кислоты температура кипения ее возрастает и достигает максимума 336,5 °С при концентрации 98,3 %, что отвечает азеотропному составу, после чего снижается. Температура кипения олеума с увеличением содержания свободного оксида серы (VI) снижается от 296,2 °С (температура кипения моногидрата) до 44,7 °С, отвечающей температуре кипения 100 % оксида серы (VI).

При нагревании паров серной кислоты выше 400 °С она подвергается термической диссоциации по схеме



6.3. Применение серной кислоты и олеума

Среди минеральных кислот серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Мировое производство ее за последние 25 лет выросло более чем в три раза, составляя в настоящее время более 160 млн т в год.

Области применения серной кислоты и олеума весьма разнообразны. Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60 %), а также в производстве красителей (от 2 до 16 %), химических волокон (от 5 до 15 %) и металлургии (от 2 до 3 %). Она применяется для различных технологических целей в текстильной, пищевой и других отраслях промышленности. На рис. 6.2 представлено применение серной кислоты и олеума в народном хозяйстве.

6.4. Сырье для производства серной кислоты

Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых может быть получена сера или непосредственно оксид серы (IV).



Рисунок 6.2 – Применение серной кислоты

Природные залежи самородной серы невелики, хотя кларк ее равен 0,1 %. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов и сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля, природного и попутного газов. Значительные количества серы содержатся в виде оксида серы в топочных газах цветной металлургии и в виде сероводорода, выделяющегося при очистке горючих газов.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя до сих пор в качестве сырья используют преимущественно элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV).

В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии – подготовка сырья и его сжигание или обжиг. Их содержание и аппаратное оформление существенно зависят от природы сырья, которая в значительной степени определяет сложность технологического производства серной кислоты.

6.4.1. Железный колчедан

Природный железный колчедан – сложная порода, состоящая из сульфида железа FeS_2 , сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой породы.

Процесс подготовки рядового колчедана к производству ставит целью извлечения из него ценных цветных металлов и повышение концентрации дисульфида железа. Схема подготовки рядового колчедана представлена на рис. 6.3.

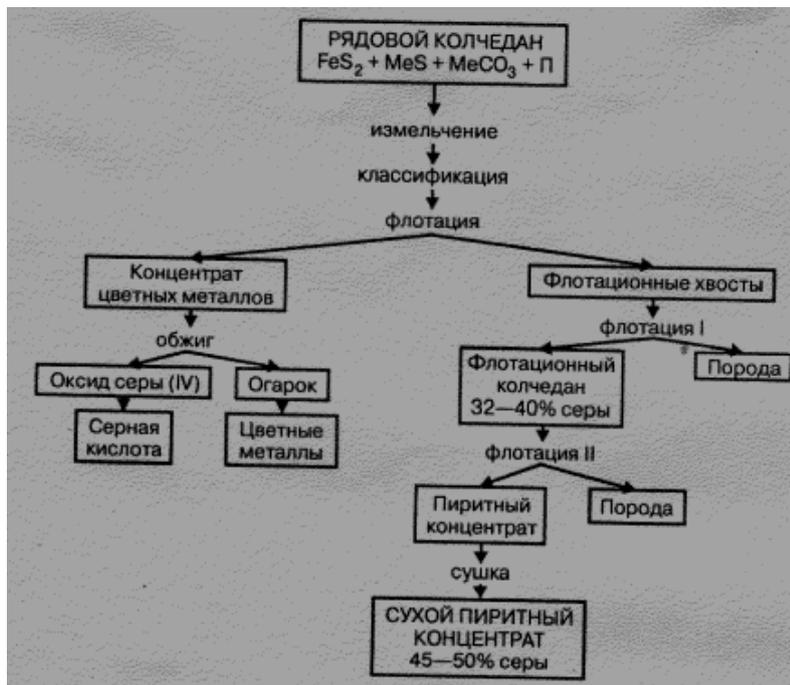
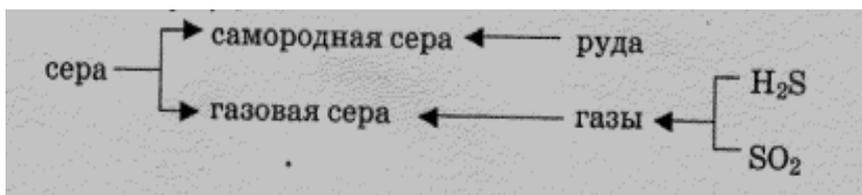


Рисунок 6.3 – Схема подготовки железного колчедана

6.4.2 Сера.

Элементарная сера может быть получена из серных руд или газов, содержащих сероводород или оксид серы (IV). В соответствии с этим различают серу *самородную* и серу *газовую (комовую)*:



Таким образом, газовая сера – сера, полученная при очистке природного газа от сернистых соединений; самородная сера – сера, встречающаяся в природе в свободном состоянии.

На территории СНГ залежей самородной серы практически нет. Источниками газовой серы являются Астраханское газоконденсатное месторождение, Оренбургское и Самарское месторождения попутного газа. На предприятии ОАО «Сумыхимпром» сырьём в производстве серной кислоты является газовая сера Астраханского газоконденсатного месторождения.

На рис. 6.4 представлена схема подготовки самородной серы.

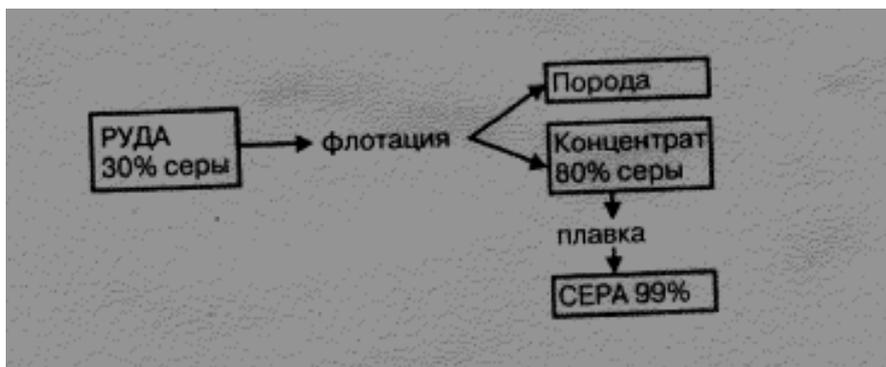
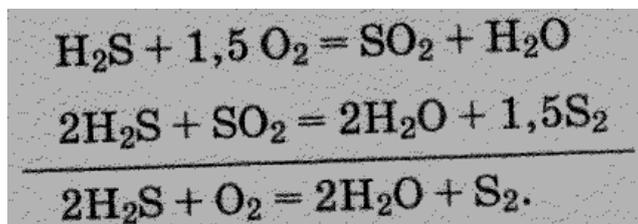
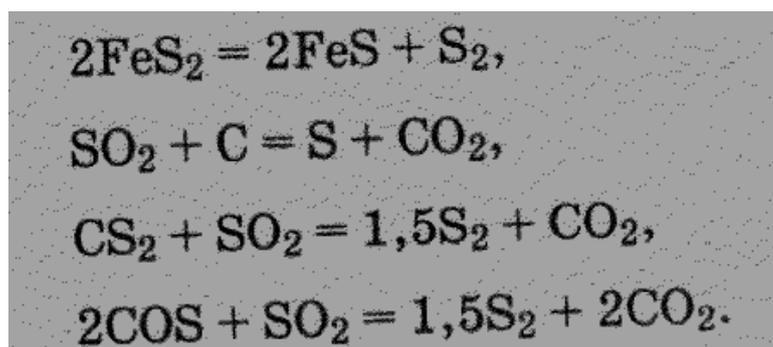


Рисунок 6.4 – Схема подготовки самородной серы

Получение газовой серы из сероводорода, извлекаемого при очистке горючих и технологических газов, основано на процессе неполного окисления его над твердым катализатором. При этом протекают реакции:



Значительные количества серы могут быть получены из продуктов медеплавильного производства, содержащих различные соединения серы. При этом в процессе плавки протекают реакции, приводящие к образованию элементарной серы:



6.4.3. Сероводород

Источником сероводорода служат различные горючие газы: *коксовый, генераторный, попутный, газы нефтепереработки*. Извлекаемый при их очистке сероводородный газ достаточно чист, содержит до 90 % сероводорода и не нуждается в специальной подготовке.

6.4.4. Газы цветной металлургии

В этих газах содержится от 4 до 10 % оксида серы (IV) и они могут непосредственно использоваться для производства серной кислоты.

Доля сырья в себестоимости продукции сернокислотного производства достаточно велика, поэтому технико-экономические показатели данного производства существенно зависят от вида используемого сырья. В табл. 6.1 приведены основные ТЭП производства серной кислоты из различного сырья (за 100 % взяты показатели производства на основе железного колчедана).

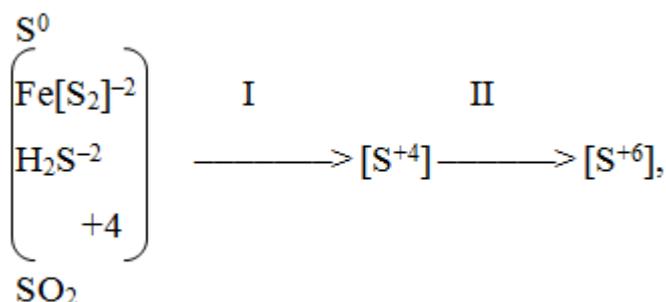
Таблица 6.1 – Техничко-экономические показатели сернокислотного производства, %

Показатель	Сырье			
	Железный колчедан	Самородная сера	Газовая сера	Серо-водород
Удельные капиталовложения в производство	100	57	57	63
Себестоимость кислоты	100	125	67	80
Приведенные затраты	100	118	75	72

Замена колчедана серой приводит к снижению капитальных затрат на строительство и улучшению экологической обстановки в результате ликвидации отвалов огарка, а также уменьшению выбросов токсичных веществ в атмосферу.

6.5. Общая схема сернокислотного производства

Производство серной кислоты из серосодержащего сырья включает несколько химических процессов, в которых происходит изменение степени окисления сырья и промежуточных продуктов. Это может быть представлено в виде следующей схемы:



где I – стадия получения печного газа (оксида серы (IV));

II – стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) и абсорбции его (переработка в серную кислоту).

В результате производства к данным химическим процессам добавляются процессы подготовки сырья, очистки печного газа и другие механические и физико-химические операции. В общем случае схема производства серной кислоты может быть выражена в следующем виде:

Сырьё → подготовка сырья → сжигание (обжиг сырья) →
→ очистка печного газа → контактирование → абсорбция
контактированного газа → **СЕРНАЯ КИСЛОТА.**

Конкретная технологическая схема производства зависит от вида сырья, особенностей каталитического окисления оксида серы (IV), наличия или отсутствия стадии абсорбции оксида серы (VI).

Вопросы для самопроверки

1. Что в технике называют моногидратом?
2. Что в технике называют олеумом?
3. Что в технике называют водным раствором серной кислоты?
4. Какая сера называется газовой?
5. Какая сера называется самородной?
6. Какие вещества могут быть сырьём в производстве серной кислоты?
7. Что является сырьём в производстве серной кислоты в ОАО «СумыХимпром»?
8. Какие эвтектики «серная кислота – вода» имеют температуру кристаллизации ниже нуля?
9. Какова плотность моногидрата?
10. Какая формула соответствует природному железному колчедану?

Вопросы для тестового контроля к теме 6

1. Какую систему в технике называют моногидратом?

- а) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m = n$; б) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m > n$; в) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m < n$;
г) H_2SO_3 .

2. Какую систему в технике называют олеумом?

- а) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m = n$; б) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m > n$; в) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m < n$;
г) H_2SO_3 .

3. Какую систему в технике называют водным раствором серной кислоты?

- а) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m = n$; б) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m > n$; в) $m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m < n$;
г) H_2SO_3 .

4. Какая сера называется газовой?

- а) сера, полученная из концентрата цветных металлов;
- б) сера, полученная в результате обжига железного колчедана;
- в) сера, встречающаяся в природе в свободном состоянии;
- г) сера, полученная при очистке природного газа от сернистых соединений.

5. Какая сера называется самородной?

- а) сера, полученная из концентрата цветных металлов;
- б) сера, полученная в результате обжига железного колчедана;
- в) сера, встречающаяся в природе в свободном состоянии;
- г) сера, полученная при очистке природного газа от сернистых соединений.

6. В каком соединении степень окисления серы равна нулю?

- а) в сульфиде железа (II);
- б) в сероводороде;
- в) в любом серосодержащем соединении;
- г) в элементарной сере.

7. Какое сырьё используют в производстве серной кислоты в ОАО «СумыХимпром»?

- а) серный колчедан; б) самородную серу; в) газовую серу; г) сероводород.

8. Какие эвтектики «серная кислота – вода» имеют температуру кристаллизации ниже нуля?

- а) $H_2SO_4 \cdot 1/2H_2O$ и H_2SO_4 ; б) $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; в) $H_2SO_4 \cdot 1/2 SO_3$ и H_2SO_4 ; г) $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$ и $H_2SO_4 \cdot SO_3$.

9. Какова плотность моногидрата?

- а) 1,85 т/м³; б) 1,00 г/см³; в) 1,50 г/см³; г) 1,16 т/м³.

10. Какое соединение входит в состав природного железного колчедана?

- а) S; б) FeS₂; в) SO₂; г) SO₃.

11. В каком соединении степень окисления серы равна +4?

- а) FeS₂;
- б) H₂S;
- в) SO₂;
- г) S.

12. В каком соединении степень окисления серы равна +6?

- а) FeS₂;
- б) H₂S;
- в) SO₃;
- г) S.

13. Каким способом производят обогащение самородной серы перед её плавкой?

- а) грохочением; б) воздушной классификацией; в) гидравлической классификацией; г) флотацией.

14. Самую низкую себестоимость имеет серная кислота, сырьём для которой является:

а) газовая сера; б) железный колчедан; в) самородная сера; г) сероводород.

15. При какой температуре кристаллизуется моногидрат?

а) 100 °С; б) 10,37 °С; в) 296,2 °С; г) 336,5 °С.

Тема 7

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФЛОТАЦИОННОГО КОЛЧЕДАНА

Вопросы

7.1. Химическая и принципиальная схемы производства.

7.2. Очистка обжигового (печного) газа.

7.3. Контактное окисление оксида серы (IV).

7.3.1. Равновесие в системе.

7.3.2. Скорость окисления оксида серы (IV).

7.3.3. Двойное контактирование.

7.4. Абсорбция оксида серы (VI).

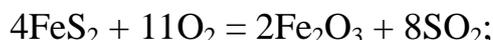
7.5. Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом.

7.6. Товарные сорта серной кислоты.

7.1. Химическая и принципиальная схемы производства

Химическая схема получения серной кислоты из колчедана включает три последовательные стадии:

- окисление дисульфида железа пиритного концентрата кислородом воздуха:



- каталитическое окисление оксида серы (IV) избытком кислорода печного газа:



- абсорбцию оксида серы (VI) с образованием серной кислоты:



По технологическому оформлению производство серной кислоты из железного колчедана является наиболее сложным и состоит из нескольких последовательно проводимых стадий.

Принципиальная (структурная) схема данного производства представлена на рис. 7.1.

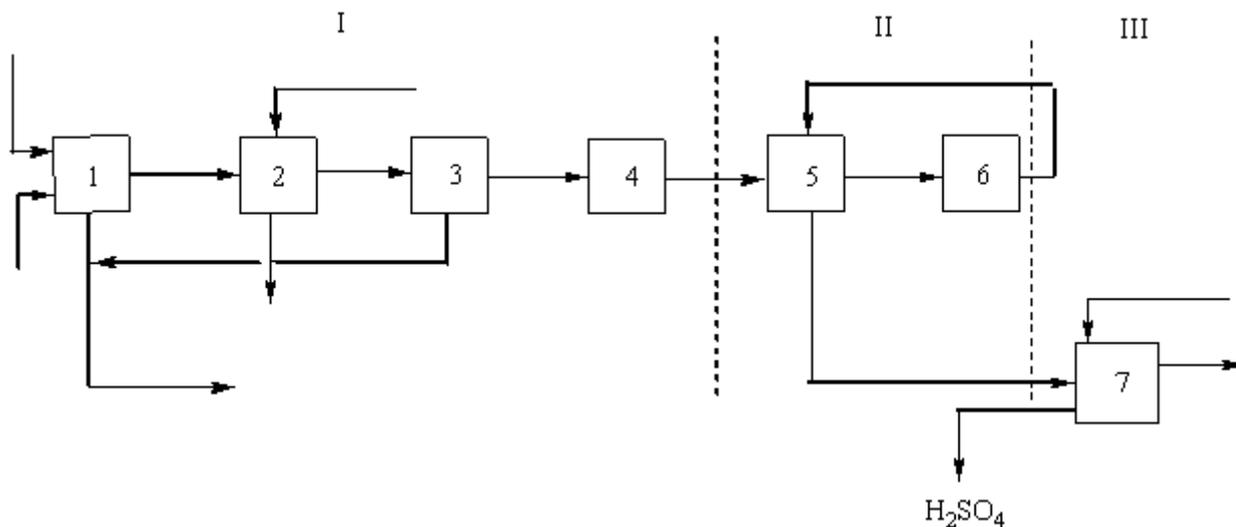
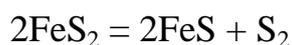


Рисунок 7.1 – Структурная схема производства серной кислоты из флотационного колчедана:

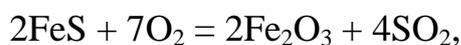
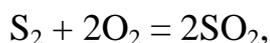
I – получение обжигового газа: 1 – обжиг колчедана; 2 – охлаждение газа в котле-утилизаторе; 3 – общая очистка газа; 4 – специальная очистка газа;
 II – контактирование: 5 – подогрев газа в теплообменнике; 6 – контактирование;
 III – абсорбция: 7 – абсорбция оксида серы (VI) и образование серной кислоты

7.2. Окислительный обжиг колчедана

Обжиг колчедана в токе воздуха представляет необратимый некаталитический гетерогенный процесс, протекающий с выделением тепла через стадии термической диссоциации дисульфида железа:



и окисления продуктов диссоциации:



что описывается общим уравнением



где $\Delta H = -3400$ кДж.

Скорость процесса окислительного обжига выражается общим для гетерогенных процессов уравнением

$$U = \frac{dm}{d\tau} = K_M F \Delta C, \quad (7.1)$$

где K_M – коэффициент массопередачи;

F – поверхность контакта фаз (катализатора);

ΔC – движущая сила процесса.

Таким образом, скорость процесса обжига зависит от температуры (через K_M), дисперсности обжигаемого колчедана (через F , концентрации дисульфида железа в колчедане и концентрации кислорода в воздухе (через ΔC)). На рис. 7.2 представлена зависимость скорости обжига колчедана от температуры и размеров частиц обжигаемого колчедана.

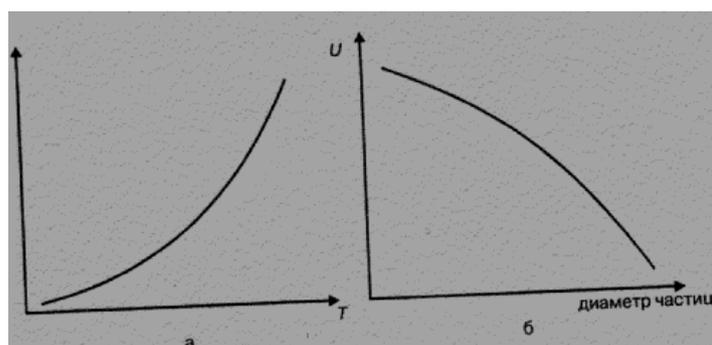


Рисунок 7.2 – Зависимость скорости обжига колчедана от температуры (а) и размеров частиц (б)

Увеличение движущей силы процесса обжига достигается флотацией колчедана, повышающей содержание дисульфида железа в сырье, обогащение воздуха кислородом, и применением избытка воздуха при обжиге до 30 % сверх стехиометрического количества. На практике обжиг проводят при температуре не выше 1000 °С, так как за этим пределом начинается спекание частиц обжигаемого сырья, что приводит к уменьшению поверхности их и затрудняет омывание частиц потоком воздуха.

В качестве реакторов для обжига колчедана могут применяться печи различной конструкции: механические, пылевидного обжига, кипящего слоя (КС). Печи кипящего слоя отличаются высокой интенсивностью (до 10000 кг/м²·сут), обеспечивают более полное выгорание дисульфида железа (содержание серы в огарке не превышает 0,005 масс. доли) и контроль температуры, облегчают процесс утилизации теплоты. К недостаткам печей КС следует отнести повышенное содержание пыли в газе обжига, что затрудняет его очистку. В настоящее время печи КС полностью вытеснили печи других типов в производстве серной кислоты из колчедана.

Обжиговой (печной) газ и огарок – продукты окислительного обжига колчедана. Огарок состоит из оксида железа (III), пустой породы и невыгоревшего остатка дисульфида железа.

Состав обжигового газа зависит от природы сырья, состава и избытка воздуха при его обжиге. Он включает оксид серы (IV), кислород, азот и незначительное количество оксида серы (VI), образовавшегося за счет каталитического действия оксида железа (III). Если не учитывать содержание последнего, то соотношение между кислородом и оксидом серы (IV) в печном газе может быть выражено следующими уравнениями:

- при обжиге колчедана $C_{O_2} = 21 - 1,296 C_{SO_2}$; (7.2a)

- при сжигании серы $C_{O_2} = 21 - C_{SO_2}$; (7.2б)

- при сжигании сероводорода $C_{O_2} = 21 - 1,605 C_{SO_2}$, (7.2в)

где C_{SO_2} и C_{O_2} – содержание оксида серы (IV) и кислорода в печном газе.

На практике при обжиге колчедана печной газ содержит 13–14 % оксида серы (IV), 2 % кислорода и около 0,1 % оксида серы (VI). Так как в печном газе должен быть избыток кислорода для последующего окисления оксида – серы (IV), его состав корректируют, разбавляя воздухом до содержания оксида серы (IV) 7–9 % и кислорода 11–9 %.

7.2. Очистка обжигового (печного) газа

Обжиговый газ необходимо очистить от пыли, сернокислотного тумана и веществ, являющихся каталитическими ядами или представляющих ценность как побочные продукты. В обжиговом газе содержится до 300 г/м³ пыли, которая на стадии контактирования засоряет аппаратуру и снижает активность катализатора, а также туман серной кислоты. Кроме того, при обжиге колчедана одновременно с окислением дисульфида железа окисляются содержащиеся в колчедане сульфиды других металлов. При этом мышьяк и селен образуют газообразные оксиды As₂O₃ и SeO₂, которые переходят в обжиговый газ и становятся каталитическими ядами для ванадиевых контактных масс.

Пыль и сернокислотный туман удаляют из обжигового газа в процессе *общей очистки* газа, которая включает операции *механической* (грубой) и *электрической* (тонкой) очистки. Механическая очистка газа осуществляется пропусканием газа через центробежные пылеуловители (циклоны) и волокнистые фильтры, снижающие содержание пыли в газе до 10–20 г/м³. Электрическая очистка газа в электрофильтрах снижает содержание пыли и тумана в газе до 0,05–0,1 г/м³.

После общей очистки обжиговый газ, полученный из колчедана, обязательно подвергается *специальной очистке* для удаления остатков пыли и сернокислотного тумана и, главным образом, соединений мышьяка и селена, которые при этом утилизируются. Специальная очистка газа включает операции

охлаждения его до температуры ниже температур плавления оксида мышьяка (315 °С) и селена (340 °С) в башнях, орошаемых последовательно 50 % (полая башня) и 20 % серной кислотой (башня с насадками), удаления сернокислотного тумана в мокрых электрофильтрах и завершающей осушки газа в скрубберах, орошаемых 95 % серной кислотой. Из системы специальной очистки обжиговый газ выходит с температурой 140–150 °С.

Оксид селена (IV), извлекаемый из обжигового газа, восстанавливается растворенным в серной кислоте оксидом серы (IV) до металлического селена:

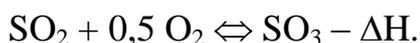


который осаждается в отстойниках.

Новым прогрессивным методом очистки обжигового газа является адсорбция содержащихся в нем примесей твердыми поглотителями, например, силикагелем или цеолитами. При подобной сухой очистке обжиговый газ не охлаждается и поступает на контактирование при температуре около 400 °С, вследствие чего не требует интенсивного дополнительного подогрева.

7.3. Контактное окисление оксида серы (IV)

Процесс контактирования обжигового газа – реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) – представляет собой гетерогенно-каталитическую, обратимую, экзотермическую реакцию и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от температуры и равен 96,05 кДж при 25 °С и около 93 кДж при температуре контактирования. Система «SO₂ – O₂ – SO₃» характеризуется состоянием равновесия в ней и скоростью процесса окисления оксида серы (IV), от которых зависит суммарный результат процесса.

7.3.1. Равновесие в системе

Константа равновесия реакции окисления оксида серы (IV) равна

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}, \quad (7.3)$$

где p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} – равновесные парциальные давления оксида серы (VI), оксида серы (IV) и кислорода соответственно.

Степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI), или степень контактирования, достигаемая на катализаторе, зависит от активности

катализатора, температуры, давления, состава контактируемого газа и времени контактирования и описывается уравнением

$$X_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} + p_{SO_3}}, \quad (7.4)$$

где p_{SO_3} и p_{SO_2} – те же величины, что и в (7.3).

Из уравнений 7.3 и 7.4 следует, что равновесная степень превращения оксида серы (IV) связана с константой равновесия реакции окисления уравнением

$$X_p = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}}}, \quad (7.5)$$

где K_p – константа равновесия.

Зависимость X_p от температуры, давления и содержания оксида серы (IV) в обжиговом газе представлена в табл. 7.2 и на рис. 7.3.

Таблица 7.2 – Зависимость X_p от температуры, давления и содержания оксида серы (IV) в обжиговом газе

Температура, °С*			Давление, МПа**			Содержание SO ₂ , об. дол.		
1000	700	400	0,1	1,0	10	0,02	0,07	0,10
0,050	0,436	0,992	0,992	0,997	0,999	0,971	0,958	0,923

* При давлении 0,1 МПа и содержании оксида серы (IV)

0,07 об. дол.

** При температуре 400 °С и содержании оксида серы (IV)

0,07 об. дол.

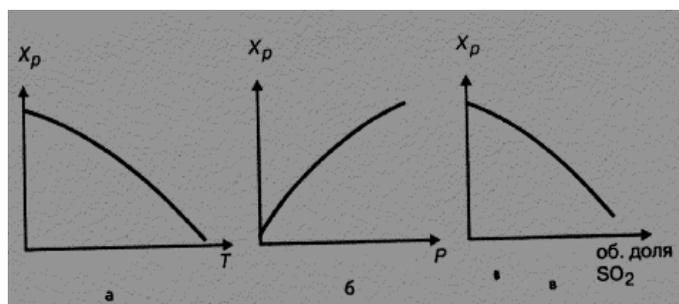


Рисунок 7.3 – Зависимость равновесной степени превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) от температуры (а), давления (б) и содержания оксида серы (IV) в газе (в)

Из уравнения 7.5 и табл. 7.2 следует, что с понижением температуры и повышением давления контактируемого газа равновесная степень превращения X_p возрастает, что согласуется с принципом Ле-Шателье. В то же время при постоянных температуре и давлении равновесная степень превращения тем больше, чем меньше содержание оксида серы (IV) в газе, то есть чем меньше отношение $SO_2 : O_2$. Это отношение зависит от вида обжигаемого сырья и избытка воздуха. На данной зависимости основана операция корректирования состава печного газа, то есть разбавление его воздухом для снижения содержания оксида серы (IV).

Степень окисления оксида серы (IV) возрастает с увеличением времени контактирования, приближаясь к равновесию по затухающей кривой (рис. 7.4). Следовательно, время контактирования должно быть таким, чтобы обеспечить достижение равновесия в системе. Из рис. 7.4 следует, что чем выше температура, тем скорее достигается равновесие ($\tau_1 < \tau_2$), но тем меньше равновесная степень превращения ($X_1 < X_2$ при $T_1 > T_2$). Таким образом, выход оксида серы (VI) зависит как от температуры, так и от времени контактирования. При этом для каждого времени контактирования зависимость выхода от температуры выражается соответствующей кривой, имеющей максимум. Очевидно, что огибающая эти максимумы линия AA (рис. 7.5) представляет собой кривую оптимальных температур для различного времени контактирования, близкую к равновесной кривой.

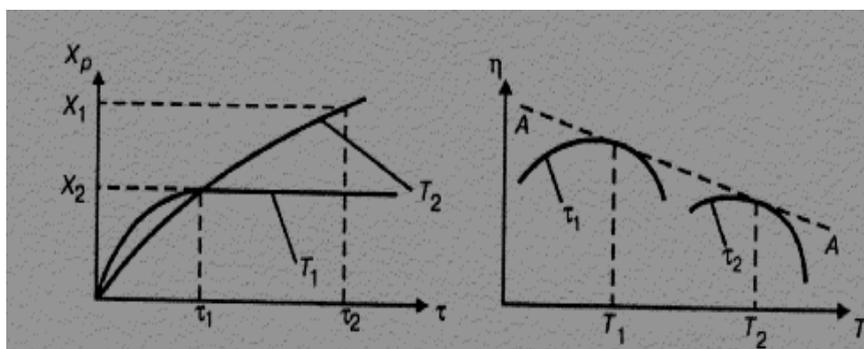


Рисунок 7.4 – Зависимость X_p от времени контактирования

Рисунок 7.5 – Зависимость выхода оксида серы (VI) от температуры при различном времени контактирования

7.3.2. Скорость окисления оксида серы (IV)

От скорости окисления зависит количество оксида серы (IV), окисляющееся в единицу времени и, следовательно, объем контактной массы, размеры реактора и другие характеристики процесса. Организация данной стадии производства должна обеспечить возможно более высокую скорость окисления при максимальной степени контактирования, достигаемой в данных условиях.

Энергия активации реакции окисления оксида серы (IV) кислородом в оксид серы (VI) весьма велика. Поэтому при отсутствии катализатора реакция окисления даже при высокой температуре практически не происходит. Применение катализатора позволяет снизить энергию активации реакции и увеличить скорость окисления в соответствии с зависимостью для константы скорости:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (7.6)$$

где k_0 – константа скорости химической реакции;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная (8,326 Дж/моль · К);

T – температура, К.

Если без катализатора реакция окисления



протекает как реакция третьего порядка с энергией активации более 280 кДж/моль, то в присутствии ванадиевого катализатора ее порядок снижается до 1,8, а энергия активации составляет 92 кДж/моль.

В производстве серной кислоты в качестве катализатора применяют константные массы на основе оксида ванадия (V) марок БАВ и СВД, названные так по начальным буквам элементов, входящих в их состав:

БАВ (барий, алюминий, ванадий) состава:



Кт

активатор

носитель

СВД (сульфо-ванадато-диатомовый) состава:



Кт

активатор

носитель

Предполагается, что процесс окисления оксида серы (IV) на этих катализаторах идет через стадию диффузии реагентов к поверхности катализатора, на которой образован комплекс оксида ванадия (V) с активатором, сорбции реагентов на катализаторе с последней десорбцией продукта реакции (оксида серы (VI)):

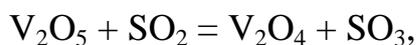


Схема действия ванадиевого катализатора представлена на рис. 7.6.

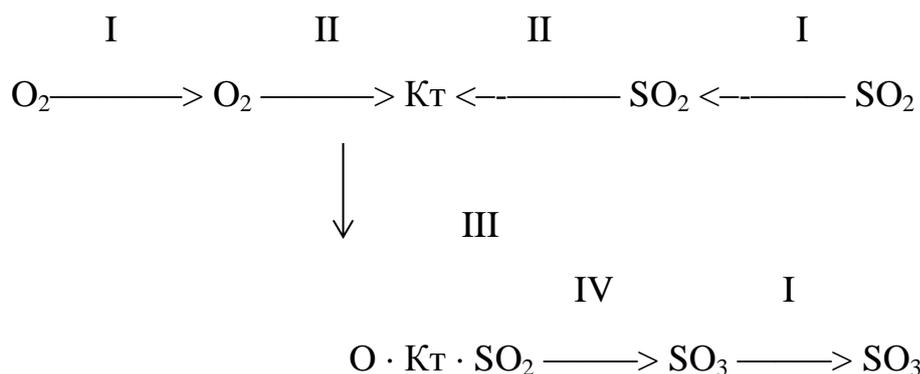


Рисунок 7.6 – Схема действия катализатора: I – диффузия; II – сорбция; III – образование комплекса; IV – десорбция

Процесс катализа состоит из нескольких последовательно протекающих элементарных актов: диффузии молекул азота, кислорода и оксида серы (IV) к катализатору (I), хемосорбции молекул реагентов на поверхности катализатора (II), химического взаимодействия кислорода и оксида серы (IV) на поверхности катализатора с переносом электронов от молекул оксида серы к молекулам кислорода и образованием неустойчивых комплексов (III), десорбции образовавшихся молекул оксида серы (VI, IV) и диффузии их из пор и с поверхности катализатора в газовую фазу.

Температура зажигания контактных ванадиевых масс составляет 380–420 °С и зависит от состава контактируемого газа, повышаясь с уменьшением содержания в нем кислорода. Контактные массы должны находиться в таком состоянии, чтобы были обеспечены минимальное гидравлическое сопротивление потоку газа и возможность диффузии компонентов через слой катализатора. Для этого контактные массы для реакторов с неподвижным слоем катализатора формируются в виде гранул, таблеток или колец средним диаметром около 5 мм, а для реакторов кипящего слоя – в виде шариков диаметром около 1 мм.

Для описания скорости окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) на ванадиевом катализаторе при неподвижном слое катализатора предложены

различные кинетические уравнения. К ним относятся уравнение 7.7, связывающее скорость реакции со степенью превращения оксида серы (IV), константой скорости реакции, константой равновесия и давлением газа:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{kP}{a} \cdot \frac{1-X}{1-0,2X} \left[\beta - \frac{X^2}{P \cdot K_p^2(1-X)} \right], \quad (7.7)$$

$$\beta = \frac{b - aX/2}{1 - aX/2}, \quad (7.8)$$

где X – равновесная степень превращения оксида серы (IV);

k – константа скорости реакции окисления;

a – начальная концентрация оксида серы (IV) в газе;

b – начальная концентрация кислорода в газе;

P – общее давление газа;

K_p – константа равновесия реакции.

7.3.3. Двойное контактирование

Важнейшей задачей совершенствования сернокислотного производства является увеличение степени контактирования и снижение выбросов оксида серы (IV) в атмосферу. В обычном процессе повышение степени контактирования выше 0,98 дол. единицы нецелесообразно, так как связано с резким увеличением количества и числа слоев контактной массы. Однако даже при этой максимальной для обычного процесса степени контактирования выброс оксида серы (IV) может достигать на современных установках 35–60 т/сутки. Помимо значительных потерь продукции это вызывает необходимость в сложных и дорогостоящих очистных сооружениях для нейтрализации отходящих газов.

Метод двойного контактирования двойной абсорбции применяют для увеличения конечной степени контактирования и проводят процесс окисления оксида серы (IV) в две стадии. На первой стадии контактирование происходит до степени превращения, не превышающей 0,90–0,92 дол., после чего из контактированного газа выделяют оксид серы (VI). Затем проводят вторую стадию контактирования до степени превращения оставшегося в газе оксида серы (IV) 0,95 дол. единицы. Конечная степень контактирования определяется в этом случае как

$$X_{\Sigma} = X_1 + (1 - X_1) \cdot X_2, \quad (7.9)$$

где X_1 – степень контактирования на первой стадии;

X_2 – степень контактирования на второй стадии.

Метод двойного контактирования позволяет повысить степень контактирования до 0,995 дол. ед. и на несколько порядков снизить выброс оксида серы (IV) в атмосферу. На рис. 7.10 представлена схема двойного контактирования с использованием контактного аппарата фильтрующего типа, применяемая в установках ДК–ДА.

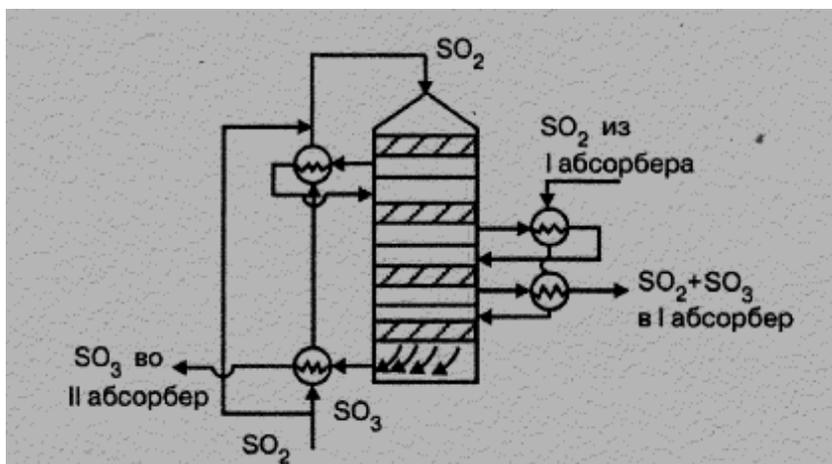


Рисунок 7.10 – Схема двойного контактирования

7.4. Абсорбция оксида серы (VI)

Абсорбция оксида серы (VI) является последней стадией в производстве серной кислоты контактным способом из контактированного газа и превращение его в серную кислоту или олеум. Абсорбция оксида серы (VI) представляет собой обратимую экзотермическую реакцию и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от значения n и для $n = 1$ (образование моногидрата серной кислоты) равен 92 кДж.

В зависимости от количественного соотношения оксида серы (VI) и воды может быть получен продукт различной концентрации:

- при $n > 1$ олеум;
- при $n = 1$ моногидрат (100 % серная кислота);
- при $n < 1$ водный раствор кислоты (разбавленная серная кислота).

Для процесса абсорбции оксида серы (VI) существенное значение имеет природа абсорбента. Скорость абсорбции описывается уравнением

$$U_{\text{абс}} = K F \Delta p, \quad (7.10)$$

где K – коэффициент абсорбции;

F – поверхность раздела фаз «абсорбент – газ»;

Δp – движущая сила процесса абсорбции.

Движущая сила процесса абсорбции

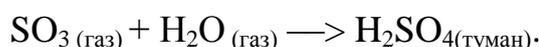
$$\Delta p = p_{\text{SO}_2} - p^*_{\text{SO}_2},$$

где p_{SO_2} – парциальное давление оксида серы (VI) в газе;

$p^*_{\text{SO}_2}$ – равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.

Так как $p^*_{\text{SO}_2}$ задается составом газа, то движущая сила и, следовательно, скорость процесса абсорбции будут тем больше, чем меньше равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.

Кроме того, при высоком равновесном давлении над сорбентом паров воды $p^*_{\text{H}_2\text{O}}$ вследствие взаимодействия молекул воды с молекулами оксида серы (VI) образуются пары серной кислоты, конденсирующиеся с возникновением трудно улавливаемого тумана серной кислоты:



Таким образом, наилучшей поглощающей способностью будет обладать абсорбент с минимальным равновесным давлением над ним оксида серы (VI) и паров воды. Этому условию в максимальной степени удовлетворяет азеотроп серной кислоты концентрацией 98,3 %. Использование серной кислоты более низкой концентрации приводит к интенсивному образованию тумана, а применение 100 % кислоты или олеума – к снижению степени абсорбции. На рис. 7.11 представлена зависимость скорости абсорбции оксида серы (VI) от концентрации серной кислоты, используемой в качестве абсорбента.

Абсорбция оксида серы (VI) сопровождается выделением значительного количества тепла.

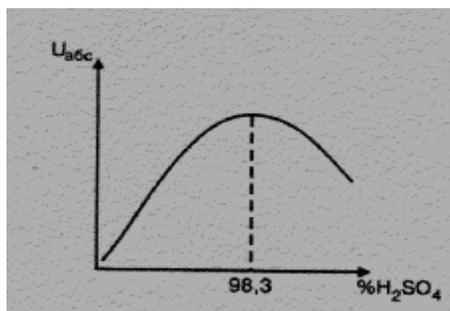


Рисунок 7.11 – Зависимость скорости абсорбции от концентрации кислоты объемом, обеспечивающим интенсивный отвод тепла. С этой целью процесс абсорбции проводят в две стадии, используя на первой в качестве сорбента 20 % олеум, а на второй 98,3 % кислоту (техническое название «моногидрат»).

На рис. 7.12 представлена схема абсорбции.

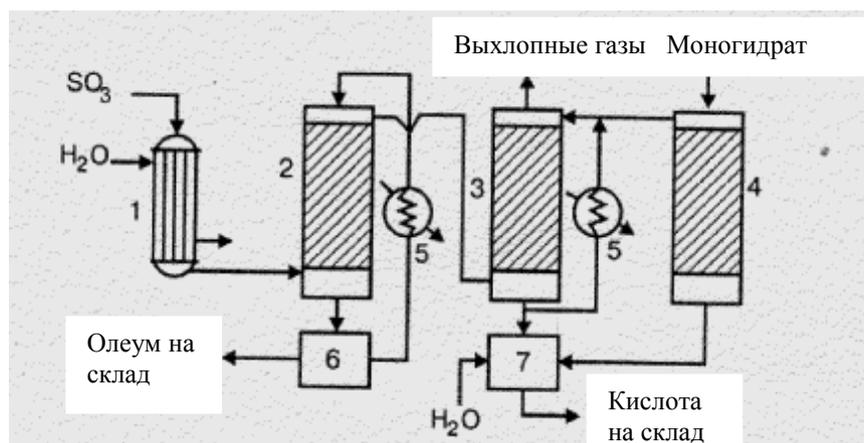


Рисунок 7.12 – Схема двухстадийного процесса абсорбции:

1 – холодильник газа; 2 – олеумный абсорбер; 3 – моногидратный абсорбер; 4 – сушильная башня; 5 – холодильник жидкого продукта; 6 – сборник олеума; 7 – сборник моногидрата

Подобная схема абсорбции позволяет получать, кроме контактной серной кислоты концентрацией 92–93 %, также олеум различной концентрации.

7.5. Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом

В настоящее время в производстве серной кислоты и олеума контактным методом наиболее распространенной является технологическая схема с использованием принципа двойного контактирования ДК–ДА (двойное контактирование – двойная абсорбция). Часть подобной схемы, за исключением печного отделения и отделения общей очистки печного газа, технологически однотипных для всех схем, представлена на рис. 7.13.

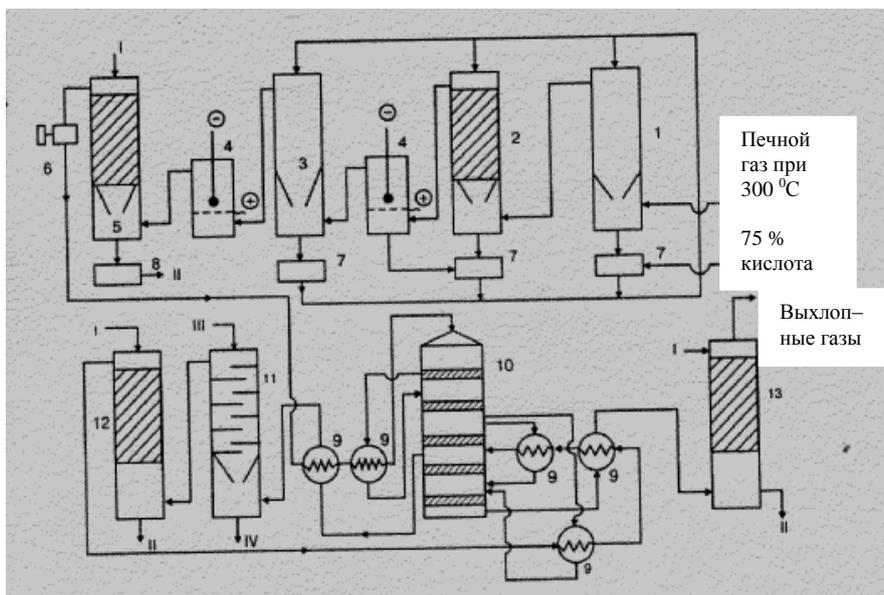


Рисунок 7.13 – Технологическая схема производства серной кислоты из колчедана двойным контактированием ДК–ДА:

1 – полая промывная башня, 2 – промывная башня с насадкой; 3 – увлажняющая башня; 4 – электрофилтры; 5 – сушильная башня; 6 – турбогазодувка; 7 – сборник 75 % кислоты; 8 – сборник продукционной кислоты; 9 – теплообменники; 10 – контактный аппарат; 11 – олеумный абсорбер; 12 и 13 – моногидратные абсорберы. Поток продуктов: I – охлажденная 98 % кислота; II – продукционная кислота на охлаждение; III – охлажденный олеум или моногидрат; IV – продукционный олеум на охлаждение

Производительность установки до 1500 т/сут. по моногидрату. Расходные коэффициенты (на 1 т моногидрата): колчедан – 0,82 т, вода – 50 м³, электроэнергия – 82 кВт·ч.

7.6. Товарные сорта серной кислоты

Современная промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты и олеума, различающихся концентрацией и чистотой (табл. 7.4). Чтобы уменьшить возможность кристаллизации продуктов при перевозке и хранении, а также в самом производстве, установлены стандарты на товарные сорта, концентрации которых отвечают эвтектическим составам с наиболее низкими температурами кристаллизации.

При определении технико-экономических показателей сернокислотного производства расчеты производимой продукции ведутся, обычно, на 100 %

серную кислоту (моногидрат). Для пересчета массы олеума на массу моногидрата используется формула

$$m_M = m_{ол} (1 + 0,225 \mu_{SO_3}), \quad (7.11)$$

где m_M – масса моногидрата; $m_{ол}$ – масса олеума; μ_{SO_3} – массовая доля свободного оксида серы (VI) в олеуме.

Таблица 7.4 – Товарные сорта серной кислоты и олеума

Сорт продукта	Содержание H_2SO_4 , %	Содержание своб. SO_3 , %	Температура кристаллизации, $^{\circ}C$
Башенная кислота	75,0	0,0	-29,5
Контактная кислота	92,5	0,0	-22,0
Олеум	104,5	20,0	+2,0
Высокопроцентный олеум	114,6	65,0	-0,35

Пример решения задачи

Составить материальный баланс сушильного отделения обжигового газа. Объем обжигового газа V м³. Состав обжигового газа (% об): SO_2 – а, O_2 – b, N_2 – 79. Водяных паров в газе 138 м³, или 110,9 кг. Газ разбавляется воздухом до 7,5 % об. SO_2 . Водяные пары поглощаются серной кислотой с массовой долей $\omega^1 = 94$ %. Кислота разбавляется до массовой доли $\omega^2 = 93,5$ %. Уходящий из сушильного отделения газ содержит 0,2 г/м³ водяных паров. $M_{SO_2} = 64$ г/моль, $M_{O_2} = 32$ г/моль, $M_{N_2} = 28$ г/моль.

Исходные данные:

$$V_{обж.газа} = 1000 \text{ м}^3; \quad a - 9,6 \text{ \% (об.)} \quad b - 11,4 \text{ \% (об.)}$$

Решение

Рассчитаем состав сухого обжигового газа:

$$V_{SO_2} = a \cdot V_{обж.газа} / 100 = 9,6 \cdot 1000 / 100 = 276,38 \text{ м}^3, \text{ или } m_{SO_2} = V_{SO_2} \cdot M_{SO_2} / 22,4 = 789,66 \text{ м}^3.$$

Аналогичным образом рассчитываем объем и массу кислорода и азота, входящих в состав обжигового газа, и данные заносим в таблицу:

	%, об	м ³	кг
SO ₂	9,6	276,38	789,66
O ₂	11,4	328,21	468,87
N ₂	79,0	2274,1	2843,01
Всего	100	2879,00	4117,54

Объем сухого газа после разбавления его воздухом

$$V_{\text{сух.газа}} = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot 100}{7,5} = \frac{276,38 \cdot 100}{7,5} = 3685,07 \text{ м}^3.$$

Объем сухого воздуха, который нужно добавить к газу

$$V_{\text{сух.доб.}} = V_{\text{сух.газа}} - V_{\text{общ}} = 3685,07 - 2879,00 = 806,07 \text{ м}^3.$$

Принимаем относительную влажность воздуха равной 50 % (0,5 долей единицы) и температуру воздуха 23 °С. Этой температуре соответствует давление насыщенного водяного пара $P = 2786,4$ Па (20,9 мм рт. ст.)

Объем влаги, вносимой воздухом,

$$V_{\text{H}_2\text{O,возд}} = \frac{V_{\text{сух.доб.}} \cdot P \cdot 0,5}{P_0 - P \cdot 0,5} = \frac{806,07 \cdot 2786,4 \cdot 0,5}{101325 - 2786,4 \cdot 0,5} = 11,24 \text{ м}^3.$$

Состав воздуха, добавленного к газу,

		м ³	кг
O ₂	$806,07 \cdot 0,21$	$= 169,27$	241,82
N ₂	$806,07 \cdot 0,79$	$= 636,80$	796,00
H ₂ O		11,24	9,03

Общая масса влаги, вносимая газом и воздухом,

$$m_{\text{H}_2\text{O, общ.}} = 110,90 + 9,03 = 119,93 \text{ кг.}$$

Масса влаги в газе, уходящем из сушильного отделения,

$$m_{\text{H}_2\text{O,ух.}} = \frac{V_{\text{сух.газа}} \cdot 0,2}{1000} = \frac{3685,07 \cdot 0,2}{1000} = 0,74 \text{ кг.}$$

Масса влаги, поглощаемой кислотой,

$$m_{H_2O, \text{ погл.}} = m_{H_2O, \text{ общ.}} - m_{H_2O, \text{ ух.}} = 119,93 - 0,74 = 119,19 \text{ кг.}$$

Массу кислоты x , необходимой для осушки газа, вычисляем по уравнению баланса моногидрата в поступающей и уходящей кислотах:

$$x \cdot \omega_1 H_2SO_4 = (x + m_{H_2O \text{ погл.}}) = \omega_2 H_2SO_4$$

$$0,94x = (x + 119,19) \cdot 0,935$$

$$0,94x - 0,935x = 111,44$$

$$x = 22288 \text{ кг.}$$

Объем кислоты ($S = 1800 \text{ кг/м}^3$)

$$V_{H_2SO_4} = \frac{x}{S} = \frac{22288}{1800} = 12,38 \text{ м}^3.$$

Исходя из практических данных принимаем, что 0,3% (об.) SO_2 извлекается из газа, растворяясь в H_2SO_4 . Масса растворившегося в кислоте оксида серы (IV) SO_2 составляет

$$m_{SO_2, \text{ раств.}} = V_{SO_2} \cdot 0,003 = 276,38 \cdot 0,003 = 0,83 \text{ м}^3 \text{ или } 2,37 \text{ кг.}$$

Выходящий из сушильного отделения газ содержит

	м ³	кг
SO_2	$276,38 - 0,83 = 275,55$	787,3
N_2	$2274,1 + 636,8 = 2911,21$	3639,01
O_2	$328,21 + 169,27 = 497,48$	710,69
H_2O	—	0,74

Масса выходящей из сушильного отделения кислоты

$$m_{H_2SO_4 \text{ вых.}} = x + m_{H_2O \text{ погл.}} + m_{SO_2 \text{ раств.}} = 22288 + 119,19 + 2,37 = 22409,56.$$

Массовая доля H_2SO_4 в этой кислоте

$$\omega_{H_2SO_4} = \frac{x \cdot \omega_1}{m_{H_2SO_4}} = \frac{22288 \cdot 0,94}{22409,56} = 0,9349.$$

или 93,49 %.

Материальный баланс процесса осушки обжигового газа

Приход

		кг	м ³
Газ	SO ₂	789,66	276,38
	N ₂	2843,01	2274,41
	O ₂	468,87	328,21
	H ₂ O	110,90	138,00
Воздух	N ₂	796,00	636,80
	O ₂	241,82	169,27
	H ₂ O	9,03	11,24
H ₂ SO ₄ (94 %)		22288	
Всего		27547,29	
Расход			
Газ	SO ₂	787,30	275,55
	N ₂	3639,01	2911,21
	O ₂	710,69	497,48
	H ₂ O	0,74	
H ₂ SO ₄ (93,49 %)		22409,56	
Всего		27547,30	

Вопросы для тестового контроля к теме 7

1. Сколько стадий в химической схеме получения серной кислоты из железного колчедана?

а) одна; б) две; в) три; г) четыре.

2. Каким уравнением реакции описывается процесс обжига колчедана (суммарно)?

а) $2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2$; б) $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{SO}_2$; в) $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$;

г) $4\text{FeS} + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$.

3. От каких факторов зависит скорость окислительного обжига колчедана?

а) от температуры, степени измельченности колчедана, концентрации кислорода в воздухе;

б) от температуры, дисперсности колчедана, концентрации дисульфида железа в колчедане, концентрации кислорода в воздухе;

в) от температуры, концентрации дисульфида железа в колчедане;

г) от размеров частиц колчедана, концентрации кислорода в воздухе.

4. Как влияет степень измельченности колчедана на скорость его

обжига?

а) не влияет; б) уменьшает; в) увеличивает; г) способствует сдвигу химического равновесия влево.

5. При какой температуре проводят обжиг колчедана?

а) 440; б) 900; в) 300; г) не выше 1000.

6. В каком аппарате происходит окислительный обжиг колчедана?

а) печи КС; в) контактном аппарате; г) циклоне; д) абсорбере.

7. Какие вещества являются продуктами обжига колчедана?

а) оксид серы (IV), оксид серы (VI); б) огарок, оксид серы (VI); в) вода, SO₂;
г) оксид железа (III), оксид серы (IV).

8. Какие вещества входят в состав огарка?

а) FeS₂; б) FeS; в) Fe₂O₃; FeS₂; г) Fe₃O₄

9. Какие вещества содержит печной газ?

а) оксиды мышьяка и селена; б) оксид серы (IV), кислород, огарок, оксид серы (VI), оксиды мышьяка и селена, пары воды, азот; в) оксид серы (IV), кислород, огарок; г) оксид серы (VI), оксиды мышьяка и селена, пары воды, азот.

10. Каков процентный состав печного газа?

а) 13 – 14 % оксида серы (IV), 2 % кислорода, 0,1 % оксида серы (VI);

б) 7 – 9 % оксида серы (IV), 9-11 % кислорода, 0,1 % оксида серы (VI);

в) 17 – 19 % оксида серы (IV), 9-11 % кислорода, 0,1 % оксида серы (VI);

г) 13 – 14 % оксида серы (IV), 9-11% кислорода, 0,1 % оксида серы (VI).

11. Какие вещества являются каталитическими ядами в производстве серной кислоты?

а) оксид селена (IV), оксид мышьяка (III); б) огарок, оксид селена (IV), оксид мышьяка (III);

в) оксид железа (III), оксид селена (IV), оксид мышьяка (III); г) оксид селена (VI), оксид мышьяка (V).

12. В каком аппарате происходит механическая очистка печного газа?

а) котле утилизаторе; б) сухом электрофилт্রে; в) мокром электрофилт্রে; г) сушильной башне; в) циклоне; г) контактном аппарате; д) полрой промывной башне; е) олеумном абсорбере; ж) печи КС; з) промывной башне с насадками; и) моногидратном абсорбере.

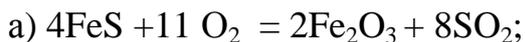
13. Какие операции входят в специальную очистку обжигового газа?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) окисление оксида серы (IV).

14. В каком аппарате происходит улавливание сернокислотного тумана?

а) котле утилизаторе; б) сухом электрофилт্রে; в) мокром электрофилт্রে; г) сушильной башне ;в) циклоне; г) контактном аппарате; д) промывной башне; е) олеумном абсорбере; ж) печи КС; з) моногидратном абсорбере.

15. Каким уравнением описывается стадия контактирования оксида серы (IV)?



16. Какой является реакция окисления оксида серы (IV) с точки зрения химической кинетики и термодинамики?

а) необратимой, экзотермической, каталитической;

б) обратимой, эндотермической, каталитической;

в) обратимой, экзотермической, некаталитической;

г) обратимой, экзотермической, гетерогенно-каталитической, с уменьшением объёма.

17. Как влияет понижение температуры на сдвиг химического равновесия в стадии контактирования в производстве серной кислоты?

а) увеличивает скорость прямой реакции;

б) увеличивает скорость обратной реакции;

в) не влияет;

г) способствует сдвигу равновесия влево.

18. Как влияет повышение давления на сдвиг химического равновесия в стадии контактирования в производстве серной кислоты?

а) увеличивает скорость прямой реакции;

б) увеличивает скорость обратной реакции;

в) не влияет;

г) способствует сдвигу равновесия влево.

19. Какой катализатор используют в производстве серной кислоты в настоящее время?

а) платиновый; б) оксид железа (III); в) родиевый; г) оксид ванадия (V).

20. Какова температура зажигания ванадиевого катализатора в производстве серной кислоты?

а) 800 – 900; б) 200 – 300; в) 420 – 440; г) 380 – 420 °С.

21. Каков процентный состав газа, поступающего на стадию контактирования в производстве серной кислоты?

а) 13 – 14 % оксида серы (IV), 2% кислорода, 0,1 % оксида серы (VI);

б) 7 – 9 % оксида серы (IV), 9-11% кислорода;

в) 17 – 19 % оксида серы (IV), 9-11% кислорода;

г) 13 – 14 % оксида серы (IV), 9-11% кислорода, 0,1 % оксида серы (VI);

22. В каком аппарате происходит стадия контактирования в производстве серной кислоты?

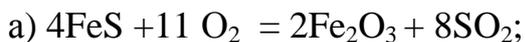
а) котле утилизаторе; б) сухом электрофилтре; в) мокром электрофилтре;

г) сушильной башне; в) циклоне; г) контактном аппарате; д) полой промывной башне; е) олеумном абсорбере; ж) печи КС; з) промывной башне с насадками; и) моногидратном абсорбере.

23. Какой принцип использования ВЭР применяют в производстве серной кислоты?

а) регенерации; б) рекуперации; в) утилизации; г) теплообмена.

24. Каким уравнением описывается стадия абсорбции в производстве серной кислоты?



25. Какой процесс происходит в печи КС в производстве серной кислоты из колчедана?

а) обжиг колчедана; б) грубая очистка газа; в) тонкая очистка газа; г) орошение 20% серной кислотой; д) орошение 50% серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV)

26. Какой процесс происходит в сухом электрофилтре в производстве серной кислоты из колчедана?

а) обжиг колчедана; б) грубая очистка газа; в) тонкая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV).

27. Какой процесс происходит в мокром электрофилтре в производстве серной кислоты из колчедана?

а) обжиг колчедана; б) грубая очистка газа; в) тонкая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV).

28. Какой процесс происходит в полой промывной башне в производстве серной кислоты из колчедана?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV).

29. Какой процесс происходит в контактном аппарате в производстве серной кислоты?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка

газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV).

30. Какой процесс происходит в абсорбере в производстве серной кислоты?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV); и) абсорбция оксида серы (VI).

31. На какой стадии производства серной кислоты используют катализатор?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV); и) абсорбция оксида серы (VI).

32. Какой процесс происходит в промывной башне с насадками в производстве серной кислоты из колчедана?

а) обжиг колчедана; б) механическая очистка газа; в) электрическая очистка газа; г) орошение 20 % серной кислотой; д) орошение 50 % серной кислотой; е) удаление сернокислотного тумана; ж) осушка газа; з) окисление оксида серы (IV).

33. Какова концентрация пыли в обжиговом газе перед отделением грубой чистки?

а) 0,05–0,1 г/м³; б) 10–20 г/м³; в) до 300 г/м³; г) до 500 г/м³.

34. Какова концентрация пыли в обжиговом газе после отделения грубой очистки?

а) 0,05–0,1 г/м³; б) 10–20 г/м³; в) до 300 г/м³; г) до 500 г/м³.

35. Какова концентрация пыли в обжиговом газе после очистки в сухом электрофилтре?

а) 0,05–0,1 г/м³; б) 10–20 г/м³; в) до 300 г/м³; г) до 500 г/м³.

36. Какова массовая доля серной кислоты, применяемой для орошения обжигового газа в полной промывной башне?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

37. Какова массовая доля серной кислоты, применяемой для орошения обжигового газа в башне с насадками?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

38. Какова массовая доля серной кислоты, применяемой для осушки обжигового газа в скрубберах?

а) 95,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

39. Выберите адсорбент, используемый для очистки обжигового газа:

а) гипс; б) оксид алюминия; в) силикагель; г) кремнезем.

40. С какой температурой подается газ на первую полку контактного аппарата?

а) 380–420 °С; б) 420 °С; в) 460–500 °С; г) 440–450 °С.

41. Сколько стадий в процессе окисления оксида серы (IV) в методе ДК-ДА?

а) три; б) четыре; в) пять; г) две.

42. Какова степень превращения оксида серы (IV) на первой стадии контактирования в методе ДК-ДА?

а) 0,90–0,92 дол. ед. ; б) 0,995 дол. ед.; в) 0,925 дол. ед.; г) 0,98 дол. ед.

43. Какова общая степень превращения оксида серы (IV) в методе ДК-ДА?

а) 0,90–0,92 дол. ед. ; б) 0,995 дол. ед.; в) 0,925 дол. ед.; г) 0,98 дол. ед.

44. Какова массовая доля серной кислоты в башенной кислоте?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

45. Какова массовая доля серной кислоты в контактной кислоте?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

46. Какова массовая доля серной кислоты в олеуме?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 114,6 %; г) 104,5 %.

47. Какова массовая доля серной кислоты в высокопроцентном олеуме?

а) 75,0 %; б) 92,5 %; в) 114,6 %; г) 104,5 %.

48. Какова массовая доля свободного SO₃ в олеуме?

а) 65,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

49. Какова массовая доля свободного SO₃ в высокопроцентном олеуме?

а) 65,0 %; б) 92,5 %; в) 50,0 %; г) 20,0 %.

50. Какие вещества применяются в качестве активаторов в марке катализатора БАВ?

а) V₂O₅, Al₂O₃; б) SiO₂, K₂S₂O₇; в) Fe₂O₃, Pt; г) K₂SO₄, BaSO₄, Al₂(SO₄)₃.

51. Какое вещество применяется в качестве активатора в марке катализатора СВД?

а) K₂S₂O₇; б) V₂O₅; в) K₂SO₄; г) BaSO₄.

52. Какое вещество применяется в качестве носителя в марке катализатора БАВ?

а) уголь; б) оксид алюминия; в) силикагель; г) кремнезем.

53. Какое вещество применяется в качестве носителя в марке катализатора СВД?

а) гипс; б) оксид алюминия; в) силикагель; г) кремнезем.

54. Чем абсорбируют оксид серы (VI) в производстве серной кислоты?

а) моногидратом; б) олеумом; в) водой; г) водным раствором серной кислоты.

55. В каком аппарате происходит абсорбция оксида серы(VI) в производстве серной кислоты?

а) котле утилизаторе; б) сухом электрофилтре; в) мокром электрофилтре; г) сушильной башне; в) циклоне; г) контактном аппарате; д) полрой промывной башне; е) олеумном абсорбере; ж) печи КС; з) промывной башне с насадками; и) моногидратном абсорбере.

Обязательное домашнее задание по теме 7: « Производство серной кислоты из флотационного колчедана»

Составить материальный баланс сушильного отделения обжигового газа. Объём обжигового газа V м³. Состав обжигового газа (% об.): SO₂ – а, O₂ – б, N₂ – 79. Водяных паров в газе 138 м³ или 110,9 кг. Газ разбавляется воздухом до 7,5 % об. SO₂. Водяные пары поглощаются серной кислотой с массовой долей $\omega_1 = 94$ %. Кислота разбавляется до массовой доли $\omega_2 = 93,5$ %. Уходящий из сушильного отделения газ содержит 0,2 г/м³ водяных паров. $M_{SO_2} = 64$ г/моль, $M_{O_2} = 32$ г/моль, $M_{N_2} = 28$ г/моль.

№ варианта	Объём сухого газа $V, \text{ м}^3$	Состав сухого газа	
		а, % об.	б, % об.
1	2450	13	8
2	2500	12,8	8,2
3	2550	12,6	8,4
4	2600	12,4	8,6
5	2650	12,2	8,8
6	2700	12,0	9,0
7	2750	11,8	9,2
8	2800	11,6	9,4
9	2850	11,4	9,6
10	2600	11,2	9,8
11	2550	11,0	10,0
12	2500	10,8	10,2
13	2700	10,6	10,4
14	2750	10,4	10,6
15	2800	10,2	10,8
16	2850	10,4	10,6
17	2900	10,2	10,8
18	2950	29,5	11,0
19	2880	9,8	11,2
20	2780	9,6	11,4
21	2785	9,4	11,6
22	2670	9,2	11,8
23	2870	9,4	12,0
24	2980	9,2	12,2
25	3000	9,0	12,4

Тема 8

ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

Вопросы

- 8.1. Проблема «связанного» азота.
 - 8.1.1. Потребности народного хозяйства в соединениях азота.
 - 8.1.2. Методы связывания атмосферного азота.
- 8.2. Получение аммиака. Общие сведения.
 - 8.2.1. Технологические свойства аммиака.
 - 8.2.2. Области использования аммиака.
 - 8.2.3. Сырье для производства аммиака.
- 8.3. Химическая и принципиальная схемы производства.
- 8.4. Физико-химические основы синтеза аммиака.
 - 8.4.1. Равновесие и скорость процесса в системе.
 - 8.4.2. Оптимальный режим процесса синтеза.
- 8.5. Технологическая схема производства аммиака.
 - 8.5.1. Выбор схемы производства.
 - 8.5.2. Технологическая схема производства.
- 8.6. Совершенствование аммиачного производства.

8.1. Проблема «связанного» азота

8.1.1. Потребности народного хозяйства в соединениях азота

Соединения азота имеют исключительное значение для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Их потребляют производства азотной кислоты, разнообразных минеральных удобрений, полимерных материалов, взрывчатых веществ и ракетных топлив, красителей, фармацевтических препаратов.

Азот принадлежит к числу достаточно распространенных химических элементов. Его кларк (% мас.) для планеты в целом составляет 0,01, для земной коры равен 0,04, для атмосферы – 75,5. Формы существования азота в земной коре весьма разнообразны. Он входит в состав минералов, содержится в каменном угле, нефти и других видах ископаемого топлива. Важнейшее значение имеет азот для жизни на Земле, являясь одним из элементов, входящих в состав белковых структур. На рис. 8.1 представлены формы существования азота на земле и содержание элемента в них.

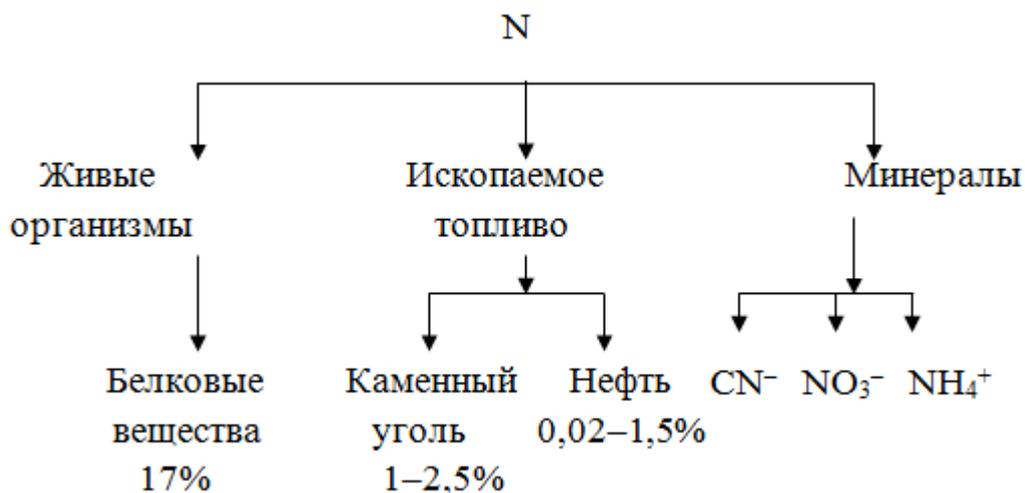
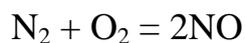


Рисунок 8.1 – Формы существования азота в литосфере

Основным природным источником азота является атмосфера. Масса азота в ней составляет $4 \cdot 10^{15}$ тонн. Однако газообразный молекулярный азот представляет одно из самых устойчивых химических веществ. Энергия связи в молекуле азота равна 940,5 кДж/моль. В естественных условиях лишь незначительное количество атмосферного азота переходит в биологически усвояемую форму в результате грозовых разрядов по реакции



или непосредственно фиксируется ограниченными видами растений в форме аминокислот в ходе фотосинтеза, катализируемого ферментами



Большинство организмов (высшие растения и животные) усваивают азот в виде его соединений со степенью окисления -3 и не могут использовать азот атмосферы. То же относится и к использованию соединений азота в промышленности.

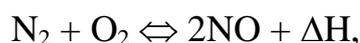
Скорость перевода атмосферного азота в состояние, в котором он может быть усвоен или реализован, в природных процессах весьма мала. В среднем половина необходимого для жизни азота возвращается через атмосферу за 10^8 лет. В то же время организация современного культурного земледелия связана с непрерывным уносом усвояемого азота с посевных площадей, достигающим 88 млн тонн в год, а это 90 % азота, необходимого для питания растений. Поэтому первоочередная задача – непрерывное пополнение запасов азота в почве в усвояемой растениями форме. До конца XIX столетия источником «связанного» азота служили естественные удобрения и лишь в незначительной степени природные соли – нитраты натрия и калия, запасы которых в природе весьма ограничены. Увеличение масштабов культурного земледелия и потребностей

промышленности в разнообразных соединениях азота потребовали разработки промышленных способов получения этих соединений, то есть способов «связывания» атмосферного азота.

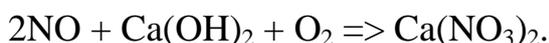
8.1.2. Методы связывания атмосферного азота

В начале XX века почти одновременно были разработаны три технические метода синтеза соединений из молекулярного азота: *дуговой, цианамидный и аммиачный*.

1. **Дуговой метод** основан на эндотермической реакции прямого окисления азота кислородом воздуха, протекающая при температуре около 3000 °С в пламени вольтовой дуги:



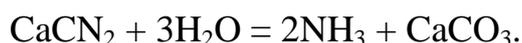
где $\Delta\text{H} = 179,2$ кДж с последующим доокислением оксида азота (II) и получением нитрата кальция:



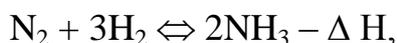
2. **Цианамидный метод** основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция реагировать при температуре около 1000 °С молекулярным азотом с образованием кальцийцианамида



где $\Delta\text{H} = 300$ кДж с последующим превращением кальцийцианамида в аммиак



3. **Аммиачный метод**, в основе которого лежит реакция взаимодействия азота и водорода:



где $\Delta\text{H} = 111,6$ кДж.

Сравнительная энергоёмкость этих методов фиксации азота приведена в табл. 8.1

Таблица 8.1 – Энергоёмкость методов фиксации азота

Метод	Затраты энергии на производство 1 т аммиака, кДж
Дуговой	$7 \cdot 10^4$
Цианамидный	$1,2 \cdot 10^4$
Аммиачный	$0,5 \cdot 10^4$

Энергетически наиболее выгоден аммиачный метод фиксации, что и обусловило его широкое промышленное внедрение.

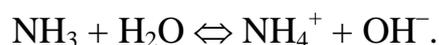
8.2. Получение аммиака. Общие сведения

Аммиак является важнейшим и практически единственным соединением азота, производимым в промышленных масштабах из азота атмосферы. Таким образом, его следует рассматривать как полупродукт для получения всех остальных соединений азота.

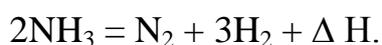
8.2.1. Технологические свойства аммиака

Аммиак NH_3 – бесцветный газ с резким запахом с температурой кипения $33,35^\circ\text{C}$ и температурой плавления $77,75^\circ\text{C}$. Аномально высокие температуры кипения и плавления аммиака объясняются ассоциацией его молекул вследствие высокой полярности их и образования водородных связей. Аммиак хорошо растворим в воде (750 литров в литре воды), ограниченно растворим в органических растворителях.

В водных растворах аммиака содержатся его гидраты состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующие эвтектики, а также незначительное количество ионизированных молекул в результате реакции



Константа равновесия данной реакции равна $1,75 \cdot 10^{-5}$, что соответствует степени диссоциации 0,004. При температурах выше 1300°C аммиак диссоциирует на азот и водород:



Сухой аммиак образует с воздухом взрывчатые смеси, пределы взрываемости которых зависят от температуры и при 18°C ограничены интервалом содержания аммиака в газовой смеси от 0,155 до 0,270 об. долей. Эта особенность системы «аммиак – воздух» учитывается при производстве азотной кислоты окислением аммиака, в котором сырьем является аммиачно–воздушная смесь.

8.2.2. Области использования аммиака

Аммиак – ключевой продукт для получения многочисленных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности, сельском хозяйстве и быту. На основе аммиака в настоящее время производятся практически все соединения азота, используемые в качестве целевых продуктов и полупродуктов неорганической и органической технологии. На рис. 8.2 представлены основные направления использования аммиака в промышленности и сельском хозяйстве.

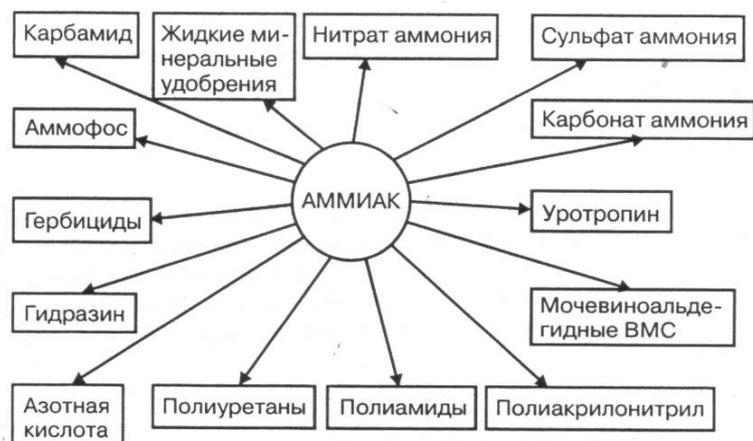


Рисунок 8.2 – Использование аммиака

8.2.3. Сырье для производства аммиака

Азотоводородная смесь (АВС) – сырье в производстве аммиака стехиометрического состава $N_2 : H_2 = 1 : 3$. Так как ресурсы атмосферного азота практически неисчерпаемы, сырьевая база аммиачного производства определяется вторым компонентом смеси – водородом, который может быть получен разделением обратного коксового газа, газификацией твердого топлива, конверсией природного газа (рис. 8.3).

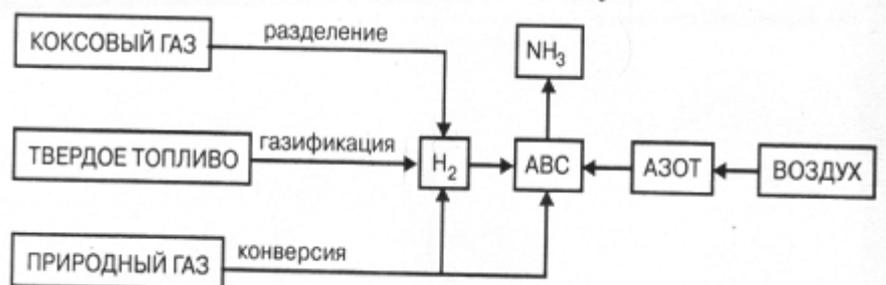


Рисунок 8.3 – Сырьевые ресурсы производства аммиака

Структура сырьевой базы производства аммиака менялась, и сейчас свыше

90 % аммиака вырабатывается на основе природного газа. В табл. 8.2 приведена динамика изменения структуры основных видов сырья аммиачного производства.

Таблица 8.2 – Изменение сырьевой базы производства аммиака

Виды сырья	Доля сырья по годам, %					Энергоемкость, тонн усл. топлива
	1960	1965	1970	1975	1980	
Твердое топливо	32,0	15,9	10,4	5,7	1,5	3,73
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	5,3	2,07
Природный газ	16,3	59,9	72,3	79,6	92,2	1,50

Азотоводородная смесь независимо от метода ее получения содержит примеси веществ, некоторые из которых являются каталитическими ядами, вызывающими как обратимое (кислород, оксиды углерода, пары воды), так и необратимое (различные соединения серы и фосфора) отравление катализатора. С целью удаления этих веществ АВС подвергается предварительной очистке, методы и глубина которой зависят от их природы и содержания, то есть от способа производства АВС. Обычно АВС, получаемая конверсией природного газа, содержит оксид углерода (IV), метан, аргон, следы кислорода и до 0,4 % об. оксида углерода (II).

Для очистки АВС в промышленности используются методы абсорбции жидкими поглотителями (мокрый метод) и адсорбции твердыми поглотителями (сухой метод). При этом процесс очистки может производиться на различных стадиях производства:

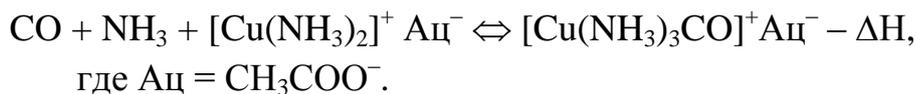
- исходного газа перед подачей его на конверсию;
- конвертированного газа для удаления из него оксида углерода (IV);
- азотоводородной смеси непосредственно перед синтезом аммиака (тонкая очистка АВС).

Тонкая очистка АВС достигается хемосорбцией примесей жидкими реагентами и окончательно каталитическим гидрированием их или промыванием АВС жидким азотом.

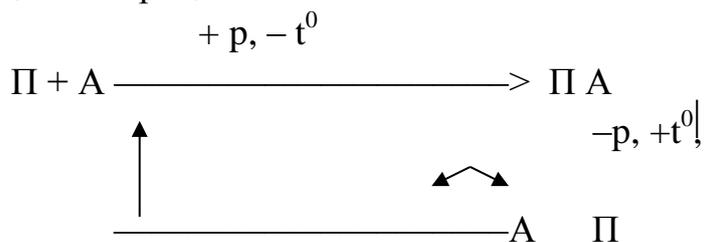
Для удаления оксида углерода (IV) и сероводорода АВС промывают в башнях с насадкой щелочными реагентами, образующими с ними нестойкие термические соли: водным раствором этаноламина или горячей, активированной добавкой диэтанолamina, раствором карбоната калия. При этом протекают соответственно реакции:



Оксид углерода (II) удаляют из АВС промывкой ее медно-аммиачным раствором ацетата меди:



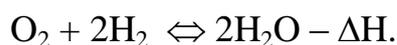
Применяемые для хемосорбции абсорберы образуют с поглощаемыми из АВС нестойкие соединения. Поэтому при нагревании их растворов и снижении давления происходит десорбция растворенных примесей, что позволяет легко регенерировать абсорбент, возвратить его в процесс и обеспечить цикличность операции абсорбции по схеме



где П – поглощаемая из АВС примесь; А – абсорбент; ПА – соединение примеси и абсорбента.

Более эффективным методом очистки АВС от оксида углерода (II) является применяемая в современных установках промывка АВС жидким азотом при -190°C , в процессе которой из нее удаляются, помимо оксида углерода (II), метан и аргон.

Метанирование, или предкатализ, способ окончательной очистки АВС путем каталитического гидрирования примесей. Данный процесс проводится в специальных установках метанирования (рис. 8.4) при температуре $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении около 30 МПа на никель-алюминиевом катализаторе ($\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$). При этом протекают экзотермические реакции восстановления кислородсодержащих примесей до метана, который не является ядом для железного катализатора, а вода конденсируется при охлаждении очищенного газа и удаляется из него:



Если в предкатализе используется железный катализатор, то в процессе гидрирования также образуется некоторое количество аммиака, в этом случае предкатализ называется *продуцирующим*.

Очищенная АВС, поступающая на синтез, содержит до 0,0025 об. дол.

аргона, 0,0075 об. дол. метана и не более 0,00004 об. дол. оксида углерода (II), являющегося наиболее сильным каталитическим ядом.

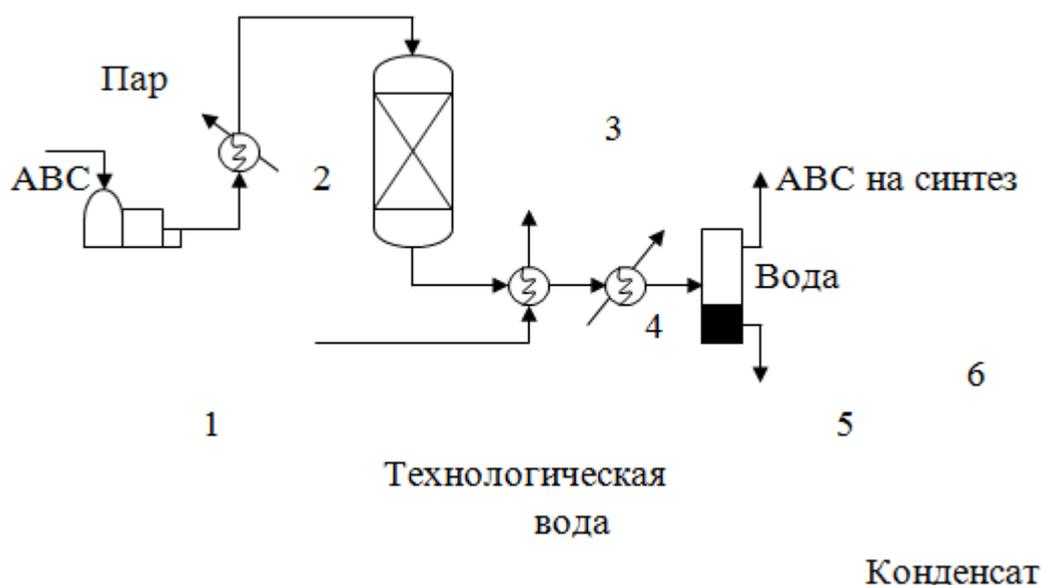
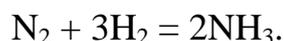


Рисунок 8.4 – Схема установки метанирования АВС:

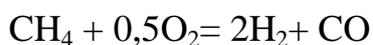
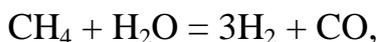
1 – компрессор; 2 – подогреватель; 3 – реактор метанирования, 4 – подогреватель воды, 5 – конденсатор, 6 – влагоотделитель

8.3. Химическая и принципиальная схемы производства

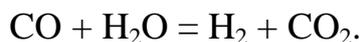
Основная стадия процесса синтеза аммиака из азотоводородной смеси описывается уравнением



Так как преобладающим методом получения АВС является конверсия метана воздухом и водяным паром, химическая схема производства аммиака включает помимо этой реакции несколько реакций воздушной и паровой конверсии:



и последующего превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV):



После удаления оксида углерода (IV) из газовой смеси и коррекции ее состава получают АВС с содержанием азота и водорода в отношении 1 : 3.

Таким образом, современное производство аммиака состоит из двух стадий: приготовления АВС и превращения ее в аммиак, представляя единую энерготехнологическую схему, в которой сочетаются операции получения АВС, ее очистки и синтеза аммиака и эффективно используются тепловые эффекты всех стадий процесса, что позволяет в несколько раз снизить затраты электроэнергии. На рис. 8.5 приведена принципиальная схема производства

аммиака, отвечающая рассмотренной выше химической схеме.

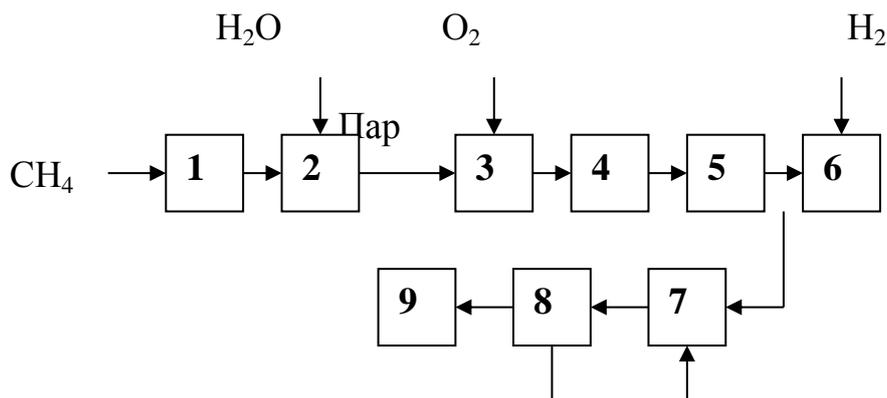


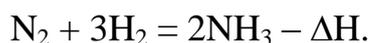
Рисунок 8.5 – Принципиальная схема производства аммиака:

1 – очистка природного газа от сернистых соединений; 2 – паровая конверсия метана; 3 – воздушная конверсия метана; 4 – конверсия оксида углерода (II); 5 – хемосорбционная очистка АВС; 6 – метанирование; 7 – синтез аммиака; 8 – абсорбция аммиака; 9 – сжатие аммиака

8.4. Физико-химические основы синтеза аммиака

8.4.1. Равновесие и скорость процесса в системе

Равновесие в системе. Реакция синтеза аммиака из АВС – гетерогенно-каталитическая обратимая, экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением объема без образования каких-либо побочных продуктов и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления и составляет 111,6 кДж при температуре 500 °С и давлении 30 МПа.

Константа равновесия реакции имеет вид

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}} \quad (8.1)$$

В табл. 8.3 приведено содержание аммиака в равновесной газовой смеси для различных температур при среднем (30 МПа) и высоком (100 МПа) давлениях.

Таблица 8.3 – Содержание аммиака (об. дол.) в газовой смеси

МПа	Температура, °С					
	200	300	400	500	600	700
30	0,899	0,710	0,470	0,264	0,138	0,073
100	0,983	0,925	0,800	0,575	0,314	0,128

Зависимость содержания аммиака в равновесной газовой смеси от

температуры и давления представлена на рис. 8.6.

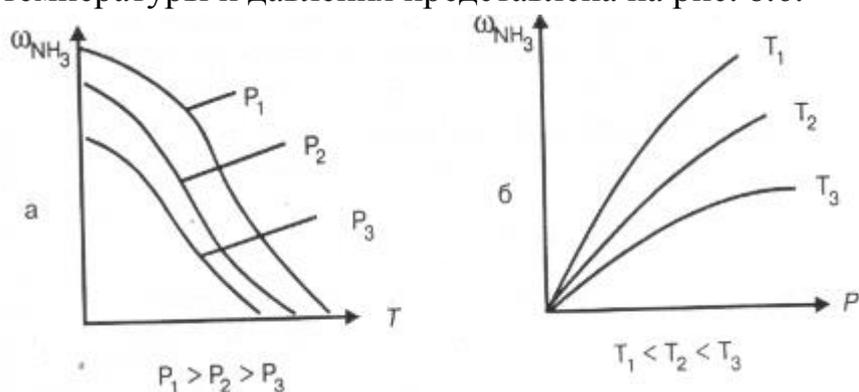


Рисунок 8.6 – Зависимость содержания аммиака в смеси от температуры (а) и давления (б)

Из табл. 8.3 и рис. 8.6 следует, что повышение давления и снижение температуры смещает равновесие реакции синтеза и повышает равновесный выход аммиака. Однако достаточно высокое для целей практики равновесное содержание аммиака в газе может быть достигнуто только при температуре не выше 400 °С, то есть в условиях, когда скорость процесса и, следовательно, время достижения состояния равновесия весьма низки. Поэтому в реальных условиях содержание аммиака в газовой смеси будет ничтожно мало, что делает процесс синтеза малопродуктивным и экономически нецелесообразным.

Скорость процесса. Даже при сравнительно высоких температурах энергия активации молекул азота велика и процесс синтеза аммиака в гомогенной газовой фазе практически неосуществим. Для снижения энергии активации используются катализаторы, позволяющие значительно уменьшить температуру процесса.

Реакция синтеза аммиака катализируется металлами, имеющими не полностью застроенные d- и f-электронные уровни. К ним относятся железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и некоторые другие металлы. В промышленности используются контактные массы на основе железа, например, катализатор ГИАП состава



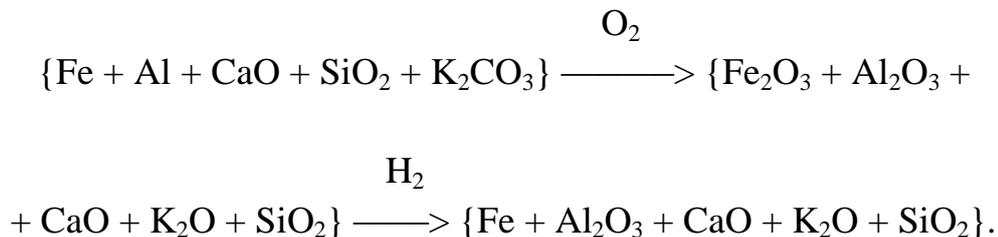
Катализатор

Промотор

Он дешев, достаточно активен при температуре 450–500 °С, менее остальных катализаторов чувствителен к каталитическим ядам. *Промоторы* в составе контактной массы способствуют созданию высокоразвитой поверхности, препятствуют рекристаллизации катализатора и повышают его активность.

Контактную массу готовят сплавлением в атмосфере азота смеси оксидов железа Fe₃O₄, алюминия Al₂O₃, калия K₂O, кальция CaO и кремния SiO₂ или

порошков металлических – железа и алюминия – с оксидами кальция и кремния и карбоната калия с последующим измельчением массы до размеров зерен катализатора (5 мм) и восстановлением их водородом в колонне синтеза аммиака. При этом протекают реакции



Так как железные катализаторы имеют максимальную активность при температуре не ниже 400–500 °С, при которой нельзя обеспечить высокую степень превращения АВС в аммиак, синтез аммиака ведут в условиях, далеких от равновесных, и определяющее влияние на общую скорость процесса оказывает скорость прямой реакции.

Константа скорости зависит от температуры, активности и состояния катализаторов. Зависимость константы от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (8.2)$$

в котором энергия активации для реакций на промышленном железном катализаторе равна 165 кДж/моль.

8.4.2. Оптимальный режим процесса синтеза

В 8.4.1 было показано, что температура и давление влияют на состояние системы и скорость синтеза аммиака противоположным образом, то есть существует противоречие между термодинамикой и кинетикой процесса. Поэтому выход аммиака и удельная производительность катализатора зависят в первую очередь от этих параметров, а также от состава и объемной скорости газовой смеси, активности катализатора и конструкции реактора.

Применение высоких давлений увеличивает скорость процесса синтеза за счет повышения движущей силы процесса $\Delta P = P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3$ и уменьшения скорости обратной реакции диссоциации аммиака и способствует отделению образовавшегося аммиака от газовой смеси путем его конденсации.

Оптимальный температурный режим процесса определяется общими закономерностями влияния температуры на выход продукта экзотермического обратимого каталитического процесса, которым является производство аммиака

(рис. 8.7).

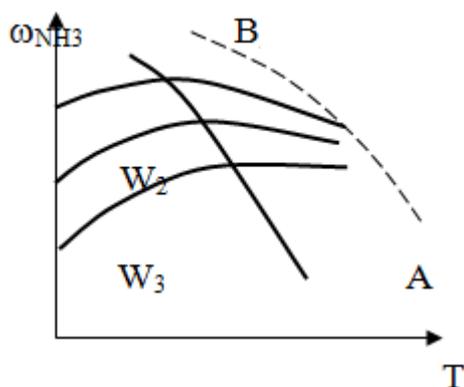


Рисунок 8.7 – Зависимость содержания аммиака в газе после синтеза от температуры и объемной скорости газа ($W_3 > W_2 > W_1$)

Для каждого значения объемной скорости газовой смеси W содержание аммиака в ней увеличивается с ростом температуры до определенного предела, отвечающего максимальной скорости процесса и содержанию аммиака в газе. Очевидно, эта температура отвечает наибольшей интенсивности катализатора.

Повышение объемной скорости снижает выход аммиака. Линия АА, соединяющая максимумы кривых $\omega_{\text{NH}_3} = f(T)$ для различных значений объемной скорости ω , соответствует кривой оптимальных температур, линия ВВ представляет равновесную кривую.

Однако с ростом объемной скорости газа возрастает интенсивность катализатора (рис. 8.8). Поэтому увеличение объемной скорости газа до определенного предела положительно сказывается на выходе аммиака. Дальнейшее повышение ее приводит к увеличению затрат на транспортировку газа, нарушению автотермичности и снижению полноты выделения аммиака из газовой смеси. Верхний предел объемной скорости определяется обычно именно автотермичностью процесса синтеза. На практике в установках среднего давления объемная скорость газа выбирается в пределах $15 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3 \text{ нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$.

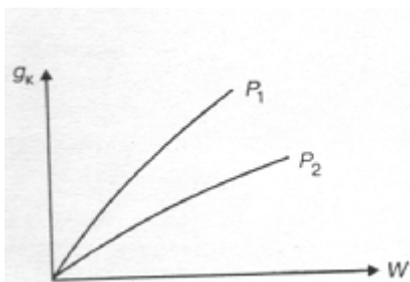
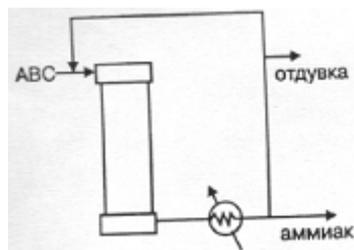


Рисунок 8.8 – Зависимость интенсивности катализатора от объемной скорости

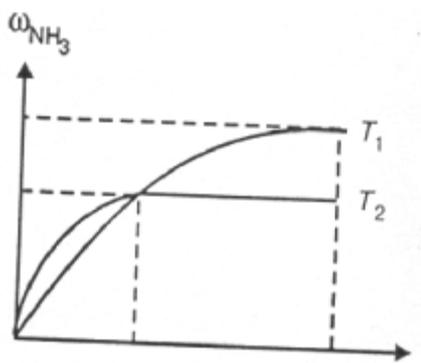
$P_1 > P_2$

Состав азотоводородной смеси выбирается возможно более близким к стехиометрическому, чтобы обеспечить максимальную степень превращения компонентов в аммиак. Так как степень превращения не превышает 0,14 – 0,20 дол. един., то процесс синтеза аммиака строится по циркуляционной схеме с отделением образующегося аммиака от непрореагировавшей АВС и возвращением оставшейся части ее в реактор, как это показано на рис.8.9. Так как синтез аммиака идет с сокращением объема, то в циркулирующей АВС накапливаются инертные примеси (аргон, метан), что приводит к снижению



выхода аммиака вследствие уменьшения концентрации азота и водорода в ней. Для устранения этого часть циркулирующей АВС периодически выводится из цикла аммиака в виде продувочного газа (оттдувка).

Рисунок 8.9 – Циркуляционная схема синтеза



Для выделения образовавшегося аммиака из АВС ее охлаждают до температуры сжижения аммиака. При этом часть аммиака остается в АВС. Концентрация его зависит от температуры и изменяется от 0,015 об. дол. при -20°C до 0,073 об.

дол. при $+20^{\circ}\text{C}$ при давлении около 30 МПа. При использовании водяного и аммиачного охлаждения это обеспечивает остаточное содержание аммиака в циркулирующей АВС 0,03 – 0,05 об. дол.

Увеличение времени контактирования не может быть использовано для того, чтобы обеспечить в системе состояние равновесия, так как на практике синтез аммиака проводят в условиях, далеких от равновесных (см. выше). Однако при более высоких температурах приближение к состоянию равновесия достигается быстрее.

8.5. Технологическая схема производства аммиака

8.5.1. Выбор схемы производства

Определяющим параметром в производстве аммиака из азотоводородной смеси является давление синтеза. В зависимости от применяемого давления все системы производства синтетического аммиака делятся на:

- системы низкого давления (10–15 МПа),
- системы среднего давления (25–60 МПа),
- системы высокого давления (60–100 МПа).

Методом математического моделирования было найдено, что экономически наиболее выгодным является проведение процесса при среднем давлении. На стадиях компрессии газа, синтеза аммиака и конденсации его из АВС капитальные и энергоматериальные затраты с повышением давления снижаются до определенного предела. Оптимальным давлением является давление 32 МПа. Дальнейшее повышение давления не приводит к существенному снижению затрат, но усложняет технологическую схему производства.

В системе среднего давления обеспечивается достаточно высокая скорость процесса, простота выделения аммиака из газовой смеси, возможность одновременного получения жидкого и газообразного продуктов. Вследствие этого в мировой и отечественной практике распространены установки среднего давления.

8.5.2. Технологическая схема производства

На рис. 8.11 приведена технологическая схема современного производства аммиака, при среднем давлении – производительность 1360 т/сутки. Режим ее работы характеризуется следующими параметрами:

- температура контактирования – 450–550 °С;
- давление – 32 МПа;
- объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^4 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$;
- состав азотоводородной смеси – стехиометрический.

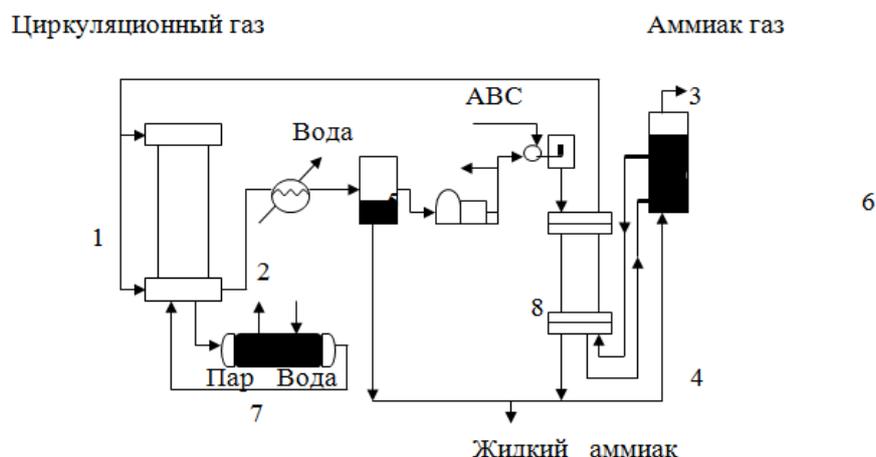


Рисунок 8.11 – Технологическая схема производства аммиака: 1 – колонна синтеза; 2 – водяной конденсатор; 3 – смеситель (инжектор) свежей АВС и циркуляционного газа; 4 – конденсационная колонна; 5 – газоотделитель; 6 – испаритель жидкого аммиака; 7 – выносной теплообменник (котел-утилизатор); 8 – трубоциркуляционный компрессор

Смесь свежей АВС и циркуляционного газа под давлением подается из смесителя 3 в конденсационную колонну 4, где из циркуляционного газа конденсируется часть аммиака, откуда поступает в колонну синтеза 1. Выходящий из колонны газ, содержащий до 0,2 об. дол. аммиака (ω_2), направляется в водяной холодильник-конденсатор 2 и затем в газоотделитель 5, где из него отделяется жидкий аммиак. Оставшийся газ после компрессора 8 смешивается со свежей АВС и направляется сначала в конденсационную колонну 4, а затем в испаритель жидкого аммиака 6, где при охлаждении до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ также конденсируется большая часть аммиака. Затем циркуляционный газ, содержащий около 0,03 об. дол. аммиака, поступает в колонну синтеза 1. В испарителе 6 одновременно с охлаждением циркуляционного газа и конденсацией содержащегося в нем аммиака происходит испарение жидкого аммиака с образованием товарного газообразного продукта.

Основной аппарат технологической схемы – колонна синтеза, представляющая собой реактор РИВ–Н. Колонна состоит из корпуса и насадки различного устройства, включающей катализаторную коробку с размещенной в ней контактной массой, и систему теплообменных труб. Для процесса синтеза аммиака существенное значение имеет оптимальный температурный режим. Для обеспечения максимальной скорости синтеза процесс следует начинать при высокой температуре и по мере увеличения степени превращения понижать ее в соответствии с линией оптимальных температур (ЛОТ), как это показано на рис. 8.12 а. Регулирование температуры и обеспечение автотермичности процесса обеспечиваются с помощью теплообменников, расположенных в слое контактной массы и дополнительно подачей части холодной АВС в контактную массу, минуя теплообменник (рис. 8.12).

С учетом последовательного изменения температуры при прохождении реакционной смеси и продуктов реакции через теплообменные устройства, катализаторную коробку и котел-утилизатор температурный режим работы колонны синтеза может быть представлен графиком (рис. 8.13).

Для защиты корпуса колонны от действия высоких температур, способствующих диффузии водорода в сталь и ее разрушению, холодная АВС, поступающая в колонну, прежде чем пройти в катализаторную коробку, проходит сначала по кольцевому пространству между корпусом и насадкой, непрерывно омывая стенки колонны и охлаждая их.

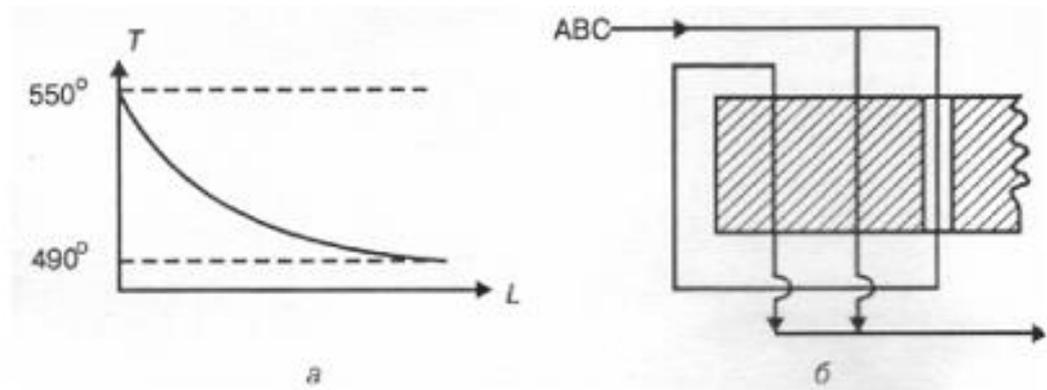


Рисунок 8.12 – Изменение температуры в катализаторной коробке (а). Схема поступления ABC в катализаторную коробку (б)



Рисунок 8.13 – График изменения температур в колонне синтеза

В промышленности выпускаются два сорта (первый и второй) жидкого аммиака и водный раствор его (аммиачная вода). Согласно с ГОСТом 6221–75 аммиак первого сорта должен содержать не менее 99,9 % и второго сорта не менее 99,6 % NH_3 . Аммиак 1-го сорта применяется в качестве хладагента в холодильных машинах и минерального удобрения, 2-го сорта – используется в производстве азотной кислоты.

8.6. Совершенствование аммиачного производства

Совершенствование промышленного производства аммиака идет по следующим основным направлениям:

- кооперация производства аммиака с производствами основного органического синтеза на базе использования природного газа и газов нефтепереработки;
- создание агрегатов большой (до 3000 т/сутки) единичной мощности;
- применение колонн синтеза с кипящим слоем катализатора;
- разработка новых катализаторов, устойчивых к ядам с низкой ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурой зажигания, позволяющих вести процесс синтеза без снижения выхода аммиака при низких (10 МПа) давлениях.

Вопросы для самопроверки

1. Какое уравнение реакции описывает цианамидный способ связывания атмосферного азота?
2. Какое уравнение реакции описывает дуговой способ связывания атмосферного азота?
3. Какое уравнение реакции описывает аммиачный способ связывания атмосферного азота?
4. Что является сырьем в производстве аммиака?
5. Какое уравнение реакции описывает воздушную конверсию природного газа в производстве аммиака?
6. Какое уравнение реакции описывает паровую конверсию природного газа в производстве аммиака?
7. Какой является реакция синтеза аммиака с точки зрения химической термодинамики и кинетики?
8. Как влияет повышение температуры на сдвиг химического равновесия реакции синтеза аммиака?
9. Как влияет повышение давления на сдвиг химического равновесия реакции синтеза аммиака?
10. Какой катализатор используют в производстве аммиака?
11. Какие условия являются оптимальными для протекания реакции синтеза аммиака?
12. Какие вещества являются каталитическими ядами для реакции синтеза аммиака?
13. Каким методом осуществляют очистку АВС от каталитических ядов?
14. В каком аппарате осуществляется синтез аммиака?
15. Какой параметр является определяющим в производстве аммиака?
16. На какой стадии используют катализатор в производстве аммиака?
17. Какое давление является наиболее выгодным для проведения процесса синтеза аммиака?
18. Какой катализатор используют для очистки АВС метанированием (предкатализом)?
19. Какой катализатор используют для продуцирующего предкатализа?
20. Каково соотношение азота и водорода в АВС для производства аммиака?

Вопросы для тестового контроля к лекции 8

1. Какое уравнение реакции описывает цианамидный способ связывания атмосферного азота?

- а) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; б) $2NO + Ca(OH)_2 + O_2 \Rightarrow Ca(NO_3)_2$;
в) $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$; г) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

2. Какое уравнение реакции описывает дуговой способ связывания атмосферного азота?

- а) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; б) $2NO + Ca(OH)_2 + O_2 \Rightarrow Ca(NO_3)_2$;
в) $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$; г) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

3. Какое уравнение реакции описывает аммиачный способ связывания атмосферного азота?

- а) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; б) $2NO + Ca(OH)_2 + O_2 \Rightarrow Ca(NO_3)_2$;
в) $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$; г) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

4. Что является сырьем в производстве аммиака?

а) твердое топливо; б) коксовый газ; в) природный газ; г) азотоводородная смесь.

5. Какое уравнение реакции описывает воздушную конверсию природного газа в производстве аммиака?

- а) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; б) $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$; в) $CH_4 + 0,5O_2 = 2H_2 + CO$;
г) $CO + H_2O = H_2 + CO_2$.

6. Какое уравнение реакции описывает паровую конверсию природного газа в производстве аммиака?

- а) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; б) $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$; в) $CH_4 + 0,5O_2 = 2H_2 + CO$;
г) $CO + H_2O = H_2 + CO_2$.

7. Какой является реакция синтеза аммиака с точки зрения химической термодинамики и кинетики?

а) гетерогенно-каталитической; б) гетерогенно-каталитической, обратимой, экзотермической, с уменьшением объема; в) обратимой; г) экзотермической; д) с уменьшением объема.

8. Как влияет повышение температуры на сдвиг химического равновесия реакции синтеза аммиака?

а) не влияет; б) увеличивает скорость прямой реакции; в) увеличивает скорость обратной реакции; г) повышает равновесный выход аммиака.

9. Как влияет повышение давления на сдвиг химического равновесия реакции синтеза аммиака?

а) не влияет; б) увеличивает скорость прямой реакции; в) увеличивает скорость обратной реакции; г) способствует сдвигу химического равновесия влево.

10. Какой катализатор используют в производстве аммиака?

- а) V_2O_5 ; б) Fe_2O_3 ; в) Cr_2O_3 ; г) Fe.

11. Какие условия являются оптимальными для протекания реакции синтеза аммиака?

а) температура контактирования – 450–550 °С, давление – 32 МПа, объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^4$ нм³/м³·ч, состав азотоводородной смеси – стехиометрический;

б) температура контактирования – 400–440 °С, давление – 32 МПа, объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^4$ нм³/м³·ч, состав азотоводородной смеси – стехиометрический;

в) температура контактирования – 450–550 °С, давление – 60 МПа, объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^5$ нм³/м³·ч, состав азотоводородной смеси – стехиометрический;

г) температура контактирования – 450–550 °С, давление – 15 МПа, объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^4$ нм³/м³·ч, состав азотоводородной смеси – 1:3.

12. Какие вещества являются каталитическими ядами для реакции синтеза аммиака?

а) С, СО, СО₂; б) СО; СО₂; в) СО₂ СОS; г) СОS; Н₂S.

13. Каким методом осуществляют окончательную очистку АВС от каталитических ядов?

а) ДК–ДА; б) абсорбцией жидкими поглотителями; в) адсорбцией твердыми поглотителями; г) контактированием; д) метанированием.

14. В каком аппарате осуществляется синтез аммиака?

а) реакторе РИВ-Н; б) водяном конденсаторе; в) конденсационной колонне; г) газоотделителе; д) испарителе; е) котле-утилизаторе; ж) компрессоре.

15. Какой параметр является определяющим в производстве аммиака?

а) концентрация водорода; б) концентрация азота; в) температура; г) давление; д) концентрация аммиака.

16. На какой стадии используют катализатор в производстве аммиака?

а) конверсии АВС; б) охлаждения АмАВС; в) разделения АмАВС; г) испарения аммиака.

17. Какое давление является экономически наиболее выгодным для проведения процесса синтеза аммиака?

а) 1 МПа; б) низкое 10-15 МПа; в) среднее 25-69 МПа; г) высокое 60-100 МПа

18. Какой катализатор используют для очистки АВС метанированием (предкатализом)?

а) V₂O₅; б) Fe₂O₃, Fe; в) Ni, Al₂O₃; г) Fe, Al₂O₃.

19. Какой катализатор используют для продуцирующего предкатализа?

а) V₂O₅; б) Fe; в) Ni, Al₂O₃; г) Fe, Al₂O₃.

20. Каково соотношение азота и водорода в АВС для производства аммиака?

- а) 1 : 3 ; б) 3 : 1 ; в) 2 : 1 ; г) 2 : 3.

21. Каковы пределы взрывоопасности аммиачно -воздушной смеси при 18° С?

- а) 0,100 –0,130 об. дол.; б) 0,155– 0,270 об. дол.; в) 0,280–0,300 об. дол.; г) 0,320–0,620 об. дол.

22. Какое уравнение реакции лежит в основе этаноламиновой очистки АВС?

- а) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
б) $\text{CO} + \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Ac}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]^+ \text{Ac}^-$;
в) $\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$;
г) $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons [\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_3]^+ \text{HS}^-$.

23. Какое уравнение реакции лежит в основе очистки АВС раствором карбоната калия?

- а) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
б) $\text{CO} + \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Ac}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]^+ \text{Ac}^-$;
в) $\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$;
г) $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons [\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_3]^+ \text{HS}^-$.

24. Какое уравнение реакции лежит в основе очистки АВС медно-аммиачным раствором?

- а) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
б) $\text{CO} + \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$;
в) $\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$;
г) $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons [\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_3]^+ \text{HS}^-$.

25. Какое уравнение реакции описывает процесс метанирования АВС?

- а) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$;
в) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$;
г) $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$.

26. Какое соединение является промотором в составе контактной массы ГИАП?

- а) Fe; б) Al_2O_3 ; в) Cr_2O_3 ; г) PbO_2 .

27. Выберите выражение константы равновесия реакции синтеза аммиака:

а) $U = \frac{dm}{d\tau} = K_M F \Delta C$;

б) $K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}$;

$$\text{в) } K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}};$$

$$\text{г) } X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}}.$$

28. Температура газовой смеси в катализаторной коробке составляет:

а) 350 °С; б) 450 °С; в) 400 °С; г) 550 °С.

29. Температура кипения аммиака составляет:

а) -77,75 °С; б) -33,35 °С; в) -20 °С; г) 33,35 °С.

30. Каково остаточное содержание аммиака в циркулирующем газе при использовании водно-аммиачного охлаждения?

а) 0,015 об. дол.; б) 0,073.

Тема 9

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Вопросы

9.1. Общие сведения.

9.1.1. Технологические свойства азотной кислоты.

9.1.2. Применение азотной кислоты.

9.1.3. Сырье для производства азотной кислоты.

9.1.4. Общая схема азотнокислотного производства.

9.2. Физико–химические основы синтеза азотной кислоты из аммиака.

9.2.1. Окисление аммиака до оксида азота (II).

9.2.2. Окисление оксида азота (II) и димеризация оксида азота (IV).

9.2.3. Абсорбция оксида азота (IV).

9.2.4. Расчетные уравнения синтеза азотной кислоты.

9.3. Производство разбавленной азотной кислоты.

9.3.1. Принципиальная схема производства.

9.3.2. Технологическая схема производства азотной кислоты АК–72.

9.4. Концентрирование разбавленной азотной кислоты.

9.5. Перспективы развития азотнокислотного производства.

9.1. Общие сведения

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Она образует растворимые в воде соли (нитраты), обладает нитрующим и окисляющим

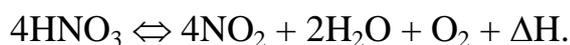
действием по отношению к органическим соединениям, в концентрированном виде пассивирует черные металлы. Все это обусловило широкое использование азотной кислоты в народном хозяйстве и оборонной технике.

9.1.1. Технологические свойства азотной кислоты

Безводная азотная кислота (моногидрат HNO_3) представляет бесцветную жидкость с температурой кристаллизации $-41,6\text{ }^\circ\text{C}$, температурой кипения $82,6\text{ }^\circ\text{C}$ и плотностью $1,513\text{ г/м}^3$. Смешивается с водой во всех отношениях, образуя при этом индивидуальные соединения – гидраты состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

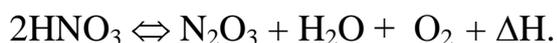
Температура кипения водных растворов азотной кислоты зависит от их концентрации. С увеличением концентрации температура кипения возрастает, достигая максимума $120,7\text{ }^\circ\text{C}$ при азеотропном составе кислоты $68,4\text{ \%}$ (мас.), после чего снижается. Это имеет существенное значение для концентрирования азотной кислоты.

Теплота разбавления азотной кислоты водой существенно меняется с ее концентрацией и составляет для моногидрата HNO_3 $33,68\text{ кДж/моль}$. Безводная азотная кислота малоустойчива термически и разлагается уже при хранении по уравнению



Скорость разложения возрастает с повышением концентрации; для 99 \% кислоты температурный градиент составляет всего $5\text{ }^\circ\text{C}$.

При нагревании процесс ускоряется и протекает по уравнению



Выделяющийся оксид азота (IV) растворяется в кислоте и окрашивает ее в желто–оранжевый цвет. Для удаления оксида из кислоты в технологическом процессе ее производства предусмотрена операция «отбели» кислоты.

При растворении оксида азота (IV) в кислоте образуется нитроолеум – соединение состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$, являющееся промежуточным продуктом в прямом синтезе азотной кислоты.

Азотная кислота корродирует и растворяет все металлы, кроме золота, платины, титана, тантала, родия и иридия, в концентрированном виде пассивирует железо и его сплавы.

9.1.2. Применение азотной кислоты

Области применения азотной кислоты весьма разнообразны. Большая часть ее (до $75\text{--}80\text{ \%}$) расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов, $10\text{--}15\text{ \%}$ идет на получение

взрывчатых веществ и ракетного топлива, остальное количество потребляется производством красителей, органическим синтезом и в цветной металлургии (травление металлов). На рис. 9.1 представлено применение азотной кислоты в различных областях народного хозяйства.



Рисунок 9.1 – Использование азотной кислоты

9.1.3. Сырье для производства азотной кислоты

В настоящее время в промышленных масштабах азотная кислота производится исключительно из аммиака. Поэтому структура сырья азотнокислотного производства совпадает со структурой сырья для производства аммиака (рис. 9.2).



Рисунок 9.2 – Сырье для производства азотной кислоты

В настоящее время основную массу азотной кислоты производят из синтетического аммиака, получаемого на основе конверсии природного газа. Аммиак, поступающий из цеха синтеза, содержит катализаторную пыль и пары компрессорного масла, являющиеся каталитическими ядами на стадии окисления аммиака. Поэтому аммиак подвергается тщательной очистке фильтрованием через матерчатые и керамические (поролитовые) фильтры и промывкой жидким

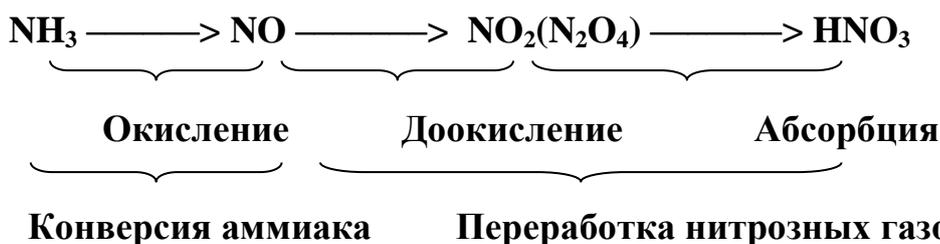
аммиаком. Аналогично очищают от механических и химических примесей воздух, который поступает в цех через заборную трубу, устанавливаемую, как правило, вдали от территории предприятия. Для очистки воздуха используются орошаемые водой скрубберы и матерчатые двухступенчатые фильтры.

9.1.4. Общая схема азотнокислотного производства

Существуют два способа производства азотной кислоты:

- получение разбавленной кислоты с последующим концентрированием ее в случае необходимости;
- непосредственное получение концентрированной кислоты.

Наиболее распространен первый способ, что связано с использованием в народном хозяйстве как концентрированной, так и разбавленной кислоты. Методы различаются физико–химическими закономерностями протекающих процессов и технологическими схемами. Однако независимо от схемы синтез азотной кислоты из аммиака описывается общей химической схемой



Первая стадия процесса (конверсия аммиака) одинакова как для получения разбавленной, так и для получения концентрированной кислоты, вторая стадия (переработка нитрозных газов) отличается рядом особенностей. Решающее значение при выборе параметров той или иной технологической схемы имеет выбор оптимального давления на каждой из стадий процесса. В производстве азотной кислоты повышение давления существенно интенсифицирует химические реакции на всех стадиях процесса, способствует эффективности теплообмена, позволяет использовать более современные массообменные устройства, уменьшает размеры аппаратуры и коммуникаций и в конечном итоге позволяет снизить капитальные расходы.

В то же время повышение давления оказывает и негативное влияние на экономические показатели работы агрегата. К ним относятся: ускорение побочных реакций на стадии окисления аммиака, снижение степени конверсии, потери катализатора вследствие его уноса потоком газа и необходимостью частой замены его, что связано с остановкой производства.

Технико-экономический анализ показывает, что применение единого (повышенного) давления на всех стадиях производства целесообразно лишь в том

случае, когда мощность установки не превышает 600–800 т/сутки. Установки большей мощности экономически выгодно создавать только с использованием разных давлений на стадии конверсии аммиака и стадии переработки нитрозных газов.

9.2. Физико-химические основы синтеза азотной кислоты из аммиака

9.2.1 Окисление аммиака до оксида азота (II)

При окислении аммиака кислородом воздуха на катализаторе возможно протекание следующих реакций:



а также реакция с участием образующегося оксида азота (II):



Все реакции практически необратимы, поэтому направление процесса окисления определяется соотношением скоростей реакций 1–4. Из трех основных реакций окисления аммиака (1–3) реакция 3 термодинамически наиболее вероятна, так как протекает с максимальным выделением тепла. Поэтому в отсутствие катализатора окисление аммиака идет преимущественно до элементарного азота. Для ускорения целевой реакции окисления до оксида азота (II) применяют селективно действующие катализаторы. Платиновые катализаторы используют в современных установках в виде пакета сеток из сплава платины с 7,5 % родия или двухступенчатые катализаторы в виде слоя таблетированной смеси оксидом железа (III) и хрома (III). Введение родия повышает механическую точность и уменьшает потери платины за счет ее уноса током газа. Поверхность подобных катализаторов достигает $1,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ объема.

Платиновые катализаторы весьма чувствительны к каталитическим ядам, содержащимся в аммиаке и воздухе, образующим аммиачно-воздушную смесь (АмВС). Фосфористый водород вызывает его необратимое, а ацетилен, сероводород и органические соединения серы обратимое отравление. Так как вследствие этого активность катализатора снижается, его периодически регенерируют промывкой соляной или азотной кислотой.

В процессе работы поверхность катализатора разрушается и частицы его уносятся с потоком газа. Эрозия катализатора тем больше, чем выше температура,

давление и объемная скорость газа, проходящего через катализатор. Для систем, работающих под высоким давлением, унос катализатора составляет 0,3–0,4 г на 1 тонну азотной кислоты.

Из двух реакций (2 и 3), конкурирующих с целевой реакцией окисления аммиака (1), наиболее опасной является реакция 3, приводящая к образованию элементарного азота. Скорость обеих реакций (1 и 3) может быть описана общим для гетерогенных реакций уравнением

$$U = k_M \cdot F_{KT} \cdot \Delta C$$

и зависит от таких параметров процесса, как температура (через k_M), давление и состав АмВС, то есть отношение кислород : аммиак (через ΔC), время контактирования, то есть время пребывания АмВС в зоне катализатора. Влияние этих факторов на скорость окисления аммиака до оксида азота (II) по реакции 1, до азота по реакции 3 и, следовательно, выход продуктов окисления, различно.

Температура. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакций и коэффициента диффузии аммиака в смеси и поэтому является наиболее эффективным средством увеличения скорости процесса, протекающего преимущественно в диффузионной области. Это подтверждается термодинамическими данными табл. 9.1.

Таблица 9.1 – Термодинамические характеристики реакций окисления аммиака

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	
		298 °К	1173 °К
$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$	-226,0	-246,2	-414,6
$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$	-317,2	-326,9	-335,2

Из таблицы следует, что вероятность реакции окисления до оксида азота (II) с повышением температуры возрастает почти вдвое, а реакции окисления до азота почти не изменяется.

Состав АмВС. Соотношение аммиака и кислорода в газовой смеси влияет на температурный режим и общую скорость процесса в том случае, если лимитирующей в нем является химическая реакция, то есть процесс протекает в кинетической области. При стехиометрическом соотношении компонентов в АмВС степень превращения аммиака в оксид азота (II) не превышает 0,65 дол. ед. Для увеличения выхода оксида азота (II) процесс ведут при отношении $O_2 : NH_3 = 1,8 : 2,0$, что соответствует содержанию в АмВС 0,095–0,105 об. дол. аммиака и

0,18–0,19 об. дол. кислорода. Избыток кислорода используется на стадии доокисления оксида азота (II), а указанный состав АмВС обеспечивает автотермичность процесса окисления и лежит за пределами взрывчатости АмВС.

Давление. Повышение давления ускоряет процесс окисления аммиака за счет увеличения концентрации реагентов и производительности катализатора, что позволяет сократить размеры аппаратуры. При этом, однако, снижается выход оксида азота (II) и увеличиваются эрозия и унос катализатора, что удорожает продукцию. Так, если при атмосферном давлении (10^5 Па) унос катализатора не превышает 0,05 г на тонну азотной кислоты, то при давлении 0,8 МПа он достигает 0,4 г/т.

Время контактирования. Скорость каталитического окисления аммиака до оксида азота (II) весьма высока. За десятитысячные доли секунды степень превращения составляет 0,97–0,98 дол. ед. при атмосферном давлении и 0,98–0,96 при давлении 0,8–1,0 МПа. Время контактирования может быть рассчитано из формулы

$$\tau_k = \frac{V_k}{W}, \quad (9.2)$$

где V_k – объем катализатора, определяемый в случае платинового катализатора числом сеток в пакете;

W – объемная скорость АмВС.

Время контактирования зависит от природы катализатора и составляет: для платиновых катализаторов – 10^{-4} – 10^{-5} с, для окисных катализаторов – около 10^{-2} с. Увеличение времени контактирования, то есть снижение объемной скорости АмВС, приводит к развитию реакции окисления аммиака до элементарного азота.

Оптимальный режим процесса на данной стадии должен обеспечить селективность окисления аммиака, минимальные потери катализатора вследствие его уноса и автотермичность процесса. Этим требованиям удовлетворяют следующие условия: температура 800 °С, давление 0,1–1,0 МПа, молярное отношение $O_2 : NH_3 = 1,8$ – $2,0$, время контактирования 1 – $2 \cdot 10^{-4}$ с.

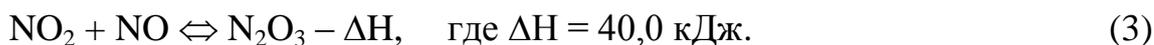
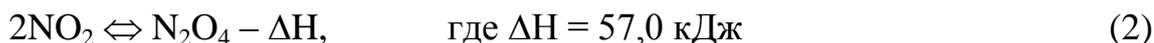
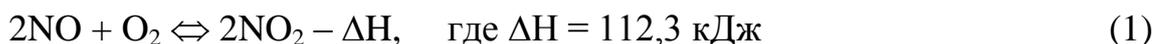
Для соблюдения этих условий исходная АмВС должна иметь состав: аммиак – 0,10–0,115 об. дол., кислород – 0,18–0,19 об. дол., азот – 0,70–0,72 об. дол.

При использовании АмВС такого состава нитрозные газы, выходящие из контактного аппарата, содержат от 0,08 до 0,11 об. дол. оксида азота (II).

9.2.2. Окисление оксида азота (II) и димеризация оксида азота (IV)

Нитрозные газы, полученные на стадии окисления аммиака, содержат оксид азота (II), азот, кислород и пары воды. При окислении оксида азота (II) в оксид

азота (IV) в данной системе протекают три параллельных реакции:



Все реакции обратимы, протекают в гомогенной системе с выделением тепла и уменьшением объема. Вследствие этого понижение температуры и повышение давления сдвигают равновесие их вправо.

Константа равновесия реакции 1 окисления оксида азота (II) выражается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (9.3)$$

и сильно зависит от температуры (табл. 9.2).

Таблица 9.2 – Значение K_p реакции окисления оксида азота (II) для различных температур

t°С	20	100	500	700	800	900
K_p	$1,24 \cdot 10^{14}$	$1,82 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

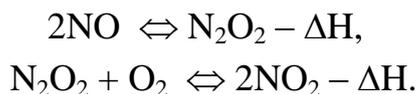
Из табл. 9.2 следует, что при температурах ниже 100 °С равновесие реакции 1 почти полностью сдвинуто в сторону образования оксида азота (IV). При повышении температуры оно сдвигается влево и выше 700 °С образования оксида азота (IV) практически не происходит. Так как оксид азота (IV) практически не образуется из реактора при температуре около 800 °С, в нем оксид азота (IV) практически отсутствует. Для превращения оксида азота (II) в оксид азота (IV) газы необходимо охладить ниже 100 °С.

Обычно переработку оксидов азота ведут при 10–50 °С. В этих условиях часть оксида азота (IV) димеризуется в тетроксид N_2O_4 . Степень димеризации оксида азота (IV) существенно зависит от температуры. При температуре выше 150 °С равновесие реакции 2 почти полностью сдвинуто влево и тетроксид азота в газе практически отсутствует. Даже при –20 °С степень димеризации оксида азота (IV) не превышает 92 %.

Скорости реакций 1 и 2 различны, поэтому соответствующие равновесия устанавливаются не одновременно. Реакция окисления 1 протекает с меньшей скоростью, поэтому скорость всего процесса на данной стадии производства определяется именно скоростью окисления оксида азота (II), которая выражается общим для гомогенных реакций уравнением

$$U = kVC_{NO}^2C_{O_2}. \quad (9.4)$$

Для этой реакции характерна аномальная зависимость ее скорости от температуры. Она ускоряется при понижении температуры и почти полностью прекращается с повышением температуры до определенного предела. Это объясняется особым механизмом окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV), протекающего в две стадии через образование промежуточного продукта – димера оксида азота (II) (консекутивная реакция):



Реакция образования димера обратима, протекает с выделением тепла и значительно быстрее, чем реакция его последующего окисления. Поэтому при повышении температуры равновесие реакции образования димера сдвигается влево и равновесная концентрация димера в газе понижается. Так как скорость реакции окисления димера зависит от его концентрации, то уменьшение скорости при повышении температуры вызывает снижение скорости окисления димера и, следовательно, оксида азота (II) до оксида азота (IV).

Скорость реакции димеризации оксида азота (IV) в тетроксид весьма высока, поэтому равновесие реакции 2 устанавливается практически мгновенно, и соотношение оксидов $NO_2 : N_2O_4$ определяется условиями данного равновесия, установившегося в газе.

Таким образом, понижение температуры и повышение давления в нитрозном газе способствует окислению оксида азота (II) в оксид азота (IV) в димеризации последнего.

9.2.3. Абсорбция оксида азота (IV)

Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, представляют собой сложную смесь различных оксидов азота (NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O), элементарного азота, кислорода и паров воды.

Все оксиды азота, входящие в состав нитрозных газов, нерастворимы в воде, но за исключением оксида азота (II) взаимодействуют с ней. Реакция хемосорбции – поглощение оксидов азота водой сопровождающееся химической реакцией, протекающей в системе «газ – жидкость» и описываемой уравнениями:



и распада нестойкой азотистой кислоты по уравнению



Суммируя уравнения 1 и 3 и 2 и 3, получаем итоговые уравнения поглощения оксидов азота водой:



Из этих уравнений следует, что при абсорбции из трех моль оксида азота (IV) образуется два моля азотной кислоты и один моль оксида азота (II), который возвращается в цикл и снова окисляется до оксида азота (IV).

Механизм образования азотной кислоты при абсорбции оксида азота (IV) водой, а затем образующейся водной азотной кислотой заключается в том, что оксид азота (IV) диффундирует через пограничный слой газа к поверхности жидкости и абсорбируется ею. При этом оксид азота (IV) реагирует с водой (реакция 1) со скоростью, превышающей скорость диффузии и скорость реакции разложения азотистой кислоты (реакция 3). Образующийся оксид азота (II) выделяется в газовую фазу, где окисляется кислородом до оксида азота (IV).

Состояние системы « $\text{NO}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ » и, следовательно, концентрация получаемой азотной кислоты зависят от температуры, давления, парциального давления оксида азота (IV) в поглощаемой газовой смеси и концентрации образовавшейся кислоты. При понижении температуры и концентрации кислоты и повышении давления степень абсорбции оксида азота (IV) водной азотной кислотой возрастает, причем тем интенсивнее, чем выше концентрация его в нитрозных газах. При атмосферном давлении и температуре 25°C абсорбция оксида азота практически прекращается, когда концентрация кислоты достигает 0,65 мас. дол.

Таким образом, возможность получения азотной кислоты концентрацией более 0,65 мас. дол. объективно ограничена температурой и давлением процесса абсорбции и содержанием оксида азота (IV) в нитрозных газах. В реальных условиях производства при температуре 40°C , давлении 0,1 МПа и понижении содержания оксида азота вследствие его поглощения из газа концентрация получаемой кислоты не превышает 0,5 мас. дол. Получение азотной кислоты более высокой концентрации требует иной технологии.

Степень абсорбции оксида азота (IV) непосредственно связана с абсорбционным объемом аппаратуры. Повышение степени абсорбции требует, особенно в конце процесса, значительного увеличения абсорбционного объема.

Так, если степень абсорбции, равная 0,92 дол. ед., может быть достигнута при $V_{аб} = 22 \text{ м}^3/\text{т}$ кислоты, то для повышения ее до 0,98 дол. ед., то есть на 6,5 %, абсорбционный объем должен быть увеличен до $70 \text{ м}^3/\text{т}$ (рис. 9.3). Так как увеличение абсорбционного объема вызывает резкое возрастание капитальных затрат, то экономически более выгодно не добиваться степени абсорбции выше 0,98 дол. ед., а поглощать остатки оксида азота (IV) в отходящих газах щелочными поглотителями с последующим окислением образовавшегося нитрита натрия концентрированной азотной кислотой и возвращением оксида азота (II) в цикл (инверсия оксида азота (II)):

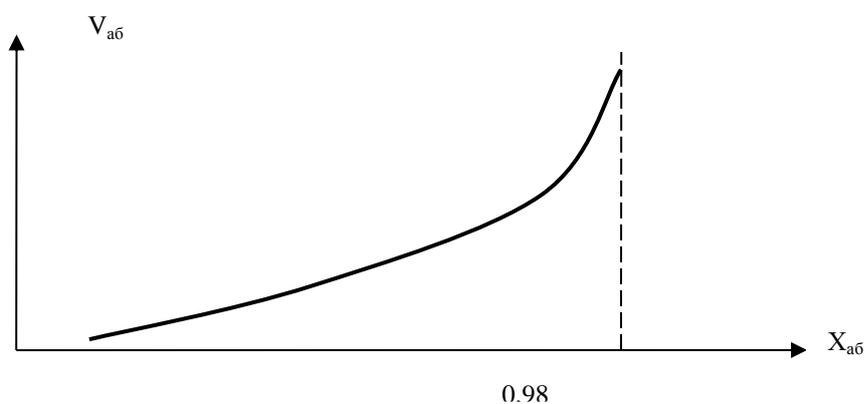
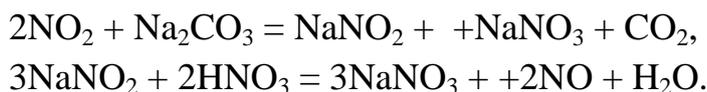
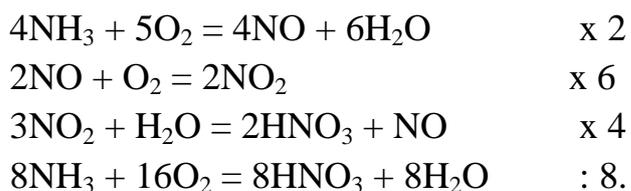


Рисунок 9.3 – Зависимость абсорбционного объема от степени абсорбции

9.2.4. Расчетные уравнения синтеза азотной кислоты

Процесс синтеза азотной кислоты из аммиака протекает в несколько стадий, каждая из которых включает несколько химических реакций. Для количественных расчетов процесса, в частности, определения расходных коэффициентов и общего выхода азотной кислоты на исходное сырье целесообразно пользоваться итоговым уравнением, полученным суммированием уравнений реакций каждой стадии после соответствующих операций деления и умножения их:



9.3. Производство разбавленной азотной кислоты

9.3.1 Принципиальная схема производства

Независимо от конкретной технологической схемы принципиальная схема производства разбавленной азотной кислоты включает шесть основных операций (рис. 9.4).

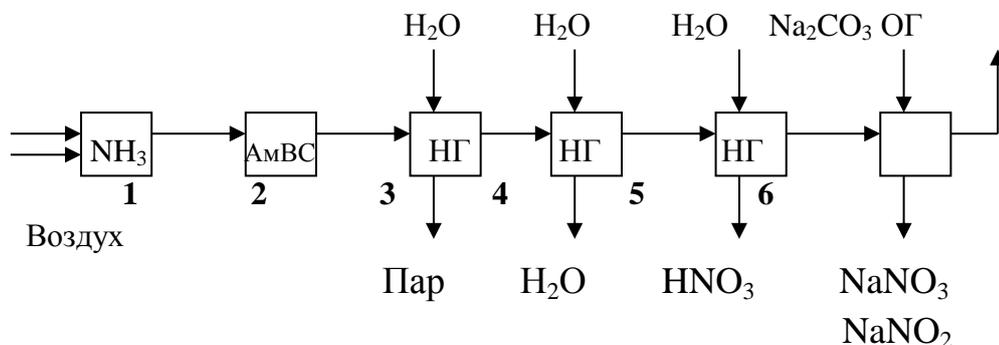


Рисунок 9.4 – Принципиальная схема производства разбавленной кислоты:

1 – очистка аммиака и воздуха и их смешение; 2 – окисление аммиака на катализаторе; 3,4 – охлаждение нитрозных газов с использованием теплоты процесса окисления; 5 – окисление оксида азота (II) и образование азотной кислоты; 6 – очистка (нейтрализация) отходящих газов. АмВС – аммиачно-воздушная смесь; НГ – нитрозные газы; ОГ – отходящие газы

Аммиак и воздух, очищенные от примесей, смешиваются и направляются на стадию окисления аммиака. Разогретая за счет теплоты реакций газовая смесь (нитрозные газы) охлаждается в котле–утилизаторе с выработкой технологического пара и холодильнике, где происходит частичное окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV). Дальнейшее окисление его осуществляется одновременно с образованием азотной кислоты в процессе абсорбции оксида азота (IV) водой. Отходящие газы, содержащие остаток оксида азота (IV), не вступившего в реакцию, очищают нейтрализацией раствором карбоната натрия, после чего выбрасываются в атмосферу.

В приведенной принципиальной схеме производства разбавленной азотной кислоты операции окисления аммиака и переработки нитрозных газов различаются режимами проведения процессов. Для первой стадии оптимальными условиями являются высокая температура и относительно низкое давление, для второй стадии – низкая температура и высокое давление, что вытекает из физико-химических закономерностей данных процессов. Поскольку определяющим параметром является давление, все существующие технологические схемы производства разбавленной азотной кислоты делятся на три типа:

- при атмосферном давлении (тип I);
- при высоком давлении (тип II);

– с двумя степенями давления (комбинированные схемы) (тип III).

Характеристики и особенности этих типов технологических схем приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3 – Характеристики технологических схем производства разбавленной азотной кислоты

NH ₂ —>NO—>NO ₂ —>HNO ₃		Тип системы	Степень превращения	Особенности процесса
Давление на всех стадиях 0,1 МПа	P =	I	0,90	Большой абсорбционный объем; необходимость улавливания NO ₂
Давление на всех стадиях 0,1 МПа	P >	II	0,98	Высокие потери катализатора
Давление на I стадии P = 0,1 МПа	Давление на II стадии P > 0,1 МПа	III	0,96–0,98	Устранены недостатки I и II типов

Вследствие малой производительности, громоздкости аппаратуры, значительных потерь аммиака, малой степени абсорбции и, как следствие, необходимости в дорогостоящих очистных сооружениях установки, работающие при атмосферном давлении, потеряли свое значение и не строятся.

9.3.2. Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72

Данная отечественная технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты с двумя ступенями давления (комбинированная схема) (рис. 9.5) является наиболее современной.

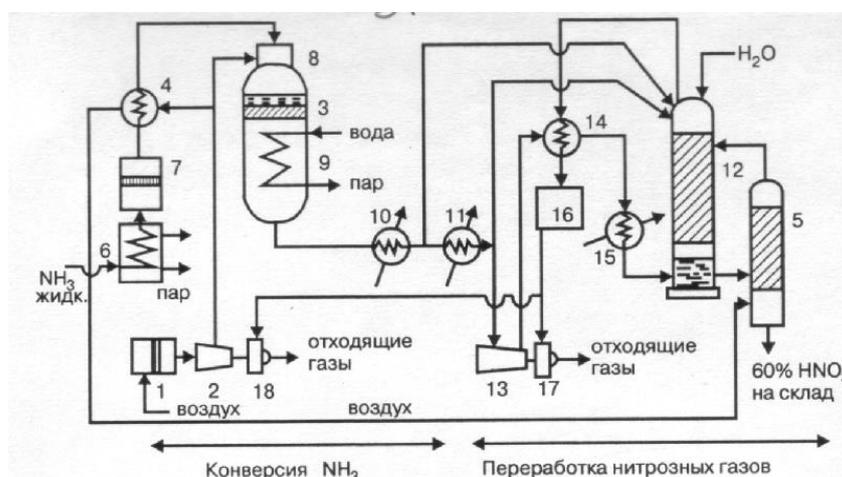


Рисунок 9.5 – Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72:

1 – фильтр очистки воздуха; 2 – воздушный компрессор; 3 – контактный аппарат; 4 – подогреватель газообразного аммиака; 5 – продувочная колонна; 6 – испаритель жидкого аммиака; 7 – фильтр очистки аммиака; 8 – смесительная камера контактного аппарата; 9 – встроенный котел-утилизатор; 10 – экономайзер (водонагреватель); 11 – холодильник; 12 – абсорбционная колонна; 13 – нитрозный компрессор; 14 – подогреватель отходящих газов; 15 – холодильник–конденсатор; 16 – система каталитической очистки выхлопных газов; 17, 18 – рекуперационные газовые турбины

В ее основу положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов (I стадия) под давлением 0,108 МПа. В данной схеме обеспечиваются наиболее оптимальные условия каждой из стадий производства – окисления аммиака и переработки нитрозных газов. В схеме предусмотрены:

- выпуск продукции в виде 60 % азотной кислоты;
- тщательная очистка аммиака и воздуха;
- охлаждение нитрозных газов с промывкой их от нитрита и нитрата аммония;
- каталитическая очистка выхлопных газов;
- использование вторичных энергетических ресурсов (теплоты – для подогрева выхлопных газов перед их каталитической очисткой и энергии сжатых газов для приводов воздушного и нитрозного компрессоров).

Атмосферный воздух, очищенный от пыли в фильтре 1, сжимается до 0,42 МПа в воздушном компрессоре 2 и делится на два потока. Один подается в контактный аппарат 3, другой через подогреватель аммиака 4 – в продувочную колонну 5. Газообразный аммиак из испарителя 6 очищается в фильтре 7 и нагревается в подогревателе 4 горячим воздухом до 80–120 °С. Очищенный аммиак и воздух поступают в смесительную камеру 8 контактного аппарата 3. Образовавшаяся АмВС, содержащая около 0,11 об. дол. аммиака, проходит тонкую очистку в керамическом фильтре, встроенном в контактный аппарат, и поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из платиноидных сеток и слоя окисного катализатора. Образовавшиеся нитрозные газы проходят котел-утилизатор 9, размещенный в нижней части контактного аппарата, и поступают последовательно сначала в экономайзер 10 и затем в холодильник 11, где охлаждаются до 55 °С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием азотной кислоты различной концентрации, которая подается в абсорбционную колонну 12. Нитрозные газы сжимаются в нитрозном компрессоре 13 до 0,108–0,110 МПа, разогреваясь при этом до 230 °С, охлаждаются в холодильнике 14, являющимся одновременно подогревателем отходящих газов, до 150 °С и холодильнике-конденсаторе 15 до 40–60 °С, после

чего подаются в абсорбционную колонну 12, в которую сверху поступает вода (паровой конденсат). Образовавшаяся 58–60 % кислота из нижней части колонны направляется в продувочную колонну 5, где освобождается от растворенных в ней оксидов азота, и оттуда в хранилище. Отходящие газы из абсорбционной колонны, пройдя подогреватель 14, поступают в систему каталитической очистки 16, состоящей из топки и каталитического реактора. Очищенные выхлопные газы с содержанием оксидов азота не более 0,008 % объема при температуре 750 °С направляются в рекуперационные турбины 17 и 18, обеспечивающие работу воздушного 2 и нитрозного 13 компрессоров.

Контактный аппарат в системе АК-72 цилиндрической формы имеет диаметр 4 м и высоту 5,6 м. Сжатый воздух проходит по кольцевому зазору между внутренним корпусом реакционной части аппарата и наружным корпусом и поступает в встроенный в верхнюю часть аппарата смеситель, где смешивается с аммиаком. Образовавшаяся АмВС проходит фильтр, направляется на катализатор. В нижней части аппарата расположены змеевики котла–утилизатора, в которые поступают нитрозные газы после катализатора.

9.4. Концентрирование разбавленной азотной кислоты

В целом ряде производств (нитрование ароматических углеводородов, получение нитратов целлюлозы, спиртов и др.) используется не разбавленная (45–60 %), а концентрированная (96–98 %) азотная кислота, которая не может быть получена по описанным выше схемам. Для получения подобной кислоты используются два метода: концентрирование разбавленной кислоты и прямой синтез из жидких оксидов азота.

При простом упаривании водой азотной кислоты нельзя получить продукт концентрацией выше азеотропа (68,5 %), для которого содержание азотной кислоты в парах и жидкой фазе одинаково. Чтобы увеличить концентрацию получаемой этим способом кислоты, ее перегоняют в присутствии водоотнимающих средств (ВОС). Тогда при кипячении тройной смеси «Н₂О – ННО₃ – ВОС» в парах уменьшается содержание водяного пара и возрастает содержание паров азотной кислоты. При конденсации паров образуется высококонцентрированная азотная кислота. При этом ее концентрация зависит от состава тройной смеси и природы ВОС.

В существующих технологических схемах концентрирования разбавленной азотной кислоты в качестве ВОС используются техническая серная кислота концентрацией 92–93 % или концентрированный раствор (плав) нитрата магния, содержащий 80 % соли.

9.5. Перспективы развития азотнокислотного производства

Исключительное значение азотной кислоты для многих отраслей народного хозяйства и оборонной техники и большие объемы производства обусловили интенсивную разработку эффективных и экономически выгодных направлений совершенствования азотнокислотного производства. К таким направлениям относятся:

- создание систем высокой единичной мощности (до 400 тыс. т/год), работающих по комбинированной схеме;
- разработка высокоактивных избирательно действующих неплатиновых катализаторов окисления аммиака;
- возможно более полное использование энергии сжатых отходящих газов и низкопотенциальной теплоты процессов путем создания полностью автономных энерготехнологических схем;
- создание замкнутого оборота охлаждающей воды;
- решение проблемы очистки отходящих газов с утилизацией оксидов азота путем внедрения адсорбционно-десорбционного метода очистки на силикагеле и цеолитах;
- возможно более полное удаление остатков оксидов азота из отходящих газов с использованием в качестве восстановителей горючих газов и аммиака.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества являются сырьем в производстве разбавленной азотной кислоты?
2. Каким уравнением описывается стадия конверсии аммиака в производстве азотной кислоты?
3. Какой катализатор применяют на стадии конверсии аммиака в производстве азотной кислоты?
4. Каков оптимальный состав АмВС в производстве азотной кислоты?
5. Какой режим является оптимальным на стадии конверсии аммиака в производстве азотной кислоты?
6. Какими уравнениями описывается стадия окисления оксида азота (I) в оксид азота (IV) в производстве азотной кислоты?
7. Какие условия являются оптимальными для стадии окисления оксида азота (I) в оксид азота (IV) в производстве азотной кислоты?
8. Химический состав нитрозных газов, поступающих на стадию абсорбции в производстве азотной кислоты?
9. Какими уравнениями описывается стадия абсорбции нитрозных газов в производстве азотной кислоты?

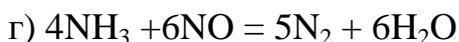
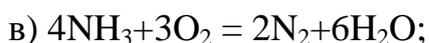
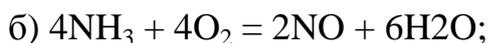
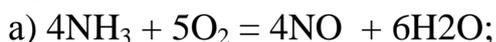
10. На какой стадии синтеза азотной кислоты применяют катализатор?
11. В каком аппарате происходит конверсия аммиака в производстве азотной кислоты?
12. В каком аппарате происходит стадия окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV) в производстве азотной кислоты?
13. Какие вещества используют для концентрирования азотной кислоты?
14. Каково время контактирования АмВС на платиновом катализаторе?
15. При какой температуре начинается окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV)?
16. Какова массовая доля азотной кислоты в её азеотропе с водой?
17. Какой металл используют в качестве добавки к платиновому катализатору в производстве разбавленной азотной кислоты?
18. Какие вещества вызывают необратимое отравление платинового катализатора?
19. Какие вещества вызывают обратимое отравление платинового катализатора?

Вопросы для тестового контроля к теме 9

1. Сырьем в производстве разбавленной азотной кислоты являются:

а) азот, воздух; б) кислород, азот; в) аммиак, воздух; г) оксид азота (II), кислород.

2. Каким уравнением описывается стадия конверсии аммиака в присутствии катализатора в производстве азотной кислоты?



3. Какой катализатор применяют на стадии конверсии аммиака в производстве азотной кислоты?

а) V_2O_5 ; б) Fe_2O_3 ; в) Cr_2O_3 ; г) Fe; д) Pt.

4. Каков оптимальный состав АмВС в производстве азотной кислоты?

а) стехиометрический; б) $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1,8 : 2,0$; в) $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1:3$; г) $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 4 : 6$.

5. Какой режим является оптимальным на стадии конверсии аммиака в производстве азотной кислоты?

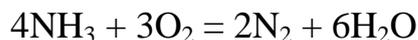
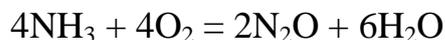
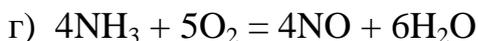
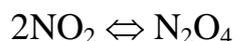
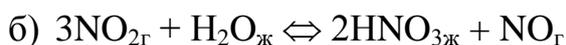
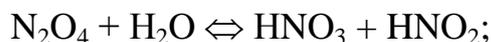
а) температура контактирования – 450–550 °С, давление – 32 МПа, объемная скорость газовой смеси – $4 \cdot 10^4$ $\text{нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$, состав аммиачно-воздушной смеси стехиометрический;

б) температура – 800 °С, давление 0,1 – 1,0 МПа, отношение $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1,8 : 2,0$, время контактирования – $1-2 \cdot 10^{-4}$ с;

в) температура – 900 °С, давление – 0,1 – 1,0 МПа, отношение O₂ : N₂ = 1,8 : 2,0, время контактирования 1 – 2·10⁻⁵ с;

г) температура – 800 °С, давление – 1,0 МПа, отношение O₂ : N₂ = 0,18 : 0,72, время контактирования 1 – 2·10⁻⁴ с.

6. Какие реакции протекают на стадии окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV) в производстве азотной кислоты?



7. При какой температуре проводят переработку нитрозных газов в производстве азотной кислоты?

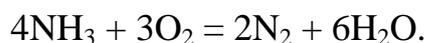
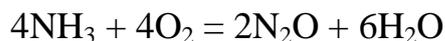
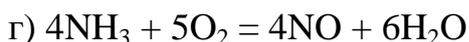
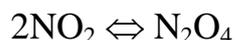
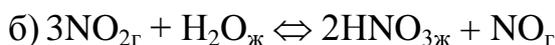
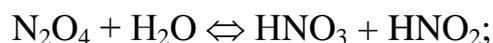
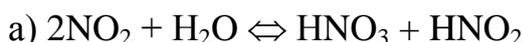
а) 800 °С; б) выше 150 °С; в) 10 – 50 °С; г) -20 °С.

8. Каков химический состав нитрозных газов, поступающих на стадию абсорбции в производстве азотной кислоты?

а) NO₂, N₂O₄, NO, N₂O, N₂, H₂O, O₂; б) NO₂, N₂O₄, NO, N₂O;

в) NO, N₂O, N₂, H₂O, O₂; г) N₂, H₂O, O₂

9. Какие уравнения являются итоговыми для стадии хемосорбции нитрозных газов в производстве азотной кислоты?



10. На какой стадии синтеза азотной кислоты применяют катализатор?

а) на стадии абсорбции; б) на стадии конверсии аммиака; в) на стадии охлаждения нитрозных газов; г) на стадии очистки отходящих газов.

11. В каком аппарате происходит конверсия аммиака в производстве

азотной кислоты?

а) компрессоре; б) контактном аппарате; в) продувочной колонне; г) испарителе жидкого аммиака; д) экономайзере; е) абсорбционной колонне; ж) холодильнике.

12. Какое вещество используют для концентрирования азотной кислоты?

а) оксид фосфора (V); б) нитрат магния; в) сульфат меди; г) оксид железа (III).

13. Каково время контактирования АмВС на платиновом катализаторе?

а) 1 с; б) 1^{-3} с; в) 10^{-2} с; г) $10^{-4} - 10^{-5}$ с.

14. При какой температуре в нитрозном газе практически отсутствует N_2O_4 ?

а) выше $200^{\circ}C$; б) выше $150^{\circ}C$; в) ниже $100^{\circ}C$; г) $-20^{\circ}C$.

15. Какова массовая доля азотной кислоты в её азеотропе с водой?

а) 68,5 %; б) 92 %; в) 98 %; г) 96 %.

16. Какой металл используют в качестве добавки к платиновому катализатору в производстве разбавленной азотной кислоты?

а) железо; б) родий; в) никель; г) рутений.

17. Какие вещества вызывают необратимое отравление платинового катализатора?

а) сероуглерод; б) сероводород; в) ацетилен; г) фосфористый водород.

18. Какие вещества вызывают обратимое отравление платинового катализатора?

а) сероуглерод; б) сероводород; в) угарный газ; г) фосфористый водород.

19. Какая из реакций окисления аммиака является наиболее термодинамически вероятной?

а) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$;

б) $4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O$;

в) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$;

г) $4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$.

20. Каков унос платинового катализатора на 1 тонну производимой азотной кислоты?

а) 0,1–0,2 г; б) 0,5–0,6 г; в) 0,7–0,8 г; г) 0,3–0,4 г.

21. Каков состав нитрозных газов, полученных на стадии окисления аммиака?

а) $NO_2, N_2O_4, NO, N_2O, N_2, H_2O, O_2$; б) NO_2, N_2O_4, NO, N_2O ;

в) NO, N_2O, N_2, H_2O, O_2 ; г) NO, N_2, H_2O, O_2

22. Какова степень превращения АмВС в технологической схеме производства азотной кислоты, работающей при давлении 0,1 МПа?

а) 0,90 ; б) 0,98; в) 0,96-0,98; г) 0,68.

23. Какова степень превращения АмВС в технологической схеме производства азотной кислоты, работающей при давлении больше 0,1 МПа?

а) 0,90 ; б) 0,98; в) 0,96–0,98; г) 0,68.

24 . Какова степень превращения АмВС в технологической схеме производства азотной кислоты, работающей с двумя ступенями давления?

а) 0,90 ; б) 0,98; в) 0,96–0,98; г) 0,68.

25. Раствор какого вещества используется для поглощения оксида азота (IV) из отходящих газов в производстве азотной кислоты?

а) Na_2CO_3 ; б) K_2CO_3 ; в) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; г) NaNO_3 .

26. В каком виде используют платиновый катализатор на стадии конверсии аммиака?

а) в виде колец; б) в виде гранул; в) в виде сеток; г) в виде таблеток.

27. Какой металл пассивируется азотной кислотой?

а) золото; б) марганец; в) хром; г) железо.

28. Какой металл не взаимодействует с азотной кислотой?

а) титан; б) алюминий; в) медь; г) цинк.

29. Нитроолеум – это соединение состава:

а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$; б) $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}_2$; г) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3$

30. Выберите формулу димера оксида азота (IV):

а) NO_2 ; б) NO ; в) N_2O_4 ; г) N_2O_2 .

31. В каких аппаратах происходит стадия окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV) в производстве азотной кислоты?

а) компрессоре; б) контактном аппарате; в) продувочной колонне; г) испарителе жидкого аммиака; д) экономайзере; е) абсорбционной колонне; ж) холодильнике

32. Растворами каких кислот регенерируют платиновый катализатор в производстве азотной кислоты?

а) соляной кислоты; б) серной кислоты; в) азотной кислоты; г) фосфорной кислоты.

Тема 10

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ВОПРОСЫ

10.1. Агротехническое значение минеральных удобрений

10.2. Классификация минеральных удобрений

10.3. Типовые процессы солевой технологии

10.3.1. Обжиг

10.3.2. Растворение и выщелачивание

10.3.3. Кристаллизация из растворов

10.1. Агротехническое значение минеральных удобрений

Минеральные удобрения (МУ) – соли и другие неорганические природные или полученные промышленным путем вещества, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.

В образовании тканей растений, в его росте и развитии принимают участие около 70 элементов, которые по их роли могут быть разделены на следующие группы:

- элементы-органогены (углерод, водород, кислород, азот);
- зольные элементы (фосфор, кальций, калий, магний, сера);
- микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт);
- элементы, входящие в состав хлорофилла и различных ферментов (железо, марганец).

Из этих элементов углерод, водород и кислород образуют около 90 % массы сухого вещества растения, 8–9 % составляют азот, фосфор, сера, магний, кальций и калий. На долю остальных элементов, в том числе таких жизненно важных, как бор, железо, медь, марганец и другие, приходится не более 1-2 %.

Важнейшее значение для питания растений имеют азот, фосфор и калий, от которых зависят обмен веществ в растении и его рост. Азот входит в состав белков и хлорофилла, принимает участие в фотосинтезе. Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений, участвуя в процессах превращения углеводов и азотсодержащих веществ. Калий регулирует жизненные процессы, происходящие в растении, улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов в тканях растений.

Основную массу кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, остальные элементы извлекает из почвы. При современных масштабах культурного земледелия естественный кругооборот питательных элементов в природе нарушается, так как часть их выносится с урожаем и не возвращается в почву (табл. 4.1), а также вымывается из почвы дождевыми водами или переходит в недействительную форму (иммобилизируется). Например, азот под воздействием микроорганизмов восстанавливается из иона NO_3^- до N_2 и N_2O . При этом чем выше урожайность, тем больше вынос питательных элементов из почвы.

Таблица 10.1 – Вынос питательных элементов из почвы

Элемент и его соединение	Вынос, кг/га, при урожае		
	пшеницы 30 ц/га	сахарной свеклы 270 ц/га	кукурузы 600 ц/га
Азот (N)	112	166	150
Калий (K ₂ O)	77	157	200
Фосфор (P ₂ O ₅)	39	42	70

Это вызывает необходимость в компенсации потерь питательных элементов в почве путем внесения в нее веществ, содержащих данные элементы, то есть минеральных удобрений, что позволяет обеспечить высокие урожаи сельскохозяйственных культур. Так, при внесении в почву полного, то есть содержащего азот, фосфор и калий, удобрения урожай повышается в 1,5–3 раза в зависимости от культуры (табл. 10.2).

Таблица 10.2 – Влияние минеральных удобрений на урожайность

Культура	Урожайность, ц/га	
	Без удобрения	С удобрением
Хлопок	8–9	27–30
Пшеница	7–8	20–40
Сахарная свекла	100–120	200–500

Применения МУ, помимо повышения урожайности, увеличивает производительность труда, сокращает себестоимость сельскохозяйственной продукции и улучшает ее качество: повышает содержание сахара в свекле, крахмала в картофеле, увеличивает прочность хлопкового и льняного волокон, морозо- и засухоустойчивость растений.

10.2. Классификация минеральных удобрений

Ассортимент выпускаемых промышленностью МУ весьма многообразен. Они классифицируются по природе питательных элементов, по содержанию и числу питательных элементов, по способам получения и свойствам.

По *природе питательных элементов* МУ подразделяют на азотные, фосфорные (фосфатные), калиевые (калийные), магниевые (магнезиальные), борные и т. д. Основное место по масштабам производства занимают первые три вида минеральных удобрений.

По *числу питательных элементов* МУ делятся на *простые*

(однокомпонентные) удобрения, содержащие только один питательный элемент, и *комплексные* удобрения, содержащие два (двойные типа NP, PK, NK) или три (тройные типа NPK или полные) элемента.

Комплексные МУ подразделяются на сложные, полученные в результате химической реакции, смешанные, представляющие механические смеси, образованные механическим смешением различных простых минеральных удобрений, и сложносмешанные, представляющие комбинацию двух первых типов.

По *содержанию питательного элемента* среди МУ выделяют неконцентрированные (содержащие менее 33 % питательных элементов), концентрированные (содержащие более 33 % питательных элементов) и высококонцентрированные (содержащие более 60 % питательных элементов) удобрения.

По *свойствам* минеральные удобрения делятся на твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые.

Усвоение МУ растениями зависит от их растворимости и характера почв, главным образом от pH почвы. Азотные и комплексные минеральные удобрения растворимы в воде. Фосфорные минеральные удобрения по растворимости делятся на водорастворимые (pH = 7), *цитратно-* или *лимоннорастворимые*, то есть растворимые в слабых органических кислотах (pH < 7), и *труднорастворимые*, то есть растворимые только в сильных минеральных кислотах (pH < 7).

На рис. 10.1 приведена классификация минеральных удобрений.



Рисунок 10.1 – Классификация МУ по природе питательного элемента, по их числу и содержанию

Состав МУ характеризуется содержанием в них действующих веществ: в азотных – содержанием азота, фосфорных и калийных условно в пересчете на их оксиды. Для определения количества минеральных удобрений на практике используют три метода:

- физическая масса – для учета объемов перевозок и хранения (m_{ϕ});
- масса в пересчете на 100 % содержание действующих веществ – для определения норм внесения в почву и сопоставления масштабов производства (m_{100}):

$$m_{100} = m_{\phi} \cdot \mu, \quad (10.1)$$

где: μ - массовая доля в данном минеральном удобрении азота, оксида фосфора (V) и оксида калия соответственно;

- масса в условных единицах – для планирования производства и поставок МУ (m_y). При этом содержание действующих веществ в условной единице принято: азотных – 0,205 мас. дол. N; фосфорных – 0,187 мас. дол. P_2O_5 ; калийных – 0,416 мас. дол. K_2O .

Эффективность использования МУ существенно зависит от правильного сочетания питательных элементов, вносимых с ними в почву. Соотношение питательных элементов выражается в виде формул их состава, например:

$$N : K_2O : P_2O_5 = 1 : 1 : 2; \quad N : K_2O : P_2O_5 = 0,5 : 0 : 1 \text{ и т. п.}$$

Уравновешенные минеральные удобрения - удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям. От правильного использования минеральных удобрений (их «уравновешенности») существенно зависит урожайность зерновых и других сельскохозяйственных культур.

10.3. Типовые процессы солевой технологии

Большинство МУ представляет различные минеральные соли или твердые вещества с подобными солям свойствами. Технологические схемы производства минеральных удобрений весьма разнообразны, но в большинстве случаев состоят из одних и тех же типовых процессов, свойственных солевой технологии, цель которой – разделение сложных систем, состоящих из нескольких солевых компонентов.

Переработка минерального сырья в соли (и в минеральные удобрения) может идти или его высокотемпературной обработкой, или «мокрым» путем в жидких средах и суспензиях. В соответствии с этим, помимо обычных процессов подготовки сырья к переработке (измельчение, классификация, обогащение, сушка), в солевой технологии особое значение имеют два типа процессов:

- *термическая или термохимическая обработка*, то есть различные виды обжига сырья или шихты;
- *растворение и перекристаллизация веществ*, связанные с их химической обработкой, разделением и очисткой растворов от примесей.

10.3.1. Обжиг

Обжиг – процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении. При обжиге, в зависимости от условий процесса, протекают реакции термического разложения, окисления или восстановления, образования и полиморфных превращений минералов. В соответствии с протекающими при обжиге химическими превращениями различают:

– *кальцинационный обжиг (кальцинация)* – удаление из вещества летучих компонентов, чаще всего оксида углерода (IV) и конституционной воды, например:

обжиг известняка



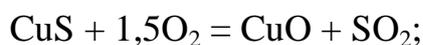
или дегидратация гидроксида алюминия до его оксида



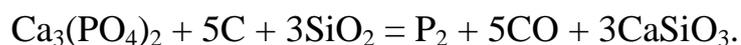
– *окислительный обжиг*, в результате которого повышаются степени окисления элементов, например



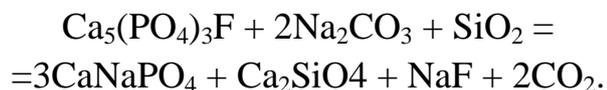
или превращение сульфида в оксид



– *восстановительный обжиг*, в результате которого понижаются степени окисления элементов, например, получение элементарного фосфора:



Частный случай обжига – спекание сырья с какими-либо реагентами с целью образования растворимых, извлекаемых из сырья продуктов, например, спекание фторпатита с содой:



Обжиг и спекание представляют собой гетерогенные процессы, в которых реакции протекают в системах «Т + Т», «Ж + Ж» и «Т + Г», где газообразная и жидкая фазы образуются за счет диссоциации и плавления твердой фазы. Поэтому скорость процессов обжига и спекания зависит как от скорости химической реакции, так и скоростей возгонки, плавления и диффузии твердых, жидких и газообразных веществ через фазы, образованные реагирующими компонентами и продуктами их взаимодействия.

Скорость процессов обжига и спекания может быть увеличена за счет повышения температуры, измельчения компонентов обжигаемого материала, повышения их концентрации, перемешивания и создания условий, при которых один из компонентов будет находиться в жидком и газообразном состояниях.

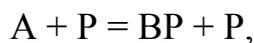
10.3.2. Растворение и выщелачивание

Растворение твердого тела – процесс разрушения его кристаллической структуры под воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора.

Растворение может быть *физическим*, когда возможна обратная кристаллизация растворенного вещества из раствора по схеме



и *химическим*, когда растворитель или содержащийся в нем реагент химически взаимодействует с растворяемым веществом и делает невозможным его обратную кристаллизацию, то есть по схеме



- где А – растворяемое вещество;
 Р – растворитель;
 В – новое вещество, образовавшееся в результате растворения.

Очевидно, что процесс химического растворения, в отличие от процесса физического растворения, является необратимым.

Растворение представляет гетерогенный некаталитический процесс, протекающий в системе «Т + Ж» в диффузионной области.

Процесс растворения ускоряется при повышении температуры, измельчении

твердой фазы, перемешивании и увеличении концентрации. В случае физического растворения движущей силой процесса является разность концентраций $\Delta C = (C_H - C)$, поэтому скорость его определяется уравнением

$$U_{\Phi} = K_p \cdot F(C_H - C), \quad (10.2)$$

где K_p – коэффициент скорости растворения;
 F – площадь поверхности кристаллов растворяемого вещества;
 C – концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе;
 C_H – концентрация насыщенного раствора при данной температуре.

Очевидно, что по мере растворения разность концентраций $(C_H - C)$ убывает и процесс растворения замедляется.

Различные случаи химического растворения подчиняются различным кинетическим закономерностям. В наиболее простом случае, когда реакция протекает только на поверхности твердого тела, скорость химического растворения может быть выражена уравнением

$$U_{\Phi} = K_p \cdot F \cdot C_p, \quad (10.3)$$

где K – коэффициент, зависящий от температуры, гидродинамических и других условий растворения;
 C_p – концентрация активного реагента в растворителе.

Частный случай растворения – *выщелачивание*. Это процесс извлечения (экстракции) жидким растворителем твердого компонента из системы, состоящей из двух и большего числа твердых фаз. Как и растворение, выщелачивание может быть физическим и химическим. Скорость выщелачивания зависит от структуры материала и тем выше, чем больше доля растворимой фазы в нем, больше поверхность и крупнее поры в выщелачиваемом материале.

10.3.3 Кристаллизация из растворов

Кристаллизация – процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе. В зависимости от приема, с помощью которого достигается перенасыщение раствора, различают два вида кристаллизации: политермическую и изотермическую.

При *политермической* кристаллизации пересыщенный раствор образуется за

счет охлаждения системы. Данный процесс протекает при переменной температуре ($T \neq \text{const}$). Метод применим для кристаллизации веществ, растворимость которых существенно возрастает при повышении температуры.

При *изотермической* кристаллизации пересыщенный раствор образуется в результате выпаривания части растворителя. Этот процесс протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Метод применим для кристаллизации веществ, растворимость которых мало зависит от температуры.

Частным случаем кристаллизации является *высаливание*, т. е. процесс выделения твердой фазы путем введения в концентрированный раствор веществ, понижающих растворимость растворенного вещества.

Из других типовых процессов, используемых в солевой технологии, наибольшее значение имеют операции разделения солей, находящихся в твердых смесях или растворах. Помимо описанных выше процессов кристаллизации и выщелачивания, к ним относятся: ионный обмен, экстракция веществ неводными растворителями, флотация, гидросепарация и некоторые другие.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируются минеральные удобрения по природе питательных элементов?
2. Как классифицируются минеральные удобрения по числу питательных элементов?
3. Какие химические элементы являются элементами органогенами?
4. Какие химические элементы относятся к зольным?
5. Какие минеральные удобрения называются простыми?
6. Какие минеральные удобрения называются комплексными?
7. Какие минеральные удобрения называются уравновешенными?
8. Какой процесс называется обжигом?
9. Какой процесс называется растворением твердого тела?
10. Какой процесс называется кристаллизацией?
11. Какие химические элементы относятся к микроэлементам?
12. Как классифицируются минеральные удобрения по содержанию питательных элементов?
13. Какие минеральные удобрения называются уравновешенными?
14. Какой процесс называется обжигом?
15. Какой процесс называется кальцинационным обжигом?
16. Какой процесс называется восстановительным обжигом?
17. Какой процесс называется окислительным обжигом?
18. Какой процесс называется кристаллизацией?
19. При какой температуре происходит политермическая кристаллизация?

20. При какой температуре происходит изотермическая кристаллизация?

Вопросы для тестового контроля к теме 10

1. Как классифицируются минеральные удобрения по природе питательных элементов?

- а) азотные, фосфорные, калийные;
- б) простые, комплексные;
- в) сложные, смешанные, сложносмешанные;
- г) концентрированное, высококонцентрированные, неконцентрированные;
- д) твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые

2. Как классифицируются минеральные удобрения по числу питательных элементов?

- а) азотные, фосфорные, калийные;
- б) простые, комплексные;
- в) сложные, смешанные, сложносмешанные;
- г) концентрированные, высококонцентрированные, неконцентрированные;
- д) твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые

3. Среди предложенных элементов выберите элементы органогены:

- а) бор, молибден, медь, цинк, кобальт; б) фосфор, кальций, калий, магний, сера;
- в) углерод, водород, кислород, азот; г) хром, марганец, железо, никель.

4. Среди предложенных элементов выберите микроэлементы:

- а) бор, молибден, медь, цинк, кобальт; б) фосфор, кальций, калий, магний, сера;
- в) углерод, водород, кислород, азот; г) хром, марганец, железо, никель.

5. Какие минеральные удобрения называются простыми?

- а) удобрения, растворимые в слабых минеральных кислотах;
- б) удобрения, содержащие менее 33 % питательных элементов;
- в) удобрения, содержащие два или три питательных элемента;
- г) удобрения, содержащие только один питательный элемент.

6. Какие минеральные удобрения называются комплексными?

- а) удобрения, растворимые в слабых минеральных кислотах;
- б) удобрения, содержащие менее 33 % питательных элементов;
- в) удобрения, содержащие два или три питательных элемента;
- г) удобрения, содержащие только один питательный элемент.

7. Какие минеральные удобрения называются уравновешенными?

- а) удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям;

- б) удобрения, содержащие более 33 % питательных элементов;

- в) удобрения, содержащие два или три питательных элемента;
- г) удобрения, содержащие только один питательный элемент.

8. Какой процесс называется обжигом?

- а) процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении;
- б) процесс разрушения кристаллической структуры твердого тела под воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора;
- в) процесс выделения твердой фазы путем введения в концентрированный раствор веществ, понижающих растворимость растворенного вещества;
- г) процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе.

9. Какой процесс называется растворением твердого тела?

- а) процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении;
- б) процесс разрушения кристаллической структуры твердого тела под воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора;
- в) процесс выделения твердой фазы путем введения в концентрированный раствор веществ, понижающих растворимость растворенного вещества;
- г) процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе.

10. Какой процесс называется кристаллизацией?

- а) процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении;
- б) процесс разрушения кристаллической структуры твердого тела под воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора;
- в) процесс извлечения (экстракции) жидким растворителем твердого компонента из системы, состоящей из двух и большего числа твердых фаз;
- г) процесс выделения твердой фазы из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе.

11. Какие фосфорные минеральные удобрения относятся к водорастворимым?

- а) растворимые при $pH = 7$;
- б) растворимые в слабых органических кислотах;
- в) растворимые в сильных минеральных кислотах;
- г) растворимые в щелочах.

12. Как классифицируются минеральные удобрения по содержанию питательных элементов?

- а) азотные, фосфорные, калийные;

- б) простые, комплексные;
- в) сложные, смешанные, сложносмешанные;
- г) концентрированное, высококонцентрированные, неконцентрированные;
- д) твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые

13. Какие фосфорные минеральные удобрения относятся к цитратнорастворимым?

- а) растворимые при $pH = 7$;
- б) растворимые в слабых органических кислотах;
- в) растворимые в сильных минеральных кислотах;
- г) растворимые в щелочах.

14. Какие фосфорные минеральные удобрения относятся к труднорастворимым?

- а) растворимые при $pH = 7$;
- б) растворимые в слабых органических кислотах;
- в) растворимые в сильных минеральных кислотах;
- г) растворимые в щелочах.

15. Какой процесс называется кальцинационным обжигом?

- а) процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов;
- б) обжиг, в результате которого понижаются степени окисления элементов;
- в) обжиг, в результате которого повышаются степени окисления элементов;
- г) обжиг, в результате которого происходит удаление из вещества летучих

компонентов.

16. Какой процесс называется восстановительным обжигом?

- а) процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов;
- б) обжиг, в результате которого понижаются степени окисления элементов;
- в) обжиг, в результате которого повышаются степени окисления элементов;
- г) обжиг, в результате которого происходит удаление из вещества летучих

компонентов.

17. Какой процесс называется окислительным обжигом?

- а) процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении;
- б) обжиг, в результате которого понижаются степени окисления элементов;
- в) обжиг, в результате которого повышаются степени окисления элементов;
- г) обжиг, в результате которого происходит удаление из вещества летучих

компонентов.

18. Какой процесс называется высаливанием?

- а) процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении;
- б) процесс разрушения кристаллической структуры твердого тела под

воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора;

в) процесс выделения твердой фазы путем введения в концентрированный раствор веществ, понижающих растворимость растворенного вещества;

г) процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе.

19. При какой температуре происходит политермическая кристаллизация?

а) при постоянной температуре; б) при $T \leq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; в) при $T \geq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; г) при переменной температуре.

20. При какой температуре происходит изотермическая кристаллизация?

а) при постоянной температуре; б) при $T \leq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; в) при $T \geq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; г) при переменной температуре.

21. Как классифицируются минеральные удобрения по свойствам?

а) азотные, фосфорные, калийные;

б) простые, комплексные;

в) сложные, смешанные, сложносмешанные;

г) концентрированное, высококонцентрированные, неконцентрированные;

д) твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые

22. Среди предложенных элементов выберите зольные:

а) бор, молибден, медь, цинк, кобальт; б) фосфор, кальций, калий, магний, сера; в) углерод, водород, кислород, азот; г) хром, марганец, железо, никель.

23. Среди предложенных уравнений реакций выберите реакции кальцинационного обжига:

а) $2\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$; б) $\text{CuS} + 1,5\text{O}_2 = \text{CuO} + \text{SO}_2$;

в) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; г) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 = \text{P}_2 + 5\text{CO} + 3\text{CaSiO}_3$.

24. Среди предложенных уравнений реакций выберите реакции восстановительного обжига:

а) $2\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$; б) $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; г) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 = \text{P}_2 + 5\text{CO} + 3\text{CaSiO}_3$.

25. Среди предложенных уравнений реакций выберите реакции окислительного обжига:

а) $2\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$; б) $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; г) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} = \text{AlOHCl}_2 + \text{NaCl}$.

Тема 11 ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

ВОПРОСЫ

- 11.1. Общая характеристика.
- 11.2. Производство нитрата аммония.
 - 11.2.1. Свойства нитрата аммония.
 - 11.2.2. Физико-химические основы процесса синтеза.
 - 11.2.3. Технологические системы производства.
- 11.3. Производство карбамида.
 - 11.3.1. Свойства карбамида.
 - 11.3.2. Физико-химические основы процесса синтеза.
 - 11.3.3. Технологическая схема производства.

11.1. Общая характеристика

Азотные удобрения могут содержать азот в форме свободного аммиака и аминов (аммиакаты), ионов NH_4^+ и NO_3^- , аминогруппы NH_2 , а также в их сочетании. В соответствии с этим различают следующие виды азотных удобрений: аммиачные, аммонийные, нитратные, амидные и аммонийно-нитратные.

Все азотные удобрения водорастворимы, азот из них хорошо усваивается растениями, особенно из аниона NO_3^- , который отличается высокой подвижностью в почве. По агрегатному состоянию азотные удобрения делятся на твердые (соли и карбамид) и жидкие (аммиак, аммиачная вода и аммиакаты, представляющие собой растворы твердых удобрений). В табл. 11.1 приведены характеристики важнейших азотных удобрений и удельный вес их в общем балансе производства.

Таблица 11.1 – Ассортимент и характеристика азотных удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание азота, %	Удельный вес, %, по годам	
			1960	1990
<i>Аммиачные:</i>				
Аммиак жидкий.	NH_3	82	2,8	7,1
Аммиачная вода	NH_3	16,5–20,5		

Аммонийные: Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9–21,0	17,9	5,1
Нитратные: Нитрат натрия. Нитрат кальция	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,0–16,0 18,0–15,0	- -	- -
Амидные: Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0–46,5	2,1	27,1
Аммонийно-нитратные: Нитрат аммония	NH_4NO_3	32,5–35,0	73,3	40,1
Карбамидоформальдегидные: Карбаминоформ	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33,0–42,0	-	-

В приведенных данных прослеживается тенденция снижения производства сульфата и нитрата аммония и увеличения производства карбамида, жидких азотных удобрений и минеральных удобрений, содержащих наряду с другими элементами азот (комплексных минеральных удобрений).

Ниже рассматривается технология производства наиболее распространенных азотных удобрений – нитрата аммония и карбамида, на долю которых приходится свыше 60 % общего выпуска азотных удобрений.

11.2. Производство нитрата аммония

11.2.1. Свойства нитрата аммония

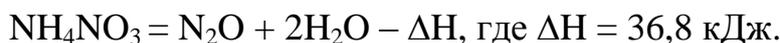
Нитрат аммония (аммонийная селитра) NH_4NO_3 – кристаллическое вещество с температурой плавления 169,6 °С, хорошо растворимое в воде. Растворимость при 20 °С равна 0,625 мас. дол., при 160 °С – 0,992 мас. дол. Нитрат аммония сильно гигроскопичен и легко поглощает влагу из атмосферы, в зависимости от температуры может существовать в пяти кристаллических модификациях, различающихся плотностью и структурой кристаллов. Вследствие высокой растворимости в воде, гигроскопичности и полиморфных превращений, сопровождающихся выделением тепла, нитрат аммония легко слеживается. Для уменьшения слеживаемости, которая затрудняет использование продукта, в промышленности используют следующие меры:

- перед складированием полученный продукт охлаждают до температуры ниже 32 °С, так как именно в интервале от 32,3 °С до -17 °С нитрат аммония находится в стабильной ромбической модификации;

– выпускают товарный продукт в *гранулированном* виде, обрабатывая поверхность гранул ПАВ, образующими на них гидрофобную пленку;

– вводят в состав продукта *кондиционирующие* добавки в виде нитрата магния и других солей, которые связывают свободную воду и препятствуют переходу одной модификации в другую.

Нитрат аммония в твердом состоянии или в виде высококонцентрированного раствора (плава) при нагревании выше 180 – 200 °С разлагается:



При быстром нагревании в замкнутом пространстве до 400 – 500 °С или инициировании нитрат аммония разлагается со взрывом по уравнению



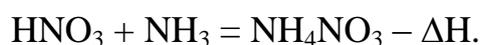
Разложение ускоряется в присутствии минеральных кислот и органических веществ. На этом основано использование нитрата аммония в качестве компонента аммонийно-селитровых взрывчатых веществ – аммонитов (смеси с органическими веществами), аммотолов (смеси со взрывчатыми веществами) и аммоналов (смеси, содержащие алюминий).

Нитрат аммония является безбалластным азотным удобрением и содержит 34,8 % азота, из них 17,4 % – в аммиачной (NH_4^+) и 17,4 % – в нитратной (NO_3^-) форме. Поэтому стоимость транспортировки содержащегося в нем азота значительно ниже, чем при перевозке других балластных удобрений (например, сульфата аммония).

11.2.2. Физико-химические основы процесса синтеза

Производство нитрата аммония основано на реакции нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком с последующим упариванием полученного раствора нитрата аммония.

Нейтрализация. Нейтрализация азотной кислоты аммиаком – это необратимый гетерогенный процесс хемосорбции, протекающий с выделением тепла по уравнению



Реакция идет в диффузионной области, и ее скорость лимитируется диффузией аммиака из газа к поверхности жидкости. Количество тепла,

выделяющегося при нейтрализации, складывается из теплового эффекта реакции и теплоты растворения образовавшегося нитрата аммония в воде:

$$Q_{\Sigma} = Q_1 - (Q_2 + Q_3),$$

где Q_1 – тепловой эффект реакции нейтрализации 100 % азотной кислоты с образованием твердого нитрата аммония;

Q_2 – теплота разбавления азотной кислоты;

Q_3 – теплота растворения нитрата аммония.

Таким образом, тепловой эффект процесса зависит от концентрации азотной кислоты, взятой для нейтрализации.

Подогрев компонентов (азотной кислоты и газообразного аммиака) улучшает перемешивание системы, ускоряет процесс нейтрализации и повышает концентрацию раствора нитрата аммония.

Упаривание раствора нитрата аммония. В результате нейтрализации образуется водный раствор нитрата аммония. При этом за счет теплового эффекта реакции нейтрализации часть воды испаряется в виде сокового пара. Интенсивность испарения зависит от величины теплового эффекта и температуры процесса. Поэтому концентрация образующегося раствора определяется как концентрацией азотной кислоты, так и температурой.

С ростом концентрации азотной кислоты возрастает концентрация образующегося раствора нитрата аммония и увеличивается масса выделяющегося сокового пара.

Для испарения воды и концентрирования раствора нитрата аммония можно использовать как внешнее тепло, подводимое к системе, так и теплоту нейтрализации, выделяющуюся в самом процессе (рис. 11.1).

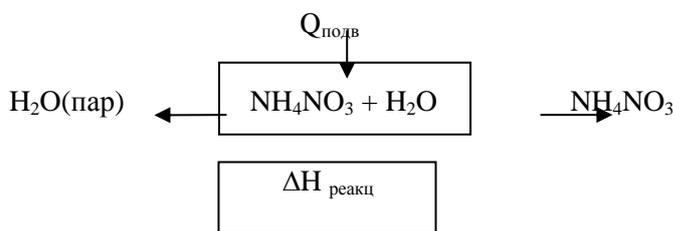


Рисунок 11.1 – Использование тепла при упаривании раствора

Использование теплоты нейтрализации для упаривания раствора позволяет:

– снизить затраты внешнего тепла;

- обеспечить за счет отвода тепла из системы оптимальный температурный режим процесса нейтрализации и избежать опасных перегревов;
- исключить применение сложных охлаждающих устройств.

При использовании азотной кислоты концентрацией 60–65 % и температуре процесса около 70 °С оказывается возможным за счет использования теплоты нейтрализации выпарить основную массу воды, вводимой с азотной кислотой, и получить высококонцентрированный раствор и даже плав нитрата аммония.

В соответствии с принципом использования тепла все существующие варианты технологического процесса производства нитрата аммония делятся на две группы:

1. Без упаривания раствора. Концентрирование раствора осуществляется исключительно за счет теплоты нейтрализации азотной кислоты концентрацией 65 %. При этом образуется 96 % плав нитрата аммония:

$$Q = \Delta H; \quad Q_{\text{подв}} = 0.$$

2. С упариванием раствора. Концентрирование раствора осуществляется как за счет частичного использования теплоты нейтрализации, так и за счет подводимого извне тепла:

$$Q = \Delta H + Q_{\text{подв}}.$$

При этом в зависимости от концентрации азотной кислоты последующее упаривание раствора нитрата аммония может производиться:

- при 58 % кислоте в одну ступень;
- при 50 % кислоте в две ступени.

11.2.3. Технологические системы производства

Технологический процесс производства нитрата аммония состоит из следующих основных стадий: нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком, выпаривания нитрата аммония, кристаллизации и гранулирования плава, охлаждения, классификации и опудривания готового продукта (рис.11.2).

В настоящее время в связи с освоением производства 58–60 % азотной кислоты основная масса нитрата аммония производится на установках АС-67, АС-72, АС-72М, мощностью 1360 и 1575 т/сутки с упариванием в одну ступень, а также на установках безупарочного типа (рис.11.3. и 11.4.)



Рисунок 11.2 – Принципиальная схема производства нитрата аммония

Газообразный аммиак из подогревателя 1, обогреваемого конденсатом сокового пара, нагретый до 120–160 °С, и азотная кислота из подогревателя 2, обогреваемого соковым паром, при температуре 80–90 °С поступают в аппарат ИТН (с использованием теплоты нейтрализации) 3. Для уменьшения потерь аммиака вместе с паром реакцию проводят в избытке кислоты. Раствор нитрата аммония из аппарата ИТН нейтрализуют в донейтрализаторе 4 аммиаком, куда одновременно добавляется кондиционирующая добавка нитрата магния и поступает на упаривание в выпарной аппарат 5. Из него образовавшийся плава нитрата аммония через гидрозатвор-донейтрализатор 6 и сборник плава 7 направляется в напорный бак 8 и из него с помощью виброакустических грануляторов 9 поступает в грануляционную башню 10. В нижнюю часть башни засасывается атмосферный воздух и подается воздух из аппарата для охлаждения гранул «КС» 12. Образовавшиеся гранулы нитрата аммония из нижней части башни поступают на транспортер 11 и в аппарат кипящего слоя 12 для охлаждения гранул, в который через подогреватель 13 подается сухой воздух. Из аппарата 12 готовый продукт направляется на упаковку. Воздух из верхней части башни 10 поступает в скрубберы 14, орошаемые 20 % раствором нитрата аммония, где отмывается от пыли нитрата аммония и выбрасывается в атмосферу. В этих же скрубберах очищаются от непрореагировавшего аммиака и азотной кислоты газы, выходящие из выпарного аппарата и нейтрализатора. Аппарат ИТН, грануляционная башня и комбинированный выпарной аппарат – основные аппараты в технологической схеме АС-72М.

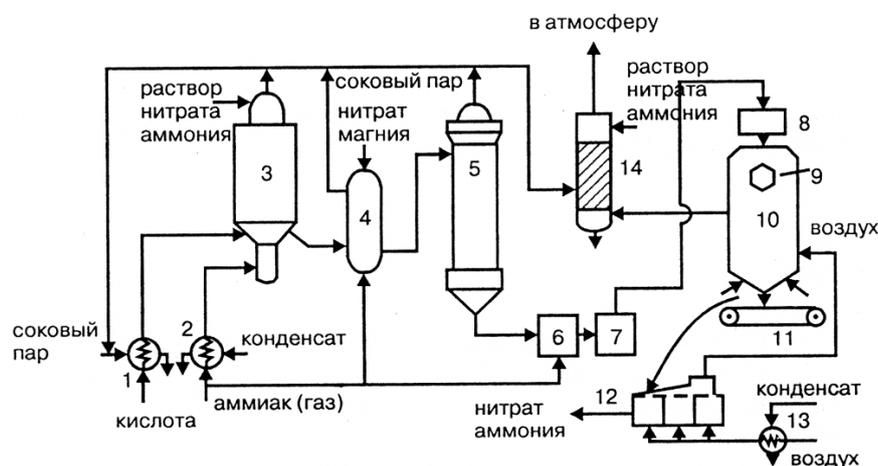


Рисунок 11.3 – Технологическая схема производства АС-72М:

- 1 – подогреватель аммиака; 2 – подогреватель кислоты; 3 – аппарат ИТН; 4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 – гидрозатвор-донейтрализатор; 7 – сборник плава; 8 – напорный бак; 9 – виброакустический гранулятор; 10 – грануляционная башня; 11 – транспортер; 12 – охладитель гранул «КС»; 13 – подогреватель воздуха; 14 – промывной скруббер

Аппарат ИТН имеет общую высоту 10 м и состоит из двух частей: нижней реакционной и верхней сепарационной. В реакционной части находится перфорированный стакан, в который подаются азотная кислота и аммиак. При этом за счет хорошей теплоотдачи реакционной массы стенкам стакана реакция нейтрализации протекает при температуре, более низкой, чем температура кипения кислоты. Образующийся раствор нитрата аммония закипает и из него испаряется вода. За счет подъемной силы пара парожидкостная эмульсия выбрасывается из верхней части стакана и проходит через кольцевой зазор между корпусом и стаканом, продолжая упариваться. Затем она поступает в верхнюю сепарационную часть, где раствор, проходя ряд тарелок, отмывается от аммиака раствором нитрата аммония и конденсатом сокового пара. Время пребывания реагентов в реакционной зоне не превышает одной секунды, благодаря чему не происходит термического разложения кислоты и нитрата аммония. За счет использования теплоты нейтрализации в аппарате испаряется большая часть воды и образуется 90 % раствор нитрата аммония.

Комбинированный выпарной аппарат высотой 16 м состоит из двух частей. В нижней кожухотрубной части диаметром 3 м происходит упаривание раствора, проходящего через трубки, обогреваемые сначала перегретым паром, нагретым до 180 °С воздухом. Верхняя часть аппарата служит для очистки выходящей из аппарата паровоздушной смеси и частичного упаривания поступающего в аппарат раствора нитрата аммония. Из выпарного аппарата выходит плав нитрата аммония концентрацией 99,7 % с температурой около 180 °С.

Грануляционная башня имеет прямоугольное сечение 11 x 8 м² и высоту около 65 м. Через отверстие в нижней части в башню поступает наружный воздух и воздух из охладителя гранул. Поступающий в верхнюю часть башни плав нитрата аммония диспергируется с помощью трех виброакустических грануляторов, в которых струя плава превращается в капли. При падении капель с высоты около 50 м они затвердевают и превращаются в гранулы. Кристаллизация плава с влажностью 0,2 % начинается при 167 °С и заканчивается при 140 °С. Объем воздуха, подаваемого в башне, составляет в зависимости от времени года 300–500 м³/час.

В установках АС-72М применяется магниезиальная добавка против слеживаемости продукта (нитрат магния). Поэтому операции обработки гранул ПАВ, предусмотренной в схемах АС – 67 и АС – 72, не требуется.

Принципиальными отличиями технологической схемы производства нитрата аммония безупарочным методом (рис. 11.4) являются: использование более концентрированной азотной кислоты; проведение процесса нейтрализации при повышенном (0,4 МПа) давлении; быстрый контакт нагретых компонентов.

В этих условиях на стадии нейтрализации образуется парожидкостная

эмульсия, после разделения которой получают плав концентрацией 98,5 %, что позволяет исключить отдельную стадию упаривания раствора.

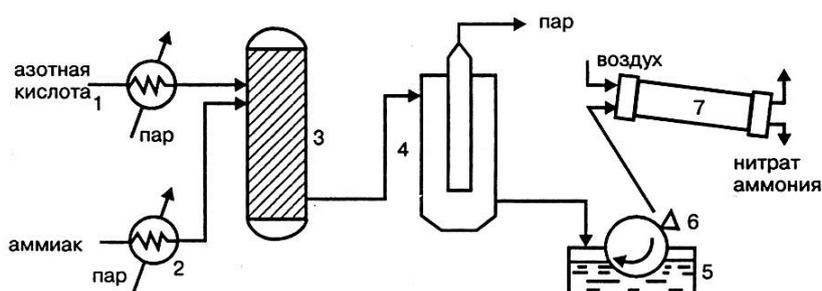


Рисунок 11.4 – Технологическая схема безпарочного метода:

1 – подогреватель азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – реактор (нейтрализатор); 4 – сепаратор эмульсии; 5 – барабанный кристаллизатор; 6 – нож; 7 – барабанная сушка

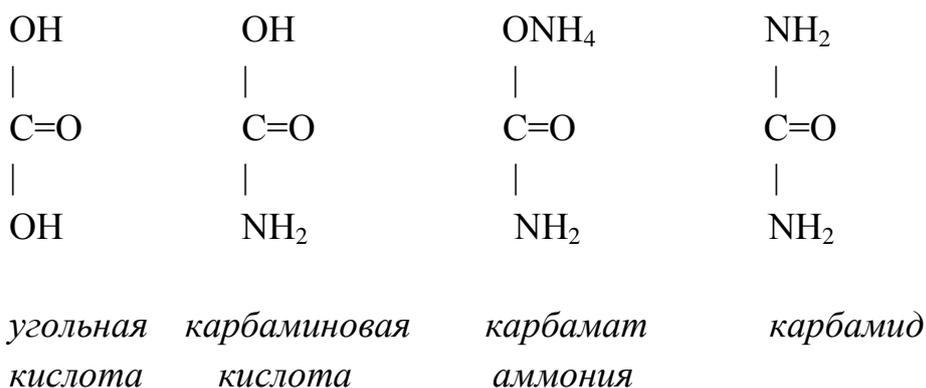
Нагретые в нагревателях 1 и 2, обогреваемые паром, выходящим из сепаратора, эмульсии 4, азотная кислота и аммиак поступают в нейтрализатор 3, где в результате реакции образуется эмульсия из водного раствора нитрата аммония и водяного пара. Эмульсия разделяется в сепараторе 4 и плав нитрата аммония подается в барабанный кристаллизатор 5, в котором нитрат аммония кристаллизуется на поверхности металлического барабана, охлаждаемого изнутри водой.

Образовавшийся на поверхности барабана слой твердого нитрата аммония толщиной около 1 мм срезается ножом 6 и в виде чешуек поступает для просушивания в барабанную сушилку 7. Подобный продукт в виде чешуек используется для технических целей.

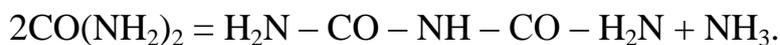
11.3. Производство карбамида

11.3.1. Свойства карбамида

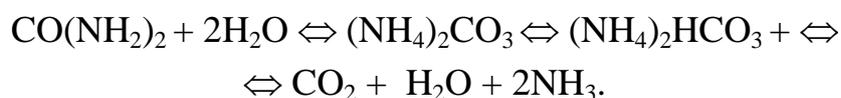
Карбамид (мочевина) – диамид угольной, или амид карбаминовой, кислоты $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Генетическая связь производных угольной кислоты может быть выражена следующей схемой:



Карбамид представляет собой твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 132,7 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле и жидком аммиаке, что используется для получения аммиакатов. При нагревании выше 130 °С подвергается термической диссоциации с образованием биурета и выделением аммиака:



Водные растворы карбамида устойчивы до 80 °С, при более высокой температуре разлагаются через образование карбоната аммония на аммиак и оксид углерода (IV):



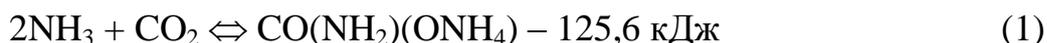
Это исключает возможность длительного нагревания растворов карбамида при атмосферном давлении, например, в процессе выпаривания.

Карбамид – безбалластное высококонцентрированное МУ. Он легко усваивается растениями. Содержание азота в нем в амидной форме составляет 46,6 %. По сравнению с нитратом аммония карбамид более богат азотом, меньше слеживается, не взрывоопасен в смесях с органическими веществами и медленнее вымывается из почвы.

11.3.2. Физико-химические основы процесса синтеза

В основе получения карбамида лежит взаимодействие аммиака с оксидом углерода (IV) с последующей дистилляцией продуктов синтеза и переработкой полученных растворов. При синтезе карбамида последовательно протекают две обратимых реакции:

образования карбамата аммония



и дегидратации карбамата аммония до карбамида



Процесс синтеза описывается суммарным уравнением



Он протекает в гетерогенной системе, состоящей из газообразной фазы (аммиак, диоксид углерода, пары воды) и жидкой фазы, включающей расплавленные и растворенные компоненты (аммиак, карбамат аммония, карбонаты аммония, карбамид) и воду.

Скорости реакций 1 и 2 различны. Реакция 1 протекает значительно быстрее реакции 2, поэтому лимитирующей процесс синтеза стадией, от которой и зависит выход продукта, является стадия дегидратации карбамата аммония 2. Состояние равновесия и скорость ее определяются температурой, давлением, соотношением аммиака и диоксида углерода и содержанием воды в реакционной смеси.

Скорость реакции 2 возрастает с увеличением температуры и давления. Так как она протекает с поглощением тепла, то повышение температуры одновременно способствует смещению равновесия вправо и увеличивает степень конверсии карбамата аммония.

Повышение температуры быстро смещает равновесие реакции 1 влево, что приводит к уменьшению концентрации карбамата и, следовательно, к падению скорости реакции 2 конверсии карбамата в карбамид.

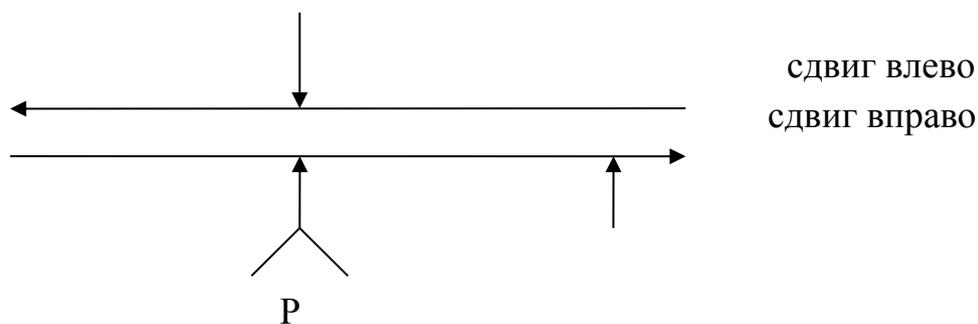
Максимальная степень превращения карбамата аммония в карбамид достигается при температуре около 220 °С. При этой температуре продолжительность процесса составляет около 60 минут. При понижении температуры для достижения более высокой степени превращения карбамата в карбамид время процесса существенно увеличивается.

Скорость образования карбамата аммония возрастает пропорционально квадрату давления и при давлении 1 МПа протекает практически мгновенно.

Наибольшее влияние на выход карбамида оказывает избыток аммиака в исходной смеси сверх стехиометрического количества ($\text{NH}_3 : \text{CO}_2 - 2 : 1$). Избыток аммиака смещает равновесие реакции 1, а также вследствие своего дегидратирующего действия связывает реакционную воду, удаляя ее из сферы реакции, и смещает вправо равновесие реакции 2. Образование карбамата и его дегидратация до карбамида протекают в жидкой фазе, поэтому в реакторе должны быть созданы условия ее существования. Этому способствует увеличение степени заполнения реактора, что приводит к уменьшению объема газовой фазы, и нагрев реакционной смеси до температуры выше эвтектической точки системы «карбамат – карбамид», равной 98 °С.

Влияние различных факторов на состояние равновесия системы «карбамат – карбамид» можно представить в виде следующей схемы:

T(за счет экзотермичности реакции 1)



(за счет ускорения наступления равновесия в реакции 2)

(за счет подавления диссоциации карбамата в реакции 1)

NH_3/CO_2
(за счет связывания воды в реакции 2)

Оптимальный режим процесса синтеза карбамида должен обеспечить: быстрое и полное протекание реакции 1, протекание реакции 2 не менее, чем на 75 %.

Этим условиям отвечают следующие параметры процесса: температура 180 – 200 °С, давление 20 МПа, избыток аммиака 100 % сверх стехиометрического количества, то есть мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4 : 1$.

11.3.3. Технологическая схема производства

В результате взаимодействия аммиака и оксида углерода (IV) образуется сложная система, состоящая из целевого продукта карбамида, полупродукта карбамата аммония, воды, карбонатов аммония и избытка аммиака. Для выделения из нее твердого карбамида и утилизации не вступивших в реакцию остальных компонентов и карбамата полученный раствор подвергают дистилляции. В процессе дистилляции отгоняется избыток аммиака и воды и происходит разложение карбонатов аммония (аммонийных солей).

В зависимости от того, возвращаются эти продукты в процесс или после отделения карбамида используются в других производствах (например, для получения нитрата аммония), технологические схемы производства карбамида делятся на две группы:

- без возвращения продуктов дистилляции в цикл (разомкнутая схема, без рецикла);
- с возвращением продуктов дистилляции в цикл (замкнутая схема, с рециклом).

В первом случае весь выделившийся при дистилляции аммиак поглощают азотной кислотой для получения нитрата аммония, при этом производство карбамида комбинируется с производством нитрата аммония.

Во втором случае продукты дистилляции частично (*частичный рецикл*) или полностью (*полный рецикл*) возвращаются в цикл на синтез карбамида. Существуют два варианта полного рецикла: газовый рецикл, при котором продукты дистилляции возвращаются в газообразном виде, и жидкостный рецикл, при котором они возвращаются в виде раствора аммонийных солей.

На рис. 11.3 представлена принципиальная схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом.

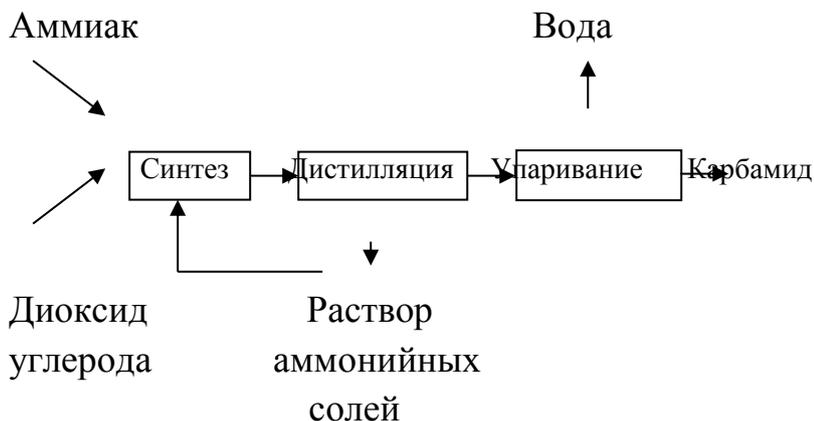


Рисунок 11.3 – Принципиальная схема с полным рециклом

Наиболее экономична технологическая схема с полным жидкостным рециклом, так как в ней не требуется сжатия возвращаемых в цикл горячих газов (аммиака и диоксида углерода), что может вызвать засорение трубопроводов образующимся твердым карбамидом и их коррозию.

На рис. 11.4 приведена технологическая схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом и двухступенчатой дистилляцией плава мощностью 90 тыс. тонн в год.

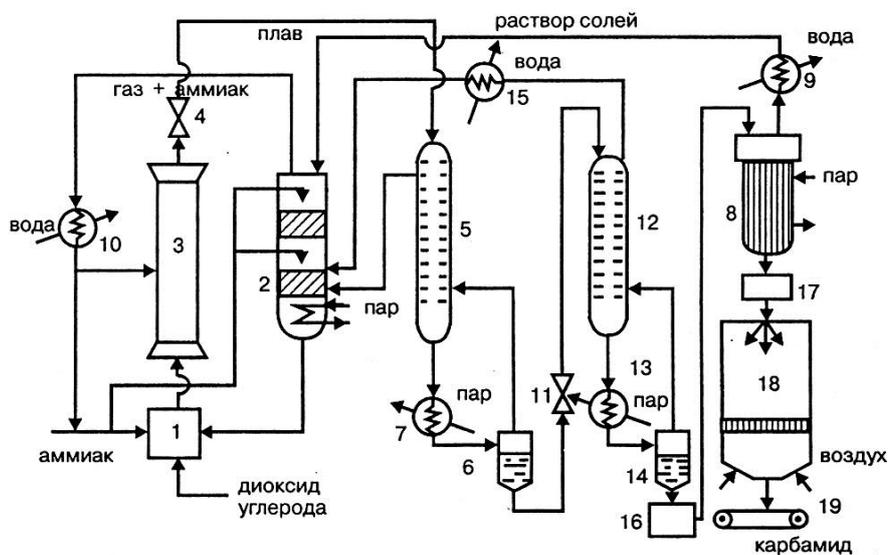


Рисунок 11.4 – Технологическая схема производства карбамида:

1 – смеситель аммиака, диоксида углерода и раствора аммонийных солей, 2 – промывная колонна; 3 – колонна синтеза; 4, 11 – редукторы; 5 – ректификационная колонна I ступени; 6 – сепаратор; 7, 13 – подогреватели; 8 – выпарные аппараты I и II ступеней; 9, 10, 15 – холодильники-конденсаторы; 12 – ректификационная колонна II ступени; 14 – сепаратор II ступени; сборник раствора карбамида; 17 – сборник плава; 18 – грануляционная башня; 19 – транспортер

Оксид углерода (IV), очищенный от примесей и сернистых соединений, сжатый до 20 МПа, и жидкий аммиак под давлением 15 МПа поступают в смеситель 1 при температуре 80–100 °С. Сюда же подается раствор аммонийных солей из промывной колонны 2. В смесителе обеспечивается мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4,5 : 1 : 0,5$. Из смесителя смесь, разогревшаяся за счет частичного образования карбамата до 175 °С, направляется в нижнюю часть колонны синтеза 3, где заканчивается образование карбамата аммония, и он превращается на 65 % в карбамид. Для обеспечения оптимального теплового режима в колонну дополнительно вводят жидкий аммиак. Из верхней части колонны плавы после дросселирования в редукторе 4 подаются на двухступенчатую дистилляцию. Агрегат дистилляции каждой ступени состоит из трех аппаратов: ректификационной колонны, подогревателя и сепаратора. Сначала плавы поступают в ректификационную колонну 5 первой ступени 1, где давление снижается до 2 МПа. В колонну 5 из сепаратора первой ступени 6 подается противотоком газ. В колонне первой ступени происходит выделение карбамида из реакционной смеси, разложение карбамата аммония и образование из аммиака диоксида углерода и воды водного раствора аммонийных солей. Плавы из колонны 5, пройдя подогреватель 7, поступают при температуре 160 °С в сепаратор первой ступени 6, в котором разделяются жидкая и газообразная фазы. Газы возвращаются в колонну 5 и оттуда в нижнюю часть промывной колонны 2. Верхняя часть промывной колонны орошается жидким аммиаком и аммиачной водой, поступающей в виде конденсата из выпарного аппарата 8 через холодильник-конденсатор 9. В промывной колонне из газа вымывается диоксид углерода и образуется водный раствор аммонийных солей, а газообразный аммиак отводят из верхней части колонны и после сжижения в холодильнике-конденсаторе 10 возвращают в процесс. Водный раствор аммонийных солей перекачивается в смеситель 1 и оттуда в колонну синтеза 3. Раствор карбамида из сепаратора первой ступени 6 дросселируется до давления 0,3 МПа в редукторе II и подается в ректификационную колонну второй ступени 12, откуда поступает в подогреватель 13 и сепаратор 14. В колонне второй ступени происходит дальнейшее разложение карбамата до аммиака и диоксида углерода и образование водного раствора карбоната и бикарбоната аммония. Из нижней части сепаратора 14 выходит 70 % раствор карбамида, а из верхней – парогазовая смесь, содержащая аммиак,

диоксид углерода и пары воды, которая поступает в нижнюю часть ректификационной колонны 12. Газовая смесь из колонны 12 охлаждается в холодильнике-конденсаторе 15 и в виде раствора аммонийных солей подается в нижнюю часть промывной колонны 2. Раствор карбамида из сепаратора второй ступени 14 собирается в сборнике 16 и подается на упаривание последовательно в вакуум-аппараты первой и второй ступеней при температуре 140 °С и давлении 0,003 МПа. Полученный плав карбамида концентрацией около 0,998 мас. дол. поступает через сборник плава 17 в грануляционную башню 18 и распыляется в ней. Образовавшиеся гранулы при температуре около 70 °С транспортером 19 подают на операции классификации, охлаждения и упаковки. Выход карбамида в расчете на диоксид углерода составляет около 95 %.

В последние годы в производстве карбамида был внедрен *стриппинг-процесс*, в котором разложение карбамата аммония в плаве ведут при давлении, близком к давлению синтеза, путем продувки плава сжатым диоксидом углерода. В этих условиях карбамат аммония диссоциирует за счет снижения парциального давления аммиака и сдвига равновесия реакции 1 влево. На принципе стриппинг-процесса в настоящее время работают установки большой единичной мощности 1000–1500 т/сут. Технологическая схема подобного процесса представлена на рис. 11.5.

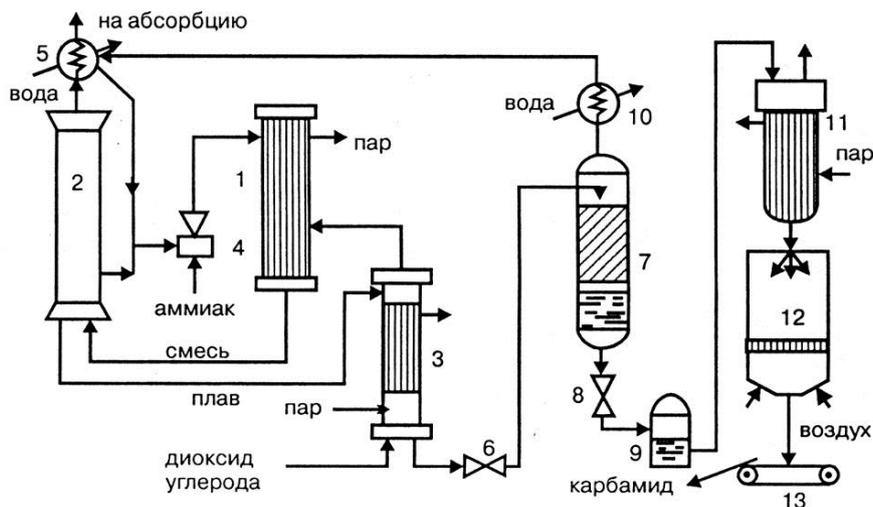


Рисунок 11.5 – Технологическая схема стриппинг-процесса:

1 – конденсатор высокого давления; 2 – колонна синтеза; 3 – отдувочная колонна; 4 – инжектор; 5 – скруббер; 6 – редуктор; 7 – ректификационная колонна; 8 – редуктор; 9 – сборник раствора; 10 – холодильник-конденсатор; 11 – выпарной аппарат; 12 – гранулятор; 13 – транспортер

Из конденсатора высокого давления 1 в нижнюю часть колонны синтеза 2 поступают водный раствор карбамата аммония, аммонийных солей, аммиак и диоксид углерода. Образовавшийся плав направляется в отдувочную колонну 3, обогреваемую паром, в которую противотоком поступает под давлением 15 МПа

диоксид углерода. Из колонны 3 парогазовая смесь, содержащая свежий диоксид углерода, поступает в конденсатор высокого давления 1, куда через инжектор 4 вводится жидкий аммиак. Он одновременно служит рабочим телом в инжекторе, подающем в конденсатор раствор аммонийных солей из скруббера 5 и часть плава из колонны синтеза. В конденсаторе образуется карбамат, а тепловой эффект реакции используют для выработки пара. Непрореагировавшие в колонне синтеза газы и пары воды поступают в скруббер высокого давления 5, в котором конденсируются и через инжектор 4 направляются в конденсатор высокого давления 1. Водный раствор карбамида, выходящий из отдувочной колонны 3, содержит до 5 % карбамата аммония. Для его разложения раствор дросселируют в редукторе 6 до давления 0,3–0,6 МПа и направляют в верхнюю часть ректификационной колонны 7. В ней жидкая фаза в виде 70 % раствора карбамида стекает вниз и после снижения давления до 0,1 МПа в редукторе 8 собирается в сборнике раствора 9. Водяные пары, выходящие из ректификационной колонны 7, конденсируются в холодильнике-конденсаторе 10, растворяя содержащиеся в них аммиак и диоксид углерода, и полученный раствор нитрат аммония (аммонийная селитра) аммонийных солей направляется в скруббер 2. Раствор карбамида из сборника 9 поступает в выпарной аппарат 11 и после упаривания в грануляционную башню 12, откуда в виде гранул направляется транспортером 13 на склад.

Стриппинг-процесс производства карбамида позволяет использовать тепловой эффект реакции образования карбамида, упростить технологическую схему, сократить количество оборотной воды и в целом является поэтому более экономичным, чем обычный.

Дальнейшее совершенствование производства карбамида заключается в создании интегральных схем, объединяющих производство карбамида, аммиака и нитрата аммония, повышении единичной мощности установок, внедрении технологических схем со стриппинг-процессом.

В заключение в табл. 11.2 приведены расходные коэффициенты в производстве нитрата аммония и карбамида.

Таблица 11.2 – Расходные коэффициенты в производстве азотных удобрений

Сырье и энергия (на тонну готового продукта)	Производство нитрата аммония в установке АС-72М	Производство карбамида	
		Полный жидкостный цикл	Стриппинг-процесс
Аммиак, т	0,214	0,58	0,576
Диоксид углерода, т	-	0,77	0,75

Азотная кислота, т	0,786	-	-
Вода, м ³	0,5	100	87
Электроэнергия, кВт·ч	25,1	150	120
Пар, т	0,214	1,5	1,05

Пример решения задачи

Составить материальный баланс синтеза мочевины (получение плава), который осуществляется в колонне синтеза при давлении 20,2 МПа (200 атм) и 200 °С.

Источником двуокиси углерода служит газ, содержащий 96 % CO₂ и 4 % инертных газов (при составлении расчетов принимают, что инертные газы – это 100 % азот).

Избыток аммиака составляет а % от стехиометрического количества; степень превращения карбамата аммония в мочевины – b %, потери мочевины при дистилляции и упаривании – с %. $M_{(NH_2)_2CO} = 60$ г/моль, $M_{NH_3} = 17$ г/моль, $M_{CO_2} = 44$ г/моль.

Расчет составляем на 1000 кг мочевины в виде готового продукта (сухого)

Исходные данные:

$$a = 125 \%, \quad b = 70 \%, \quad c = 6,5 \%.$$

1. Массы аммиака и двуокиси углерода на 1000 кг мочевины, рассчитанные по уравнению реакции, составляют, кг:



$$m_{NH_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,6 \text{ кг},$$

$$m_{CO_2} = \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг},$$

где 17, 60, 44 – молярные массы аммиака, мочевины и двуокиси углерода, кг/моль

2. С учетом 6,5 % потерь мочевины при дистилляции и упаривании плава в колонне должно образоваться мочевины:

$$m_{(NH_2)_2CO} = \frac{1000}{1-c} = \frac{1000}{1-0,065} = 1070 \text{ кг}.$$

3. На образование этой массы мочевины расходуются следующие массы реагентов:

$$m_{NH_3(1)} = m_{NH_3} \cdot \frac{m_{(NH_2)_2CO}}{1000} = 566,6 \cdot 1,07 = 606,4 \text{ кг},$$

$$m_{CO_2(1)} = m_{CO_2} \cdot \frac{m_{(NH_2)_2CO}}{1000} = 733,3 \cdot 1,07 = 784,7 \text{ кг}.$$

4. С учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевины и заданного избытка аммиака практический расход реагентов составит:

$$m_{NH_3, np} = \frac{m_{NH_3, 1} \cdot a \cdot 100}{b} = \frac{606,4 \cdot 1,25 \cdot 100}{70} = 1949 \text{ кг},$$

$$m_{CO_2, np} = \frac{m_{CO_2, 1} \cdot 100}{b} = \frac{784,7 \cdot 100}{70} = 1121 \text{ кг}.$$

5. Масса инертных газов, поступающих в колонну синтеза с двуокисью углерода:

$$m_{ин.г} = \frac{m_{CO_2, np} \cdot (100 - 96)}{96} = \frac{1121 \cdot 4}{96} = 46,7 \text{ кг}.$$

6. В колонне синтеза образуется карбамата аммония

$$m_{NH_2COONH_4} = \frac{m_{CO_2, np} \cdot M_{(NH_2COONH_4)}}{M_{CO_2}} = \frac{1121 \cdot 76}{44} = 1987,2 \text{ кг}.$$

7. При этом из карбамата аммония

– образуется мочевины

$$m_{(NH_2)_2CO} = m_{NH_2COONH_4} \cdot \frac{M_{(NH_2)_2CO}}{M_{NH_2COONH_4}} \cdot \frac{b}{100} = 1987,2 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{70}{100} = 1070 \text{ кг},$$

– выделяется воды

$$m_{H_2O} = m_{NH_2COONH_4} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{NH_2COONH_4}} \cdot \frac{b}{100} = 1987,2 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{70}{100} = 321 \text{ кг}.$$

8. При степени превращения карбамата аммония в мочевины 70 %, масса разложившегося карбамата составляет:

$$m_{NH_2COONH_4 \text{ разл}} = m_{NH_2COONH_4} \cdot \frac{100 - b}{100} = 1987,2 \cdot \frac{100 - 70}{100} = 596,2 \text{ кг}.$$

9. На образование карбамата аммония расходуется аммиака

$$m_{NH_3 \text{ расх}} = \frac{m_{NH_2COONH_4} \cdot 2 \cdot M_{NH_3}}{M_{NH_2COONH_4}} = \frac{1987,2 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 866,2 \text{ кг}.$$

10. Не прореагировало аммиака

$$m_{NH_3 \text{ ост}} = m_{NH_3 \text{ нр}} - m_{NH_3 \text{ расх}} = 1949 - 866,2 = 1082 \text{ кг}.$$

11. Масса воды прореагировавшей с избыточным аммиаком

$$m_{H_2O \text{ нрпрореаги}} = \frac{m_{H_2O} \cdot M_{NH_4OH}}{M_{H_2O}} = \frac{321 \cdot 35}{18} = 624,2 \text{ кг}.$$

12. На образование 624,2 кг NH_4OH затрачивается аммиака

$$m_{NH_3(2)} = \frac{m_{H_2O \text{ нрпрореаги}} \cdot M_{H_2O}}{M_{NH_4OH}} = \frac{624,2 \cdot 18}{35} = 303,2 \text{ кг}.$$

13. Остается избыточного аммиака в газовой фазе

$$m_{NH_3 \text{ изб}} = m_{NH_3 \text{ ост}} - m_{NH_3(2)} = 1082,8 - 303,2 = 779,6 \text{ кг}.$$

Материальный баланс

Приход	кг
Аммиак	1949
Двуокись углерода	1121
Инертные газы	46,7
ВСЕГО	3116,7

Расход	кг	%
Мочевина	1070,0	34,33
Карбамат аммония	596,2	19,13
Вода	321,0	10,30
Избыточный аммиак	1082,8	34,74
В т. ч:		
– в виде NH_4OH	303,2	
– в газообразном виде	779,6	
Инертные газы	46,7	1,5
ВСЕГО	3116,7	100,0

Вопросы для самопроверки

1. Какая химическая формула соответствует аммиачной селитре?
2. Что является сырьем в производстве аммиачной селитры?
3. Какое уравнение реакции описывает процесс получения аммиачной селитры?
4. В каком аппарате происходит синтез аммиачной селитры?
5. Чем достигается уменьшение слеживаемости аммиачной селитры?
6. Какие кондиционирующие добавки вводят в плав аммиачной селитры?
7. Какая химическая формула соответствует карбамиду?
8. Какое уравнение реакции описывает синтез мочевины?
9. Каков оптимальный режим синтеза мочевины?
10. В каком аппарате происходит реакция синтеза карбамата в производстве мочевины?
11. В каком аппарате происходит синтез мочевины?
12. Какой процесс происходит в аппарате ИТН?
13. Что является сырьем в производстве карбамида?
14. Что такое плав?
15. Какой процесс называется стриппинг-процессом?
16. До какой температуры охлаждают гранулы аммиачной селитры после ее кристаллизации?
17. При каком давлении проводят синтез мочевины?
18. Каково соотношение газов $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ при синтезе карбамида?
19. Какая аллотропная модификация аммиачной селитры обладает наименьшей гигроскопичностью?
20. Какая химическая формула соответствует карбамату?

Вопросы для тестового контроля к теме 11

1. Выберите формулу аммиачной селитры:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; б) NaNO_3 ; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 .

2. Какие вещества являются сырьем в производстве аммиачной селитры?

а) аммиак и фосфорная кислота; б) аммиак и серная кислота; в) аммиак и углекислый газ; г) аммиак и азотная кислота.

3. Какое уравнение реакции описывает процесс получения аммиачной селитры?

а) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$; б) $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$;

в) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

4. В каком аппарате происходит синтез аммиачной селитры?

а) подогревателе; б) аппарате ИТН; в) донейтрализаторе; г) грануляторе; д) охладителе гранул; е) промывном скруббере.

5. Какие кондиционирующие добавки вводят в плав аммиачной селитры?

а) нитрат магния; б) азотную кислоту; в) аммиак; г) ПАВ.

6. Какая химическая формула соответствует карбамиду?

а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; б) NaNO_3 ; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 .

7. Какое суммарное уравнение реакции описывает синтез мочевины?

а) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$; б) $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$;

в) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$

8. Каков оптимальный режим синтеза мочевины?

а) температура 200-300 °С, давление – 15 МПа, соотношение аммиака и углекислого газа – 4:1;

б) температура – 220–250 °С, давление – 18 МПа, соотношение аммиака и углекислого газа – 2:1;

в) температура – 180–200 °С, давление – 20 МПа, соотношение аммиака и углекислого газа – 4:1;

г) температура – 180–200 °С, давление – 25 МПа, соотношение аммиака и углекислого газа – 4:1.

9. Какой процесс происходит в аппарате ИТН?

а) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$; б) $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$;

в) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

10. Какие вещества являются сырьем в производстве карбамида?

а) аммиак и фосфорная кислота; б) аммиак и серная кислота; в) аммиак и углекислый газ; г) аммиак и азотная кислота.

11. Среди предложенных формул выберите формулу нитратного

удобрения:

а) NaNO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 ; д) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$.

12. Среди предложенных формул выберите формулу аммонийного удобрения:

а) NaNO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 ; д) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$.

13. До какой температуры охлаждают гранулы аммиачной селитры после ее кристаллизации?

а) 70°C ; б) 140°C ; в) ниже 32°C ; г) 167°C .

14. При каком давлении проводят синтез мочевины?

а) 1 МПа; б) 0,1 МПа; в) 0,4 МПа; г) 20 МПа.

15. Среди предложенных формул выберите формулу амидного удобрения:

а) NaNO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 ; д) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$.

16. Какая модификация аммиачной селитры обладает наименьшей гигроскопичностью?

а) моноклинная; б) ромбическая; в) гексагональная; г) аллотропная.

17. Какая химическая формула соответствует формуле карбамата?

а) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$; б) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$; г) NH_2COOH .

18. Среди предложенных формул выберите формулу аммонийно-нитратного удобрения:

а) NaNO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 ; д) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$.

19. Среди предложенных формул выберите формулу карбамидоформальдегидного удобрения:

а) NaNO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; г) NH_4NO_3 ; д) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$.

20. Массовая доля азотной кислоты, используемой в производстве аммиачной селитры – 58 %. Во сколько ступеней будет производится последующее упаривание нитрата аммония?

а) в одну; б) в две; в) без упаривания; г) в три.

21. Массовая доля азотной кислоты, используемой в производстве аммиачной селитры – 50 %. Во сколько ступеней будет производится последующее упаривание нитрата аммония?

а) в одну; б) в две; в) без упаривания; г) в три.

22. Массовая доля азотной кислоты, используемой в производстве аммиачной селитры – 65 %. Во сколько ступеней будет производится последующее упаривание нитрата аммония?

а) в одну; б) в две; в) без упаривания; г) в три.

23. Какая реакция будет происходить при быстром нагревании аммиачной селитры до температуры $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в замкнутом пространстве?

а) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$;

в) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$; г) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$.

24. Каким веществом производят нейтрализацию плава аммиачной селитры?

а) азотной кислотой; б) нитратом магния; в) аммиаком; г) гидроксидом натрия.

25. Чем достигается уменьшение слеживаемости аммиачной селитры?

а) охлаждением гранул до температуры ниже +32; б) добавлением в плав нитрата магния; в) донейтрализацией плава; г) диспергированием плава.

26. В каких аппаратах происходит реакция $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$ в производстве мочевины с использованием стриппинг-процесса?

а) конденсаторе высокого давления; б) колонне синтеза; в) отдувочной колонне; г) ректификационной колонне; д) выпарном аппарате; е) грануляторе.

Обязательное домашнее задание по теме 11 «Производство азотных удобрений»

Составить материальный баланс синтеза мочевины (получение плава) который осуществляется в колонне синтеза при давлении 20,2 МПа (200 атм) и 200 °С.

Источником двуокси углерода служит газ, содержащий 96 % CO_2 и 4 % инертных газов (при составлении расчетов принимают, что инертные газы – это 100 % азот).

Избыток аммиака составляет а % от стехиометрического количества; степень превращения карбамата аммония в мочевины в % , потери мочевины при дистилляции и упаривании – с %. $M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = 60$ г/моль, $M_{\text{NH}_3} = 17$ г/моль, $M_{\text{CO}_2} = 44$ г/моль.

Расчет составить на 1000 кг мочевины в виде готового продукта (сухого)

№ варианта	а, %	б, %	с, %
1	126,00	71,0	7,0
2	127,00	72,0	7,5
3	128,00	73,0	8,0
4	129,00	74,0	8,5
5	130,00	75,0	9,0
6	129,50	74,5	7,5
7	129,00	73,5	8,0
8	128,50	72,5	8,5
9	128,00	72,0	9,0
10	127,50	71,5	9,5

11	127,00	71,0	10,0
12	126,50	70,5	9,5
13	126,00	70,0	9,0
14	125,00	69,5	8,5
15	124,00	70,0	8,0
16	123,00	69,0	7,5
17	122,00	68,0	7,0
18	121,00	67,0	6,5
19	120,00	65,0	6,0
20	125,00	72,0	9,0
21	130,00	73,0	7,0
22	128,00	74,0	6,0
23	127,00	72,0	5,0
24	126,00	75,0	7,0
25	125,50	72,5	8,0

Тема 12

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Вопросы

- 12.1. Общая характеристика фосфорных удобрений.
- 12.2. Производство фосфорной кислоты экстракционным методом.
- 12.3. Производство двойного суперфосфата.

12.1. Общая характеристика фосфорных удобрений

Простые фосфорные удобрения – это кальциевые соли фосфорной (ортофосфорной) кислоты различного состава. В отличие от калийных и азотных удобрений фосфорные удобрения обладают различной растворимостью, которая зависит от природы соли. По растворимости фосфорные удобрения подразделяются на: водорастворимые (группа I), растворимые в органических кислотах, или усвояемые (группа II), нерастворимые, или растворимые только в сильных минеральных кислотах (группа III).

По содержанию питательного элемента фосфорные удобрения делятся на концентрированные (более 30 % P_2O_5) и неконцентрированные (менее 30 % P_2O_5). В табл. 12.1 приведены характеристики и удельный вес в общем балансе производства основных фосфорных удобрений.

Таблица 12.1 – Ассортимент и характеристики фосфорных удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание усвояемого P ₂ O ₅ , %	Группа	Удельный вес по годам, %	
				1970	1985
Фосфоритная мука	3Ca(PO ₄) ₂ · CaF ₂	19–30	III	30,8	8,2
Суперфосфат:	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O				
простой		19–21	I	45,1	6,6
двойной		42–50	I	15,0	11,5
Металлург. шлаки	4CaO · P ₂ O ₅ · SiO ₅	8–16	III	1,1	0,3
Преципитат	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	46–48	II	-	-

Из данных табл. 12.1 следует, что ассортимент фосфорных удобрений существенно меняется. Резко снижается производство низкоконцентрированных удобрений (фосфоритная мука, шлаки, простой суперфосфат), после некоторого роста наметилась тенденция снижения производства двойного суперфосфата. Это можно объяснить существенным увеличением объема производства комплексных (многосторонних) удобрений, содержащих фосфор.

Сырьем для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты и элементарного фосфора служат природные фосфатные руды: апатиты и фосфориты. Основным фосфорсодержащим компонентом в них являются двойные соли трикальцийфосфата состава 3Ca₃(PO₄)₂ · CaX₂, где X = F, OH, Cl. В соответствии с этим различают фторапатиты (X = F) и гидроксилapatиты (X = OH).

Апатиты представляют собой породы вулканического происхождения, имеют крупнозернистую структуру и, помимо фтор(гидроксил)apatита, содержат нефосфатные минералы, основным из которых является нефелин состава Na₂O(K₂O) · Al₂O₃ · 2SiO₂. Поэтому для производства фосфорных удобрений используется продукт предварительного обогащения апатитовых руд – апатитовый концентрат, содержащий до 40 % P₂O₅, выход которого составляет около 20 % от массы апатитово-нефелиновой руды.

Фосфориты – руды осадочного происхождения, высокодисперсны и содержат фосфор в виде фторапатита и апатитоподобных минералов переменного состава. Содержание фосфора в фосфоритах колеблется от 16 до 30 % P₂O₅.

Методы переработки фосфатного сырья существенно зависят от состава руды и могут быть механическими и химическими. Механической обработкой (измельчением) получают простейшие фосфорные удобрения – фосфоритную муку и металлургические шлаки. Задачей химической переработки природных фосфатов в фосфорные удобрения является превращение нерастворимого трикальцийфосфата (ТКФ) в такие соединения фосфора, которые легко усваиваются растениями и являются высококонцентрированными, то есть содержат возможно больше P_2O_5 в усвояемой форме при минимальном количестве балласта и вредных примесей.

Химическая переработка природных фосфатов может быть осуществлена тремя методами: химическим разложением, восстановлением углеродом и термической обработкой. Наиболее распространенный метод переработки фосфатного сырья – его разложение серной, фосфорной или азотной кислотами, используемое в промышленных масштабах для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты, фосфора и комплексных удобрений на основе соединений фосфора (рис.12.1).

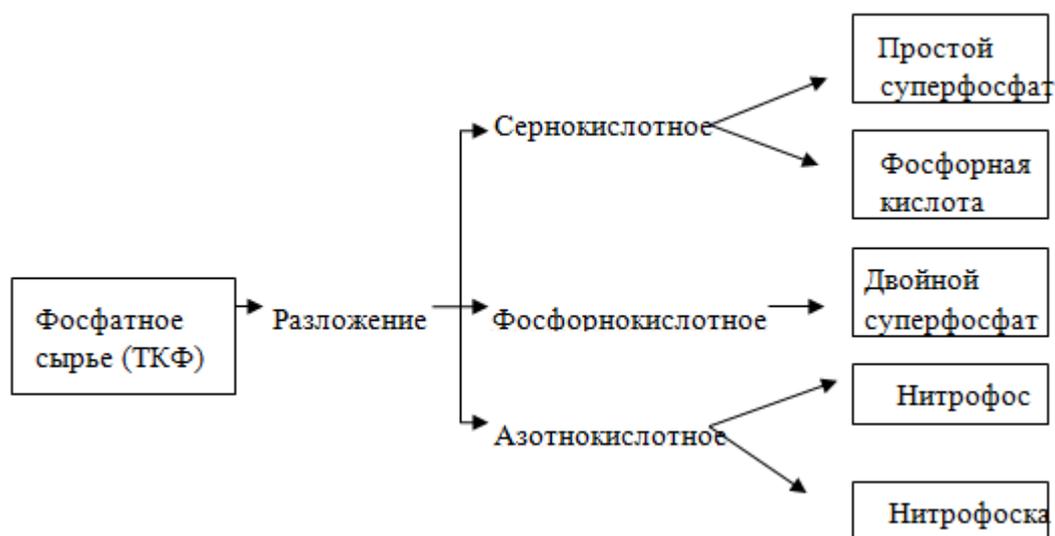


Рисунок 12.1– Схема кислотной переработки фосфатного сырья

В результате кислотной обработки нейтральный ТКФ последовательно превращается в гидрофосфат и дигидрофосфат кальция, что сопровождается переходом соли из III группы растворимости во II и в I и повышением содержания в ней P_2O_5 (табл. 12.2)

Таблица 12.2 – Свойства фосфатов кальция

Свойства	Дигидро-фосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Гидро-фосфат кальция CaHPO_4	Трикальций- фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Группа растворимости	I	II	III
pH растворителя	$\text{pH} \geq 7$	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} \ll 7$
Содержание P_2O_5 , %	60,7	52,2	45,8

Ниже из простых фосфорных удобрений рассматривается производство двойного суперфосфата, который сохранил свое значение, несмотря на интенсивное внедрение в сельское хозяйство комплексных минеральных удобрений.

Двойной суперфосфат получают фосфорнокислотным разложением природных фосфатов. Так как для производства фосфорной кислоты используется то же фосфорное сырье, то производство двойного суперфосфата складывается из двух последовательных стадий:

– производства фосфорной кислоты (стадия I), используемой как реагент во II стадии;

– фосфорнокислотного разложения фосфатов с получением двойного суперфосфата (стадия II), что представлено на рис. 12.2.

Фосфорную кислоту производили ранее исключительно кислотным разложением фосфатов, поэтому производство двойного суперфосфата можно рассматривать как процесс двойного воздействия кислот на фосфат, откуда и получил свое название «двойной».

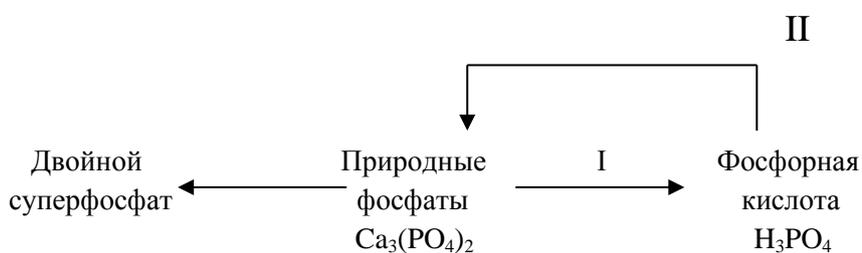


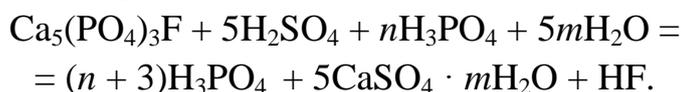
Рисунок 12.2 – Общая схема получения двойного суперфосфата

12.2. Производство фосфорной кислоты экстракционным методом

В технологии под фосфорной кислотой подразумевают ортофосфорную кислоту H_3PO_4 ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с содержанием в ней 72,4 % P_2O_5 . Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 42,4 °С, гигроскопичные и расплывающиеся на воздухе. В переохлажденном состоянии – это густая маслянистая жидкость плотностью 1,88 т/м³. Смешивается с водой во всех отношениях. При нагревании подвергается дегидратации с образованием полифосфорных кислот различного состава ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), где $n < 3$; пиррофосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), триполифосфорной $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и т. д. Техническая полифосфорная кислота, содержащая 70–80 % P_2O_5 и известная под названием суперфосфатной кислоты, имеет плотность 1,8–2,0 т/м³ и температуру затвердевания 3–8 °С. Высокое содержание P_2O_5 и способность образовывать растворимые комплексные соединения позволяет использовать суперфосфорную кислоту для получения высококонцентрированных жидких и твердых фосфорных удобрений.

Физико-химические основы процесса. Экстракционный метод производства фосфорной кислоты основан на реакции разложения природных фосфатов серной кислотой. Процесс состоит из двух стадий: разложения фосфатов и фильтрования образовавшейся фосфорной кислоты и промывки сульфата кальция водой.

Сернокислотное разложение фосфата кальция представляет собой гетерогенный необратимый процесс, протекающий в системе «твердое тело – жидкость» и описываемый уравнением



Для удобства записи и упрощения расчетов формула двойной соли фторапатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ записывается в виде $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Часть образовавшейся фосфорной кислоты возвращается в процесс. Фактически фосфат разлагается смесью серной и фосфорной кислот. В зависимости от концентрации фосфорной кислоты в системе и температуры образующийся сульфат кальция может осаждаться в виде ангидрита ($m = 0$), полугидрата ($m = 0,5$) и дигидрата ($m = 2$). В соответствии с этим различают три варианта экстракционного метода производства фосфорной кислоты: *ангидритный, полугидратный и дигидратный.*

В табл. 12.3 приведены условия разложения фторапатита для каждого из вариантов данного процесса.

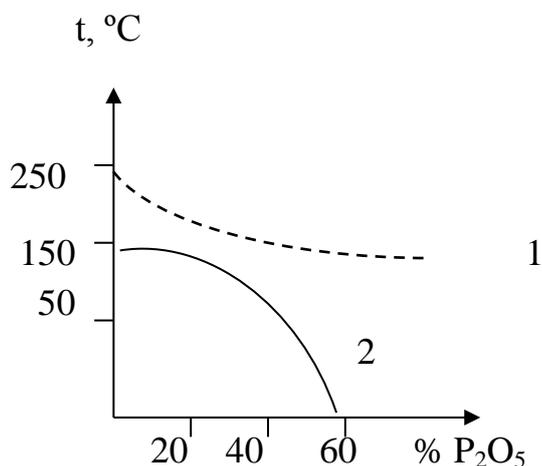


Рисунок 12.3 - Влияние температуры и концентрации кислоты на форму кристаллизации сульфата кальция

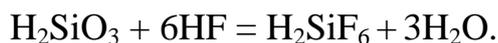
Температурный режим зависит от варианта экстракционного процесса. В дигидратном методе гидратированный сульфат кальция осаждается в форме дигидрата при 70 – 80°C и концентрации кислоты в реакционной смеси 20–32 % P₂O₅, в полугидратном методе – в форме полугидрата при 90–100 °C и концентрации кислоты 35–42 %. На рисунке 6.4 показана зависимость формы кристаллизации сульфата кальция от температуры и концентрации фосфорной кислоты (P₂O₅).

В области ниже кривой 2 сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата, выше кривой 1 – в виде ангидрита, в области между кривыми 1 и 2 – в виде полугидрата.

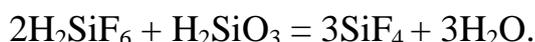
Таблица 12.3 – Условия разложения фторапатита

Тип процесса	Температура °C	Концентрация P ₂ O ₅ в жидкой фазе, %	Теплота реакции, кДж/моль
Дигидратный	70–80	25–32	384,4
Полугидратный	95–100	38–48	371,0

Выделяющийся при кислотном разложении фторапатита фтористый водород частично поступает в атмосферу, а частично вступает в реакцию с кремниевой кислотой, образующейся при разложении примесей, содержащихся в фосфатном сырье:



Образовавшаяся кремнефтористоводородная кислота частично разлагается и в газовую фазу выделяется тетрафторсилан:



Одновременно протекает реакция взаимодействия тетрафторсилана с фтористым водородом с образованием кремнефтористоводородной кислоты:



Выделение фтористых соединений в газовую фазу возрастает с повышением

температуры.

Скорость кислотного разложения фторапатита возрастает с повышением температуры, степени измельчения сырья и интенсивности перемешивания реагентов.

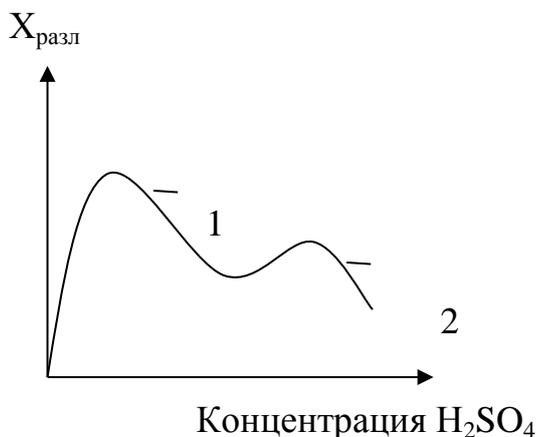


Рисунок 12.4 – Зависимость степени разложения фосфата от концентрации кислоты

Существенное влияние на скорость процесса кислотного разложения фосфатов оказывает концентрация серной кислоты. От нее зависит не только скорость химической реакции, но и структура кристаллического сульфата кальция, осаждающегося на поверхности частиц фосфата и скорость диффузии кислоты к твердой фазе.

При низкой концентрации кислоты образуются крупные кристаллы, не препятствующие диффузии. При высокой концентрации кислоты в результате пресыщения жидкой фазы сульфатом кальция выпадают мелкие кристаллы, препятствующие диффузии кислоты и замедляющие скорость процесса. Поэтому зависимость скорости и степени разложения от начальной концентрации серной кислоты имеет сложный характер (рис. 12.4).

Скорость и степень разложения фосфата кислотной низкой концентрации (максимум 1) достаточно высоки. Однако большое количество воды, вводимой с кислотой, затрудняет кристаллизацию продукта. Максимум 2, также отвечающий высокой скорости разложения, достигается при концентрации кислоты в реакционной системе 5–10 %, что соответствует концентрации исходной кислоты около 60 % при соотношении жидкой и твердой фаз 3:1, которое обеспечивает необходимую подвижность пульпы.

Высокая степень разложения фосфатов, равная 0,99 дол. ед., достигается всего за 1–1,5 часа. Практически процесс экстракции продолжается 4–8 часов. Это необходимо для образования крупных кристаллов сульфата кальция, которые легко фильтруются и промываются для извлечения фосфорной кислоты небольшим количеством воды. Образованию крупных кристаллов способствуют также перемешивание системы, незначительный избыток серной кислоты, снижающий степень пресыщения раствора и постоянство температуры процесса.

Принципиальная и технологическая схемы производства.
Принципиальные схемы производства экстракционной фосфорной кислоты

дигидратным и полугидратным методами идентичны. Однако полугидратный метод позволяет получать более концентрированную кислоту (см. табл. 12.3), снизить потери сырья и обеспечить более высокую интенсивность и производительность аппаратуры. Принципиальная схема производства экстракционной фосфорной кислоты одностадийным полугидратным методом приведена на рис. 12.5. На рис.12.6 представлена технологическая схема того же процесса.

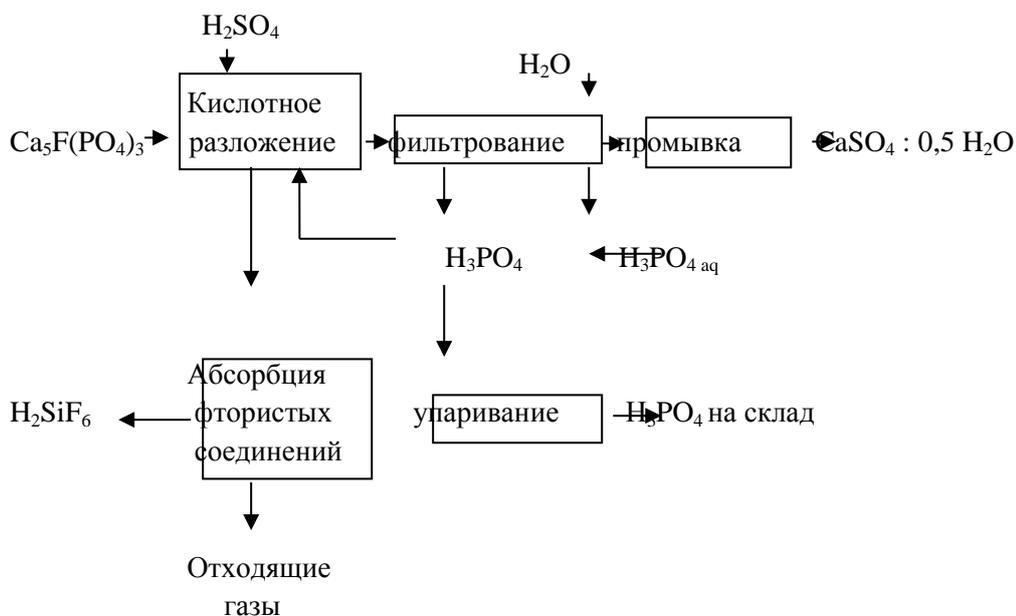


Рисунок 12.5 – Принципиальная схема производства экстракционной фосфорной кислоты

Смесь серной кислоты и оборотного раствора фосфорной кислоты из сборника 2 и фосфат из бункера 1 подается в многосекционный экстрактор 3. По мере движения пульпы в экстракторе образуется фосфорная кислота и завершается процесс кристаллизации сульфата кальция. Из последней секции экстрактора пульпа поступает на трехсекционный вакуум-фильтр 4. Основной фильтрат Ф-1 из первой секции фильтра отводится как продукционная фосфорная кислота, причем часть ее добавляется к оборотному раствору, направляемому в сборник кислоты 2. Осадок сульфата кальция на фильтре промывается противотоком горячей водой, при этом промывной раствор Ф-3 используется для первой промывки во второй секции фильтра. Фильтрат первой промывки Ф-2 направляется в виде оборотного раствора в сборник 2. Образовавшаяся фосфорная кислота (Ф-1) подогревается в подогревателе 5 паром и поступает в концентратор 6, где упаривается до заданной концентрации за счет прямого контакта с топочными газами и направляется на склад. Выделяющиеся из концентратора газы проходят промывной скруббер 7, в котором улавливаются

соединения фтора и выбрасываются в атмосферу. Газы, выделяющиеся из экстрактора и содержащие фтористый водород и тетрафторсилан, поступают на абсорбцию в абсорбер, орошаемый водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой.

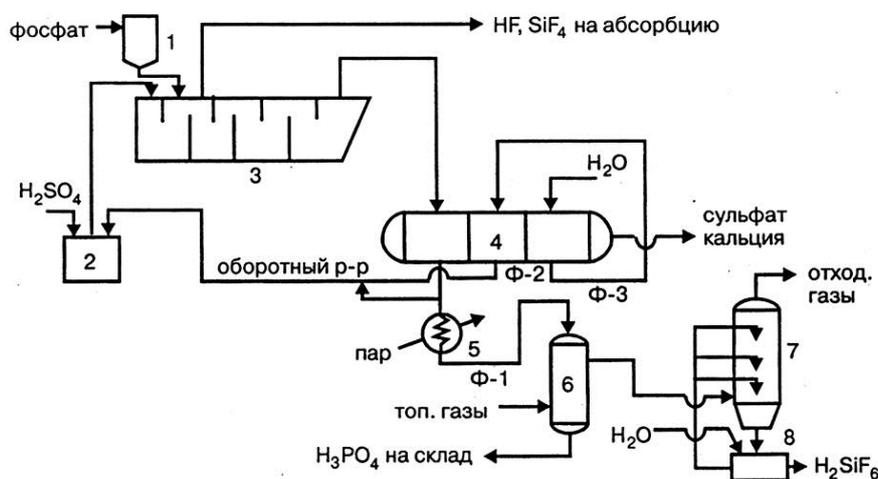


Рисунок 12.6 – Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом:

1 – бункер фосфата; 2 – сборник серной кислоты; 3 – экстрактор; 4 – вакуум-фильтр; 5 – подогреватель фосфорной кислоты; 6 – концентратор; 7 – промывной скруббер; 8 – сборник промывной жидкости

Основные аппараты в производстве экстракционной кислоты – *экстрактор и вакуум-фильтр*. Экстрактор – это железобетонный аппарат прямоугольного сечения, разделенный на 10 секций с мешалками, в котором пульпа последовательно перетекает из одной секции в другую. В другом варианте экстрактор составляет два сблокированных стальных экстрактора 730 м³, производительность его равна 340 т/сутки P₂O₅ при интенсивности около 25 кг/м³·ч.

12.3. Производство двойного суперфосфата

Двойной суперфосфат – концентрированное безбалластное простое фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он представляет собой твердый гигроскопичный продукт серого цвета и выпускается в гранулированном виде. В отличие от простого суперфосфата не содержит балласта – сульфата кальция (CaSO₄) и поэтому, обладая той же агрохимической активностью, имеет большую концентрацию фосфорсодержащего компонента. Двойной суперфосфат содержит 45–51 % общего P₂O₅, в том числе 42–49 % в усвояемой форме в виде водорастворимых

соединений $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и цитратно-растворимых соединений (CaHPO_4 , Mg HPO_4 , фосфаты железа).

Физико-химические основы процесса. Разложение природных фосфатов фосфорной кислотой – гетерогенный необратимый процесс, протекающий по уравнению



В данной процессе фосфорная кислота является не только реагентом кислотного разложения, но и носителем фосфора, что обеспечивает получение продукта с высоким содержанием усвояемого P_2O_5 .

Процесс взаимодействия фосфорной кислоты с трикальцийфосфатом протекает в две стадии. На первой стадии компоненты реагируют в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит фосфорную кислоту, монокальцийфосфат и другие растворимые продукты реакции. Эта стадия, идущая сначала с высокой скоростью, замедляется по мере нейтрализации кислоты и заканчивается при насыщении жидкой фазы фосфатами кальция. Продолжительность данной стадии зависит от организации технологического процесса и типа аппаратуры и колеблется от секунд до нескольких часов.

На второй стадии происходит кристаллизация монокальцийфосфата (дигидрофосфата кальция), приводящая к изменению состава жидкой и твердой фаз реакционной смеси. Выделение кристаллов, отлагающихся на частицах фосфата, затрудняет доступ к ним ионов H^+ , процесс разложения фосфата резко замедляется и, когда жидкая фаза насыщается дигидрофосфатом и моногидрофосфатом кальция, процесс прекращается.

Скорость растворения фосфатов в растворах фосфорной кислоты, не насыщенных продуктами реакции, лимитируется скоростью диффузии ионов кальция Ca^{2+} от частиц фосфата в жидкую фазу. Поэтому высокая степень разложения фосфата на первой стадии может быть достигнута лишь при определенной концентрации фосфорной кислоты, равной 30–40 % P_2O_5 . На второй стадии, которая является определяющей для процесса разложения фосфата в целом, наибольшая скорость разложения достигается в растворах, содержащих около 45 % P_2O_5 . С учетом этих требований выбирается технологический режим производства суперфосфата.

Так, например, в бескамерном методе сырье обрабатывается при 50–100 °С фосфорной кислотой концентрацией 28–40 % P_2O_5 , что отвечает оптимальным условиям первой стадии. Так как при этой концентрации кислоты вторая стадия процесса практически не идет, то процесс завершают при сушке реакционной массы, когда вследствие испарения воды повышается ее активность.

Технологическая схема производства. В производстве двойного суперфосфата используются три метода, различающиеся аппаратным оформлением, концентрацией использованной фосфорной кислоты и температурным режимом процесса.

1. *Камерный метод* с использованием суперфосфатных камер непрерывного действия и выдерживанием продукта для созревания на складе. Для разложения фосфатов используют термическую или экстракционную кислоту концентрацией 50–58 % P_2O_5 при избытке 110 % от стехиометрического количества. Степень разложения фосфата 0,75–0,80 д.ед.

2. *Камерно-поточный метод* с использованием аналогичных камер, но без операции складского созревания. Для разложения фосфатов используется экстракционная кислота концентрацией 47–49 %, взятая в стехиометрическом отношении. Степень разложения не выше 0,7 дол.ед.

3. *Поточный (бескамерный) метод* с использованием неупаренной кислоты концентрацией 30 % P_2O_5 при степени разложения фосфата до 0,55 дол.ед. В отличие от предыдущих методов здесь разложение сырья осуществляют в две ступени. Первую стадию процесса проводят в реакторах до степени разложения 0,5 дол. ед. Дальнейшее разложение протекает при высокой температуре в сушилках различного типа: распылительных (РС), барабанных грануляторах-сушилках (БГС), распылительных сушилках-грануляторах кипящего слоя (РКСГ). Наиболее распространены схемы с использованием аппаратов БГС, конструкция которых непрерывно совершенствуется. На рис. 12.7 представлена технологическая схема производства двойного суперфосфата поточным методом с аппаратом БГС производительностью 180 тыс. тонн в год.

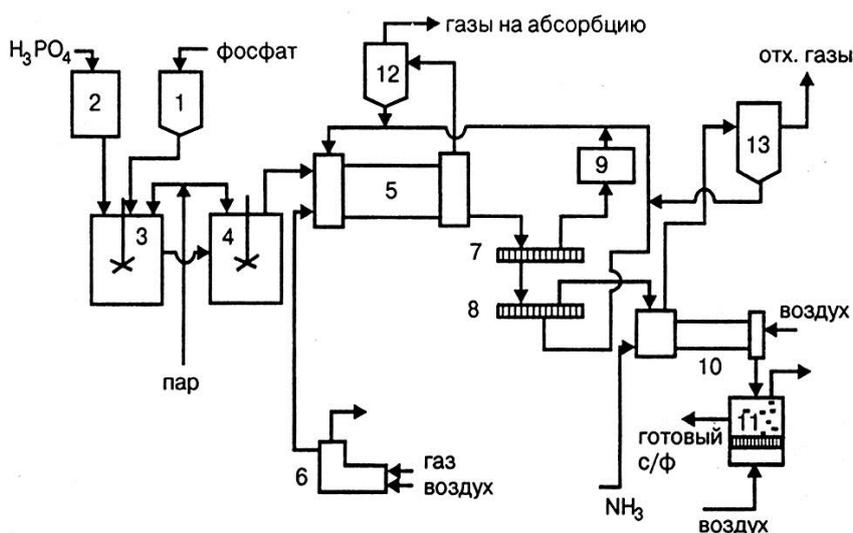


Рисунок 12.7 – Технологическая схема производства двойного суперфосфата поточным методом:

1 – бункер фосфата; 2 – сборник фосфорной кислоты; 3 – реактор I ступени; 4 – реактор II ступени; 5 – аппарат БГС; 6 – топка; 7, 8 – грохоты; 9 – дробилка; 10 – барабан-аммонизатор; 11 – холодильник «КС»; 12, 13 – циклоны

Измельченный фосфат из бункера 1 и фосфорная кислота из сборника 2 подаются в реактор I ступени 3. Из него реакционная пульпа перетекает в реактор II ступени 4. В оба реактора подается острый пар, обеспечивающий температуру реакционной массы 90–100 °С. Из реактора II ступени пульпа поступает в аппарат БГС 5, где происходят завершающая стадия разложения фосфорита, сушка и грануляция пульпы. В аппарат БГС подается также ретур – тонко измельченный двойной суперфосфат после отделения товарного продукта. Отношение масс ретура и готового суперфосфата равно 3:1. Пульпа, поступающая в аппарат БГС, разбрызгивается форсунками и наслаивается на частицы ретура, образуя гранулы, которые высушиваются при 700 °С топочными газами, поступающими в аппарат из топки 6. Сухой продукт направляется на грохоты 7 и 8, где разделяется на три фракции. Крупная фракция после измельчения в дробилке 9 смешивается с мелкой фракцией, прошедшей через грохот 8, и пылью из циклонов 12 и 13 и в виде ретура возвращают в аппарат БГС. Товарная фракция суперфосфата, прошедшая через грохот 7, с размерами гранул 1–4 мм направляется в барабан-аммонизатор 10, где остаточная фосфорная кислота нейтрализуется аммиаком. Из аммонизатора она попадает в холодильник кипящего слоя 11 и затем на склад. Выделяющиеся из аппарата БГС фторсодержащие газы очищаются от пыли в циклоне 12 и направляются на абсорбцию водой, после чего выбрасываются в атмосферу.

Основным аппаратом в поточной схеме является *барабанная гранулятор-сушилка*, представляющая барабан диаметром 4,5 м и длиной до 35 м, установленный под углом 3° и вращающийся с частотой 4 об/м. Барабан содержит внутри лопастную насадку переменной конфигурации, с помощью которой при вращении барабана создается завеса частиц суперфосфата, ссыпавшегося с полок. Теплоноситель (топочные газы) и поток суспензии суперфосфата подаются по оси аппарата, что уменьшает нагрев его стенок и позволяет применять топочные газы, нагретые до 950 °С. Производительность аппарата БГС составляет 40 т/час.

Расходные коэффициенты на 1 т усвояемого P_2O_5 составляют:

- фосфорит – 0,28–0,29 т;
- экстракционная фосфорная кислота – 0,80–0,83 т.

Себестоимость продукта в поточном и камерном методах практически одинакова. При этом себестоимость P_2O_5 в них на 20 % выше, чем в производстве простого суперфосфата. Однако это компенсируется экономией при транспортировке, хранении и внесении в почву более концентрированного

удобрения, каким является двойной суперфосфат.

Пример решения задачи

Составить материальный баланс фильтрации экстракционной пульпы, полученной из серной кислоты с массовой долей ω % и апатитового концентрата, содержащего g % P_2O_5 , e % CaO , f % фтора.

Концентрация производной фосфорной кислоты a % P_2O_5 , коэффициент разложения апатита – b % содержания жидкой фазы в отбросном промытом фосфогипсе – c %, отношение ж/т в пульпе – 3:1.

Степень выделения фтора в газовую фазу – d % от содержания его в сырье. В процессе экстракции испаряется 262 кг H_2O на 1 т апатита. Фильтрация осуществляется на карусельном вакуум – фильтре с 4 зонами фильтрации (одна основная и три промывные). Влажность отмытого гипса по зонам:

- после первой $a_1 = 52$ %;
- после второй $a_2 = 50$ %;
- после третьей $a_3 = 45$ %.

Расчет составляем на 1000 кг апатитового концентрата по основным стадиям процесса.

Исходные данные

$a = 32$ %, $b = 98$ %, $c = 40$ %, $d = 20$ %, $\omega = 93$ %, $g = 39,4$ %, $e = 52$ %, $f = 3$ %.

Решение

Основная фильтрация

Приход

Масса поступающей на фильтрацию пульпы

$$G_{\text{п}} = 100 \cdot G_{\text{ч}} (\text{Ж}+\text{Т}) = 1,6 \cdot 100(3+1) = 6400 \text{ кг},$$

где $G_{\text{ч}}$ – гипсовое число; $G_{\text{ч}} = 1,6$.

Расход

Выход производной фосфорной кислоты

$$G_{\text{прод}} = \frac{1000 \cdot g \cdot b \cdot M_{H_3PO_4}}{a \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 0,394 \cdot 98 \cdot 98}{32 \cdot 100} = 1182,5 \text{ кг},$$

где $M_{H_3PO_4}$ – молярная масса фосфорной кислоты 98 кг/моль.

Масса фосфогипса после первой фильтрации

$$G_{\text{ф.з.(1)}} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - a_1} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - 52} = 3333,3 \text{ кг.}$$

В том числе, кг:

$$\text{гипс} - G_{\text{ч}} \cdot 1000 = 1,6 \cdot 1000 = 1600,$$

$$\text{жидкая фаза} - 3333,3 - 1600 = 1733,3.$$

Масса оборотной кислоты

$$G_{\text{об.к.}} = G_{\text{ч}} \cdot 1000 \cdot \text{Ж} - (G_{\text{прод}} + 1733,3) = 1600 \cdot 3 - (1182,5 + 1733,3) = 1884,2 \text{ кг.}$$

Материальный баланс основной фильтрации

Приход	Масса, кг	Расход	Масса, кг
Пульпа	6400	Производственная фосфорная кислота	1182,5
		Оборотная кислота	1884,2
		Фосфогипс	3333,3
Всего	6400		6400

Первая промывка

Приход

Масса фосфогипса, поступающая с основной фильтрации, – 3333,3 кг.

Масса первого фильтрата

$$G_{\text{ф1}} = G_{\text{прод}} + G_{\text{об.к.}} = 1182,5 + 1884,2 = 3066,7 \text{ кг.}$$

Масса раствора разбавления

$$G_{\text{pp}} = G_n - \left(1000 + \frac{1,75 \cdot e \cdot 1000}{\omega} - \frac{1000 \cdot f \cdot d \cdot M_{\text{SiF}_4}}{n \cdot A_f} + 262 \right) = 6400 - 98,5 + 270,2 = 4691,7,$$

где M_{SiF_4} – молярная масса SiF_4 , кг/моль,

n – число атомов фтора в молекуле SiF_4 ,

A_f – атомная масса фтора, кг/моль.

Масса второго фильтрата, направляемого в экстрактор,

$$G_{\phi 2} = G_{p.p.} - G_{об.к} = 4691,7 - 1884,2 = 2807,5 \text{ кг.}$$

Масса третьего фильтрата, используемого для первой промывки фосфогипса,

$$G_{\phi_3} = G_{\phi_2} + \frac{G_2 \cdot 1000 \cdot 100}{100 - a_2} - (G_n - G_{\phi}) = 2807,5 + \frac{1,6 \cdot 1000 \cdot 100}{100 - 50} - (6400 - 3066,7) = 2807,5 + 3200 - 6400 + 3066,7 = 2674,2 \text{ кг.}$$

Расход

Масса второго фильтрата $G_{\phi 2}$ составляет 2807,5 кг.

Фосфогипса после первой промывки при влажности $a_2 = 50 \%$ получается

$$G_{\phi.z.(2)} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - a_2} = 3200 \text{ кг.}$$

Материальный баланс первой промывки

Приход	Масса, кг	Расход	Масса, кг
Фосфогипс	3333,3	Второй фильтрат	2807,5
Третий фильтрат	2674,2	Фосфогипс	3200
Всего	6007,5		6007,5

Вторая промывка

Приход

Масса поступающего на промывку фосфогипса с влажностью $a_2 = 50 \%$, составляет 3200 кг:

$$G_{\phi 4} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - a_3} + G_{\phi 3} - \frac{1600 \cdot 100}{100 - a_2} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - 45} + 2674,2 - \frac{1600 \cdot 100}{100 - 50} = 2383,3 \text{ кг.}$$

Масса четвертого фильтрата, используемого для второй промывки фосфогипса.

Расход

Масса третьего фильтрата, полученного после второй промывки фосфогипса, составляет 2674,2 кг.

Масса фосфогипса после второй промывки:

$$\frac{1600 \cdot 100}{100 - 45} = 2909,1 \text{ кг.}$$

Материальный баланс второй промывки

Приход	Масса, кг	Расход	Масса, кг
Фосфогипс	3200	Третий фильтрат	2674,2
Четвертый фильтрат	2383,3	Фосфогипс	2909,1
Всего	5583,3		5583,3

Третья промывка

Приход

Масса фосфогипса, поступающего на третью промывку, составляет 2909,1 кг.
Масса воды на 1000 кг апатита, направляемой на промывку фосфогипса

$$G_{H_2O} = G_{прод} + \frac{1600 \cdot 100}{100 - c} + 1600 + G_{газ} - 1000 - G_k =$$

$$= 1182,5 + \frac{1600 \cdot 100}{100 - 40} + 1600 + 270,2 - 1000 - 978,5 = 2140,9 \text{ кг.}$$

где $G_{газ} = 1000 \cdot f \cdot d \cdot M_{SiF_4} / n \cdot A_F = 270,2$ кг – количество выделившихся в газовую фазу фтористых соединений в расчете на SiF_4 (см. первую промывку),

$G_k = 1,75 \cdot e \cdot 1000 / 0,93 = 1,75 \cdot 0,52 \cdot 1000 / 0,93 = 978,5$ кг – расход 93 % серной кислоты на 1000 кг апатитового концентрата.

Расход

Масса отбросного фосфогипса

$$\frac{1600 \cdot 100}{100 - c} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - 40} = 2666,7 \text{ кг.}$$

Масса четвертого фильтрата составляет 2383,3 кг

Материальный баланс третьей промывки

Приход	Масса, кг	Расход	Масса, кг
Фосфогипс	2909,1	Четвертый фильтрат	2383,3
Вода на промывку фосфогипса	2140,9	Отбросный фосфогипс	2666,7
Всего	5050,0		5050,0

Вопросы для самопроверки

1. Что является сырьём в производстве фосфорной кислоты?
2. Какие руды служат сырьем в производстве фосфорных удобрений?
3. Основные стадии в производстве экстракционной фосфорной кислоты.
5. В каком аппарате происходит разложение фосфата в производстве экстракционной фосфорной кислоты?
6. Химическая формула двойного суперфосфата
7. Какую кислоту используют в производстве двойного суперфосфата?
8. Какое вещество является балластным в составе простого суперфосфата?
9. Как классифицируются фосфорные удобрения по содержанию питательного элемента?
10. Какие фосфорные удобрения относятся к неконцентрированным?
11. Какие удобрения получают сернокислотным разложением?
12. Какие удобрения получают фосфорнокислотным разложением?
13. Какие удобрения получают азотнокислотным разложением?
14. Какова химическая формула фосфогипса?
15. Какова концентрация P_2O_5 в жидкой фазе в дигидратном методе получения фосфорной кислоты?
16. Какова концентрация P_2O_5 в жидкой фазе в полугидратном методе получения фосфорной кислоты?
17. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата камерным способом?
18. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата камерно-поточным способом?
19. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата поточным способом?
20. В каком способе производства суперфосфата используется аппарат БГС?

Вопросы для тестового контроля к теме 12

- 1. Какие руды являются сырьём в производстве фосфорной кислоты?**
 - а) апатиты, фосфориты;
 - б) пирит, серный колчедан;
 - в) медный блеск;
 - г) цинковая обманка.
- 2. Продуктом сернокислотного разложения фосфатного сырья является:**
 - а) нитрофоска;
 - б) двойной суперфосфат;
 - в) простой суперфосфат;
 - г) нитрофос.
- 3. Основными стадиями в производстве экстракционной фосфорной кислоты являются:**
 - а) обжиг сырья, очистка обжигового газа, окисление, абсорбция;

- б) подогрев сырья, конверсия, охлаждение, выпаривание грануляция;
- в) кислотное разложение, фильтрование, промывка, упаривание;
- г) нейтрализация, донейтрализация, упаривание, кристаллизация, охлаждение, опудривание.

4. Продуктом фосфорнокислотного разложения фосфатного сырья является:

- а) нитрофоска; б) двойной суперфосфат; в) простой суперфосфат;
- г) нитрофос.

5. В каком аппарате происходит разложение фосфата в производстве экстракционной фосфорной кислоты?

- а) экстракторе; б) вакуум-фильтре; в) подогревателе; г) концентраторе;
- д) скруббере

6. При какой температуре происходит разложение фторапатита в дигидратном способе производства экстракционной фосфорной кислоты?

- а) 50–60 °С; б) 60–70 °С; в) 70–80 °С; г) 95–100 °С.

7. Какую кислоту используют в производстве двойного суперфосфата?

- а) серную; б) азотную; в) хлороводородную; г) фосфорную.

8. Какое вещество является балластным в составе простого суперфосфата?

- а) фосфогипс; б) апатит; в) дигидрофосфат кальция; г) гидрофосфат кальция.

9. Во фторапатитах основным фосфоросодержащим компонентом является:

- а) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; б) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- г) $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_5$.

10. В гидроксилapatитах основным фосфоросодержащим компонентом является:

- а) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; б) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- г) $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_5$.

11. В ангидритном методе получения экстракционной фосфорной кислоты сульфат кальция образуется в виде:

- а) CaS_2 ; б) CaSO_4 ; в) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

12. Какова химическая формула фосфогипса?

- а) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_5$; г) CaHPO_4 ;
- д) CaSO_4 .

13. В полугидратном методе получения экстракционной фосфорной кислоты сульфат кальция образуется в виде:

- а) CaS_2 ; б) CaSO_4 ; в) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

14. В дигидратном методе получения экстракционной фосфорной кислоты сульфат кальция образуется в виде:

- а) CaS_2 ; б) CaSO_4 ; в) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

15. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата камерным способом?

- а) 0,75–0,80 дол. ед.; б) не выше 0,7 дол. ед.; в) 0,47–0,49 дол. ед.; г) 0,55 дол. ед.

16. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата камерно-поточным способом?

- а) 0,75–0,80 дол. ед.; б) не выше 0,7 дол. ед.; в) 0,47–0,49 дол. ед.; г) 0,55 дол. ед.

17. Какова степень разложения фосфатов в производстве суперфосфата поточным способом?

- а) 0,75–0,80 дол. ед.; б) не выше 0,7 дол. ед.; в) 0,47–0,49 дол. ед.; г) 0,55 дол. ед.

18. В каком способе производства суперфосфата используется аппарат БГС?

- а) поточном; б) камерно-поточном; в) камерном; г) дигидратном.

19. Действующим веществом в фосфоритной муке является:

- а) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; г) CaHPO_4 ; д) CaSO_4 .

20. Действующим веществом в суперфосфате является:

- а) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; г) CaHPO_4 ; д) CaSO_4 .

21. Действующим веществом в преципитате является:

- а) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; г) CaHPO_4 ; д) CaSO_4 .

22. Продуктом азотнокислотного разложения фосфатного сырья является:

- а) нитрофоска; б) двойной суперфосфат; в) простой суперфосфат; г) фосфорная кислота.

23. К какой группе растворимости относится дигидрофосфат кальция?

- а) четвёртой; б) первой; в) второй; г) третьей.

24. К какой группе растворимости относится гидрофосфат кальция?

- а) четвёртой; б) первой; в) второй; г) третьей.

25. К какой группе растворимости относится фосфат кальция?

- а) четвёртой; б) первой; в) второй; г) третьей.

26. При какой температуре происходит разложение фторапатита в дигидратном методе в производстве экстракционной фосфорной кислоты?

- а) 50–60 °С; б) 60–70 °С; в) 70–80 °С; г) 95–100 °С.

27. Какова концентрация P_2O_5 в реакционной смеси в дигидратном способе получения экстракционной фосфорной кислоты?

- а) 20–32 %; б) 35–42 %; в) 15–20 %; г) 10–15 %.

28. Какова концентрация P_2O_5 в реакционной смеси в дигидратном способе получения экстракционной фосфорной кислоты?

- а) 20–32 %; б) 35–42 %; в) 15–20 %; г) 10–15 %.

29. Почему процесс разложения фосфатов при получении экстракционной фосфорной кислоты на практике продолжается 4–8 часов?

- а) для образования крупных кристаллов сульфата кальция;
- б) для большей степени разложения фосфатов;
- в) для уменьшения расхода серной кислоты;
- г) для уменьшения расхода фосфорной кислоты.

30. Какие факторы способствуют образованию крупных кристаллов фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты?

- а) абсорбция фтористых соединений;
- б) соотношение жидкой и твердой фаз 4:1;
- в) измельчение фосфорсодержащего сырья;
- г) перемешивание системы, незначительный избыток серной кислоты, постоянство температуры процесса

31. Образование крупных кристаллов фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты необходимо для:

- а) для легкой фильтрации и промывки кристаллов фосфогипса от фосфорной кислоты с использованием небольшого количества воды;
- б) для уменьшения расхода серной кислоты;
- в) для получения более концентрированной фосфорной кислоты;
- г) для экономии электроэнергии.

32. Как классифицируются фосфорные удобрения по содержанию питательного элемента?

- а) двойные; б) простые; в) концентрированные; г) неконцентрированные;
- г) полные и комплексные.

33. Выберите фосфорные удобрения, относящиеся к неконцентрированным:

- а) преципитат; б) двойной суперфосфат; в) металлургические шлаки;
- г) простой суперфосфат.

Обязательное домашнее задание по теме 12 «Производство фосфорных удобрений»

Составить материальный баланс фильтрации экстракционной пульпы, полученной из серной кислоты с массовой долей ω % и апатитового концентрата, содержащего g % P_2O_5 , e % CaO , f % фтора.

Концентрация продукционной фосфорной кислоты – a % P_2O_5 , коэффициент разложения апатита – b % содержания жидкой фазы в отбросном промытом фосфогипсе – c %, отношение ж/т в пульпе – 3:1.

Степень выделения фтора в газовую фазу d % от содержания его в сырье. В процессе экстракции испаряется 262 кг H_2O на 1 т апатита. Фильтрация

осуществляется на карусельном вакуум-филт্রে с 4 зонами фильтрации (одна основная и три промывные). Влажность отмытого гипса по зонам:

- после первой $a_1 = 52 \%$;
- после второй $a_2 = 50 \%$;
- после третьей $a_3 = 45 \%$.

Расчет составить на 1000 кг апатитового концентрата по основным стадиям процесса.

№ вар.	a %	b %	c %	d %	ω %	g %	e %	f %
1	30,0	96,0	40,0	20,0	90,0	37,0	50,0	3,0
2	30,2	96,2	41,0	20,2	90,2	37,1	50,1	3,2
3	30,4	96,4	42,0	20,4	90,4	37,2	50,2	3,4
4	30,6	96,6	43,0	20,6	90,6	37,3	50,3	3,6
5	30,8	96,8	44,0	20,8	90,8	37,4	50,4	3,8
6	31,0	97,0	45,0	21,0	91,0	37,5	50,5	4,0
7	31,2	97,2	40,0	21,2	91,2	37,6	50,6	4,2
8	31,4	97,4	41,0	21,4	91,4	37,7	50,7	4,4
9	31,6	97,6	42,0	21,6	91,6	37,8	50,8	4,6
10	31,8	97,8	43,0	21,8	91,8	37,9	50,9	4,8
11	32,0	98,0	44,0	22,0	92,0	38,0	51,0	5,0
12	32,2	98,2	45,0	22,2	92,2	38,1	51,2	5,2
13	32,4	98,4	40,0	22,4	92,4	38,2	51,4	5,4
14	32,6	98,6	41,0	22,6	92,6	38,3	51,6	5,6
15	32,8	98,8	42,0	20,0	92,8	38,4	51,8	3,0
16	33,0	99,0	43,0	20,2	93,0	38,5	52,0	3,2
17	30,0	96,2	44,0	20,4	93,2	38,6	50,2	3,4
18	30,2	96,4	45,0	20,6	94,2	38,7	50,4	3,6
19	30,4	96,6	40,0	20,8	94,4	38,8	50,6	4,0
20	30,6	96,8	41,0	21,0	94,6	39,0	50,8	3,2
21	30,8	97,0	42,0	21,2	94,8	38,2	50,6	3,4
22	31,0	97,2	43,0	21,4	95,0	38,4	50,4	3,6
23	31,2	97,4	44,0	21,6	90,0	38,6	50,2	3,8
24	31,4	97,6	45,0	21,8	90,2	38,8	50,0	4,0
25	31,6	97,8	40,0	22,0	90,4	39,0	49,8	3,0

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Вопросы

- 13.1. Виды и происхождение твердых топлив.
- 13.2. Каменные угли.
 - 13.2.1. Строение и свойства каменных углей.
 - 13.2.2. Классификация каменных углей.
 - 13.2.3. Ископаемые угли как химическое сырье.
- 13.3. Коксование каменного угля.
 - 13.3.1. Общая схема коксохимического производства.
 - 13.3.2. Сырье коксохимического производства.
 - 13.3.3. Физико-химические основы процесса коксования.
 - 13.3.4. Технологический процесс коксования.
- 13.4. Улавливание и разделение летучих продуктов коксования.
 - 13.4.1. Состав и выход летучих продуктов.
 - 13.4.2. Основные процессы и принципиальная схема разделения ПКГ.
- 13.5. Гидрирование твердого топлива.
- 13.6. Совершенствование процессов переработки твердого топлива.

13.1. Виды и происхождение твердых топлив

Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – *природные* – и топлива искусственные – *синтетические*. Природные топлива – торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы. Они называются также ископаемыми твердыми топливами. *Искусственные топлива* – каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогенетической переработкой различных видов природного топлива, а также брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.

Ископаемое твердое топливо – (твердое горючее ископаемое) – это естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. В земной коре твердые горючие ископаемые находятся в виде углеродистых осадочных пород, образующих месторождения или бассейны. Все ископаемые твердые топлива по материалу, из которого они образовались, делятся на сапропелиты и гуммолиты.

Сапропелиты возникли в результате восстановительного разложения

остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений. К сапропелитам относятся горючие битуминозные сланцы и некоторые другие ископаемые.

Гуммолиты возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений. Они подразделяются на:

- гуммиты, состоящие в основном из гумусовых веществ;
- линтобиолиты, образовавшиеся из стойких структурных элементов низших растений (споры, пыльца и т. п.).

Основные виды ископаемых твердых топлив (торф, бурые и каменные угли, антрацит) относятся к гуммитам.

Глубина превращения исходных биогенных материалов в результате углеобразования в твердые топлива характеризуется так называемой степенью их углефикации (метаморфизма), под которой подразумевается среднее содержание углерода в топливе (в мас. %, или дол.). По возрастанию степени углефикации твердые гуммитовые топлива образуют генетический ряд:

Торф → бурые угли → каменные угли → антрацит.

Степень углефикации их приведена в табл. 13.1.

Таблица 13.1 – Степень углефикации ископаемых твердых топлив

Топливо	Торф	Бурые угли	Каменные угли	Антрацит
Степень углефикации, мас. %	58–62	67–75	76–92	93–96

Твердые топлива составляют основную массу известных ископаемых топлив на планете. Их суммарные запасы на несколько порядков превосходят запасы жидкого (нефть) и газообразного топлива.

13.2. Каменные угли

13.2.1. Строение и свойства каменных углей

Каменные угли различной природы являются наиболее распространенным видом твердого ископаемого топлива. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре типа макроингредиентов, различающихся по блеску, внешнему виду и составу: блестящий (витрен), полублестящий (кларен), матовый (дюрен) и волнистый (фюзен). Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризует их структуру, химический и минералогический составы и обуславливает их

многообразии и различии свойств.

В состав органической части каменных углей входят битумы, гумминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений. Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями, и азотсодержащие гетероциклы, соединенные мостиковыми связями С–С, С–О–С, С–S–С и С–NH–С. Степень конденсированности фрагментов (n) зависит от степени углефикации каменного угля. Так, при степени углефикации 78 % $n = 2$, при степени 90 % $n = 4$, для антрацита $n = 12$. В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной и серосодержащих групп –SR– и –SH.

Важнейшими характеристиками каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования, являются зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ и механические свойства, а для углей, применяемых в качестве сырья для термохимической переработки, также спекаемость и коксуемость.

1. *Зольность.* Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в топливе. В состав золы входят оксиды алюминия, кремния, железа (III), кальция и магния. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30 % и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7–7,5 %.
2. *Влажность.* Общая влажность угля состоит из внешней, образующей капли или пленки на поверхности, и внутренней (пирогенетической), выделяемой в процессе коксования. Влага, являясь балластом, удорожает транспортировку угля, затрудняет подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования. Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7 %.
3. *Сернистость.* Сера в каменных углях находится в виде колчеданной, сульфатной и органической. Общее содержание серы в углях колеблется от 0,4 до 8 %. Так как в процессе коксования большая часть серы остается в коксе и может при выплавке чугуна переходить в металл, вызывая его красноломкость, уголь необходимо десульфировать обогащением.
4. *Выход летучих веществ.* Летучими веществами каменного угля называются парообразные и газообразные вещества, выделяющиеся из угля при

нагревании его без доступа воздуха при определенной фиксированной температуре. Выход летучих веществ зависит от условий образования, химического состава и степени углефикации угля, а также от температуры, скорости нагревания и выдержки при заданной температуре. С увеличением степени углефикации выход летучих веществ уменьшается. Так, для торфа он составляет около 70 %, для бурых углей – 65–45 %, каменных углей – 45–10 %, для антрацита – менее 10 %. Методика выхода летучих веществ стандартизирована. Он определяется нагреванием навески угля при 850 °С и выдерживании при этой температуре в течение семи минут.

5. *Коксуемость.* Это свойство углей рассматривается в п. 13.3.2.

13.2.2. Классификация каменных углей

В основе технологической классификации каменных углей лежат выход летучих веществ и толщина образующегося при нагревании пластического слоя. В табл. 13.2 приведена технологическая классификация углей одного из бассейнов, по которой они делятся на 7 марок (классов).

Таблица 13.2 – Технологическая классификация углей

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	–
Газовый	Г	35	6–15
Жирный	Ж	35–27	13–20
Коксовый	К	27–18	14–20
Отощенный спекающ.	ОС	22–14	6–13
Тощий	Т	17–19	–
Антрацит	А	9	–

13.2.3. Ископаемые угли как химическое сырье

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной (пирогенетической) переработке, то есть является химическим сырьем. Цель такой переработки – получение из угля ценных вторичных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Все методы переработки ископаемых углей основаны на гетерогенных, в

большинстве случаев некаталитических процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В данных условиях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогенетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование.

Пиролиз, или *сухая перегонка*, – это процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают *низкотемпературный пиролиз*, или *полукоксование*, и *высокотемпературный пиролиз*, или *коксование*. По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди всех процессов переработки твердого топлива.

Полукоксование проводят при 500–580 °С с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива транспортабельного и более ценного, чем исходное твердое топливо. Продукты полукоксования – горючий газ, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза, смола, служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров, и полукоксы, используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования. Сырьем для полукоксования служат низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы.

Процессы гидрирования и газификации ставят целью получение из твердого топлива соответственно жидких продуктов, используемых в качестве моторного топлива, и горючих газов. Внедрение этих методов переработки повышает значение твердых топлив и каменных углей, в частности в топливном балансе страны.

13.3. Коксование каменного угля

Коксование – разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

13.3.1. Общая схема коксохимического производства

Современное коксохимическое предприятие – это крупномасштабное комплексное производство, в котором утилизируются и перерабатываются все компоненты коксующего сырья. Существует два типа коксохимических предприятий:

- заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;
- коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов и размещаемые на одной площадке с ними.

Металлургический кокс составляет важнейший компонент сырья в доменном процессе и транспортировка его экономически невыгодна. Кроме того, коксохимические заводы часто кооперируют с производствами аммиака и азотной кислоты, основного органического синтеза, красителей, взрывчатых веществ и ракетных топлив, пластических масс, в которых в качестве сырья используются продукты коксохимии.

В соответствии с назначением все цехи коксохимического завода подразделяются на основные и вспомогательные. К основным производственным цехам относятся:

1) углеподготовительный цех, где осуществляется прием, хранение и подготовка углей к коксованию. Готовая продукция цеха – угольная шихта;

2) коксовый цех, в котором происходит основной процесс – переработка угольной шихты с получением целевого продукта кокса и летучих химических продуктов – прямого коксового газа (ПКГ) – коксование;

3) цех улавливания, в котором происходит охлаждение прямого коксового газа и выделение из него химических продуктов: сырого бензола (СБ), каменноугольной смолы (КУС) и соединений аммиака;

4) перерабатывающие цехи (коксовый, смолперегонный, ректификации и другие), в которых химические продукты, поступающие из цеха улавливания, подвергаются дальнейшей переработке. Готовой продукцией этих цехов являются индивидуальные ароматические углеводороды, нафталин, фталевый ангидрид, фенолы и пиридиновые основания, пек, пековые коки и другие.

К вспомогательным цехам относятся: железнодорожный, ремонтный, энергетический, хозяйственный, ОТК, ЦЗЛ и другие.

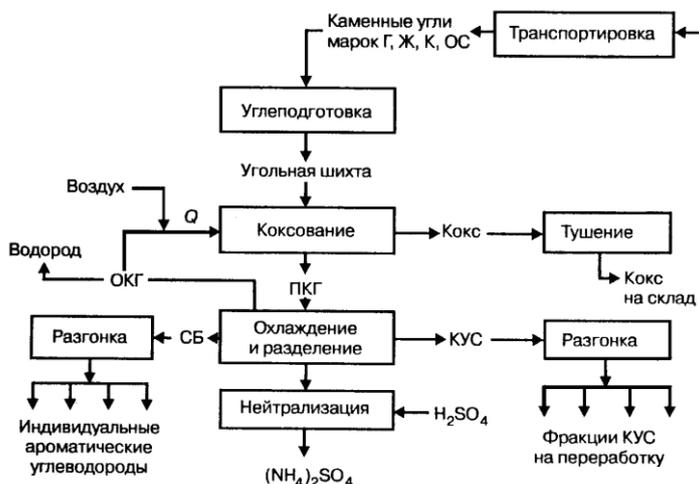


Рисунок 13.1 – Общая схема коксохимического производства

На рис. 13.1 представлена общая схема коксохимического производства.

13.3.2. Сырье коксохимического производства

Основной продукт коксохимического производства – искусственное твердое топливо – кокс, выход которого составляет до 75 % от массы коксуемого сырья. Кокс необходим в черной и цветной металлургии (металлургический кокс), литейном производстве и химической промышленности. Около 80 % производимого в стране кокса используется в доменном производстве, поэтому к металлургическому коксу предъявляются определенные требования по прочности, однородности гранулометрического состава, зольности, содержанию серы и др. Обеспечить данные требования можно только при использовании сырья с определенными свойствами. Важнейшим из этих свойств является *спекаемость* – способность угля при нагревании без доступа воздуха образовывать из разрозненных зерен твердый остаток в виде прочных кусков. Тким свойством обладают угли марок «Г», «Ж», «К» и «ОС». Однако из этих марок углей образовывать металлургический кокс способны только угли марки «коксовые».

Коксуемость углей зависит от их петрографического состава, степени углефикации, выхода летучих веществ, температурного интервала перехода в пластическое состояние, степени вязкости в данном состоянии, динамики газовыделения, а также технологии подготовки угольной шихты и режима коксования.

Ограниченные запасы коксуемых углей привели к необходимости использовать в качестве сырья коксохимического производства смеси углей различных марок, взятых в определенном соотношении. Состав подобной шихты должен обеспечивать образование кокса с заданными техническими характеристиками, необходимую полноту спекания при коксовании, надлежащий выход газа и химических продуктов коксования.

Состав шихты рассчитывается на основании свойств ее компонентов по результатам технического анализа и других испытаний их по правилу аддитивности:

$$P_{\text{ш}} = P_a \mu_a + P_b \mu_b + \dots + P_n \mu_n,$$

где $P_{\text{ш}}$ – рассчитываемый показатель качества шихты,

P_a, P_b, \dots, P_n – показатели качества компонентов шихты,

μ_a, μ_b, μ_n – массовые доли компонентов в шихте.

Технологический процесс составления угольной шихты (*углеподготовка*) осуществляется в специальном углеподготовительном цехе и включает следующие операции:

- прием и разгрузку углей;
- складирование, усреднение состава и хранение углей;
- обогащение углей;
- дозирование компонентов шихты:
 - измельчение шихты (или, перед этим, ее компонентов);
 - составление шихты (шихтовка).

Усреднение состава угольной шихты ставит целью выравнивание качества углей внутри каждой группы их и проводится на складе в процессе разгрузки и укладки штабелей. Усредненными считаются угли, у которых все показатели качества разовых проб соответствуют среднему показателю за все время отбора проб.

Обогащение углей для понижения содержания в них минеральных примесей проводится методами отсадки, сепарации и флотации. *Отсадка* – это процесс разделения смеси компонентов по их плотности в турбулентном водном потоке, колеблющемся за счет пульсирующего тока воздуха в вертикальном направлении с определенной амплитудой и частотой. Данным методом обогащается до 50 % углей.

Обогащение методом *сепарации* основано на разделении компонентов угля по плотности в тяжелых средах, в которых более легкий уголь всплывает. В качестве тяжелых сред используются стойкие минеральные суспензии пирита, барита и магнезита.

Методом флотации в настоящее время обогащается около 15 % углей. В большинстве случаев для этого используются флотационные машины механического типа, в которых в качестве реагентов-собирателей применяются керосин, камфарное масло, флотореагент АФ-2. Затем флотированный уголь подвергается обезвоживанию и сушке в барабанных сушилках или «КС».

Дозирование компонентов имеет большое значение для последующего составления угольной шихты заданного состава. Для этой цели угли шихты из бункеров с помощью дозаторов различной конструкции поступают на транспортер, которым подаются на окончательное измельчение. В качестве дозирующих устройств используются качающиеся, ленточные и тарельчатые питатели производительностью до 200 т в час.

Измельчение коксующего сырья проводится для повышения однородности шихты, что способствует улучшению качества кокса. Так как насыпная масса шихты зависит от ее измельчения, что, в свою очередь, определяет экономические показатели работы углеподготовительного и коксового цехов, то для шихт различного состава выбирают некоторую оптимальную степень измельчения. При этом для обеспечения возможно более высокой плотности загрузки выдерживают определенное соотношение частиц различного размера в шихте. Для измельчения

углей используют дробилки различного типа: молотковые, роторные, ударного действия, инерционно-роторные и другие. Окончательное измельчение сырья для коксования может проводиться по двум схемам: по схеме ДШ, при которой измельчается вся масса шихты, и по более совершенной дифференцированной схеме ДК, учитывающей различную твердость измельчаемого материала, при которой каждый компонент шихты измельчается отдельно. Эти схемы представлены на рис. 13.2.

Шихтовка, или смешение компонентов, – это заключительная операция приготовления угольной шихты для коксования. Шихтовка осуществляется в смесительных машинах различной конструкции: дезинтеграторных, валковых, тарельчатых и в машинах барабанного типа производительностью до 1200 т шихты в час.

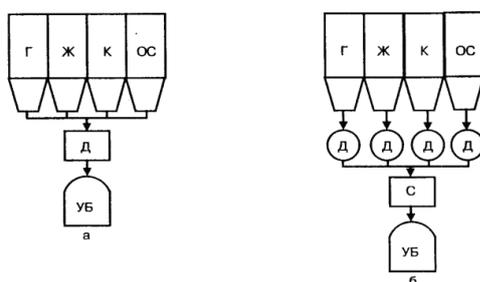


Рисунок 13.2 – Схемы измельчения коксового сырья: а – обычная ДШ; б – дифференцированная ДК; С – смешение; УБ – угольная башня (склад измельченного сырья)

13.3.3. Физико-химические основы процесса коксования

Коксование – это сложный двухфазный эндотермический процесс, в котором протекают термофизические превращения коксуемого сырья и химические реакции с участием компонентов его органической части. Коксование проводят в коксовых печах, являющихся реакторами периодического действия с косвенным нагревом, в которых теплота передается к коксуемой угольной шихте через стенку реактора. Поэтому термофизические процессы при коксовании включают:

- теплопередачу от стенки к материалу шихты;
- диффузию продуктов пиролиза (паров воды и летучих веществ) через слой шихты;
- удаление этих продуктов из шихты.

При установившемся режиме процесса коксования количество теплоты, передаваемое за единицу времени, определится из уравнения

$$Q = K_T \cdot F \cdot \Delta t, \quad (13.1)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$,

F – поверхность теплопередачи, м^2 ,

$\Delta t = t_r - t_{ш}$ – разность температур обогревающих стенку камеры печи газов t_r и нагреваемой шихты (температуры коксования) $t_{ш}$. Коэффициент теплопередачи рассчитывается по формуле

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (13.2.)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплопередачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к шихте, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$;

δ_1 – толщина стенки, м,

$\delta_2 = b/2$ – половина толщины загрузки шихты, м, λ_1 и λ_2 – соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и шихты, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$.

Для увеличения теплового потока и, как следствие, интенсивности обогрева печи необходимо повышать коэффициент теплопередачи K_m и поверхность обогрева F . Так как коэффициент теплопередачи угольной шихты весьма мал, то из формулы 13.1 следует, что для увеличения коэффициента теплопередачи K_T , помимо повышения α_1 и α_2 , необходимо уменьшать толщину слоя угольной шихты. Поэтому ширина камеры печи достаточно жестко регламентирована и составляет обычно 0,40–0,41 м. Из этого следует, что поверхность теплопередачи F определяется двумя другими размерами камеры печи – длиной и высотой.

Коксовая печь – реактор периодического действия, поэтому температура угольной шихты в ней изменяется во времени. Следовательно, изменяется и движущая сила процесса, то есть разность температур между греющими газами и угольной шихтой $\Delta t = t_r - t_{ш}$. Непосредственно после загрузки шихты $t_{ш}$ мала и разность Δt велика. Поэтому в холодную шихту поступает в единицу времени большее количество теплоты и уголь у стенок камеры начинает коксоваться, в то время как вследствие низкой теплопроводности шихты средние слои остаются холодными. По мере прогрева шихты ее температура возрастает и движущая сила процесса Δt падает при одновременном повышении температуры по сечению камеры.

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к реакциям двух типов: первичным и вторичным.

К первичным реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, относятся:

- реакции деструкции сложных молекул;
- реакции фенолизации;
- реакции карбонизации органической части угля;

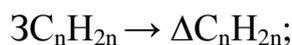
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной OCH_3 групп.

В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс. К вторичным реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

- реакции крекинга алканов



- реакции полимеризации алкенов



- реакции дегидрогенизации нафтендов



- реакции конденсации ароматических углеводородов, например



- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукоксы и коксы.

Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – прямой коксовый газ (ПКГ). На рис. 13.3 представлена схема химических превращений при коксовании.

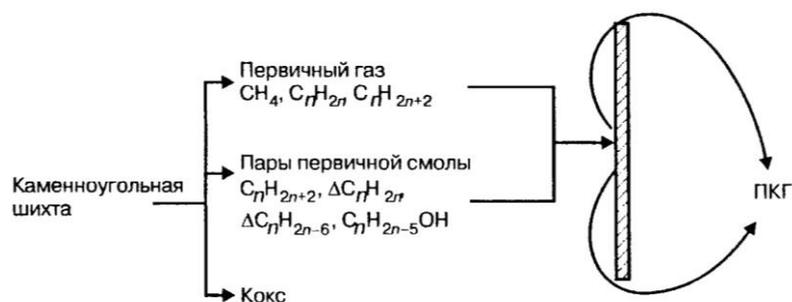


Рисунок 13.3 – Схема химических превращений при коксовании

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи, может быть представлена в следующем виде:

- 250 °С – отщепление H_2O , CO , CO_2 , H_2 ;
- 300 °С – начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды;
- 350–500 °С – пластификация угольной шихты;
- 500–550 °С – разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукоксы;
- 600–700 °С – разложение полукоксы и полное выделение летучих веществ;
- 700 °С – упрочнение твердой массы и образование коксы.

13.3.4. Технологический процесс коксования

Процесс коксования осуществляется в коксовых печах-реакторах периодического действия. Современная коксовая печь представляет собой сложное теплотехническое сооружение, состоящее из:

- камеры для загрузки угольной шихты;
- обогревательного простенка, в котором расположены 28–32 отопительных канала (вертикала), где происходит горение нагретого газообразного топлива для обогрева стенок камеры, системы газораспределительных и воздухоподводящих каналов для подачи газа и воздуха для отопления печи, регенераторов для подогрева газообразного топлива и воздуха, подаваемых в печь, и для отвода продуктов горения топлива;
- системы отвода летучих продуктов коксования.

Для снижения тепловых потерь на излучение, удобства эксплуатации и повышения производительности труда коксовые печи объединяют в батареи, состоящие из n камер и $(n + 1)$ простенков. Число печей в батарее определяется конкретными условиями производства, главным образом возможностью рационального использования машин общего назначения, и равно обычно 68–78.

Камера коксовой печи по конфигурации представляет параллелепипед, размеры которого зависят от ряда факторов. Ширина камеры определяется толщиной слоя коксуемой шихты (13.3.3), высоту и длину выбирают исходя из обеспечения равномерности обогрева камеры, качества шихты, размеров территории цеха и др. Камеры современных печей имеют длину 14–16 м и высоту 4,3–7,0 м. На рис. 13.4 приведена схема коксовой печи.

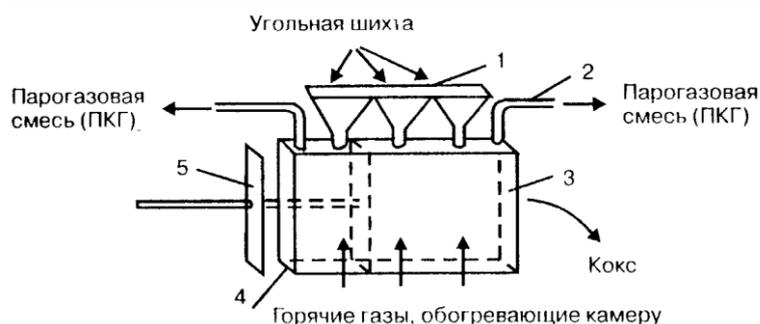


Рисунок 13.4 – Схема коксовой печи: 1 – бункера для загрузки шихты; 2 – стояк для отвода летучих продуктов; 3 – передняя дверца; 4 – задняя дверца; 5 – коксуыталкиватель

В верхнем перекрытии камеры есть загрузочные отверстия для подачи шихты и отверстия для отвода летучих продуктов коксования (прямого коксового

газа), которые через газоотвод поступают в газосборник, откуда направляются в цех улавливания. С торцов камера закрывается дверцами, которые снимаются по окончании коксования для выдачи готового кокса из камеры с помощью коксовыталькивателя.

Конструкция коксовой камеры полностью обеспечивает ее герметичность и исключает подсос наружного воздуха и отопительных газов. Каждая печь имеет по два регенератора, расположенных под камерой. Газообразное топливо подается в каждый простенок батареи через распределительный газопровод. Батарея коксовых печей обслуживается единым комплексом механизмов для загрузки угольной шихты и выгрузки готового кокса, в который входят углезагрузочный вагон, коксовыталькиватель, разравнивающая шихту штанга, машина для съема дверей камеры и коксотушильный вагон.

В коксохимическом производстве применяются печи, различающиеся конструктивными особенностями (расположением камер, способом подвода газа и воздуха, способом утилизации теплоты продуктов горения топлива и др.) и технологическим режимом (последовательность подъема температуры, состав обогревающего газа и др.). Однако все они могут быть сведены к двум типам: печи с перекидными каналами (ПК) и печи с рециркуляцией продуктов горения (ПВР).

В печах ПВР для улучшения равномерности обогрева по длине и высоте камер в вертикалах осуществляется рециркуляция продуктов горения путем подачи части их в пламя горящего газа, что замедляет процесс его горения и удлиняет факел пламени. Печи данного типа являются наиболее распространенными. В табл. 13.3 приведены характеристики печей ПВР.

Таблица 13.3 – Характеристики коксовых печей типа ПВР

V_n , м ³	Размеры, м			$m_{ш}$, т	τ_k , Ч	Π_k , т/год	W , мм/ч
	Б	h	l				
21,6	0,407	4,3	14,08	23,3 23,5 30,6	16	729	27,3
32,3	0,410	5,5	16,00		14	730	-
41,6	0,410	7,0	16,00		14	1000	32,0

Здесь V_n – полезный объем камеры, b – ширина камеры; h – высота камеры; l – длина камеры; $m_{ш}$ – масса загружаемой в камеру шихты с влажностью 0,085 мас. дол.; τ_k – время коксования; Π_k – производительность по коксу с влажностью 0,06 мас. дол.; W – скорость коксования

Процесс коксования состоит из следующих стадий.

1. Загрузка шихты в камеру печи и разравнивание шихты штангой (планиром). Во избежание задымления атмосферы в камере в период загрузки шихты создается разрежение путем инъекции пара, газа или аммиачной воды или с помощью системы отсоса газа из камеры.

2. Коксование. Производительность коксовой печи определяется так называемым периодом коксования – временем от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ. Период коксования τ_k зависит от ширины камеры, то есть толщины слоя шихты, толщины кладки и материала огнеупоров стенового канала, свойств угольной шихты и температуры в вертикалах печи. С достаточной степенью точности период коксования определяется по формуле

$$\tau_k = \frac{b^2 \cdot t_{ш}}{4at_z}, \quad (13.4)$$

где a – коэффициент температуропроводности, м²/ч, а значения величин b , $t_{ш}$ и t_r приведены для формул 13.2 и 13.3.

Приняв для расчета практические значения $b = 0,4$ м, $t_{ш} = 1100^\circ\text{C}$, $t_r = 1400^\circ\text{C}$, получим $\tau_k = 13$ часов, что согласуется с реальным режимом процесса коксования.

Период коксования с добавкой времени на операции загрузки шихты и выгрузки кокса (9–10 минут) называется временем оборота, или *оборотом печи*. Оборот печи сокращается при повышении температуры в вертикалах, уменьшении толщины стенового кирпича и снижении влажности шихты, а также при улучшении организации работ по обслуживанию коксовой батареи.

Газообразным топливом для обогрева коксовых печей служат обратный коксовый газ, доменный газ, их смеси и, значительно реже, смесь доменного и природного газов. Температура продуктов сгорания топлива, следовательно температура газов, обогревающих стенки камеры t_r , определяется как отношение количества поступающего тепла к средней теплоемкости

$$t_r = \frac{Q_n^p + Q_T - Q_{дис} - Q_{ос}}{c_p}, \quad (13.5)$$

где Q_n^p – низшая теплота сгорания газообразного топлива, кДж/м³, равная для ОКГ 1500, для доменного газа – 3800;

Q_T – теплосодержание вводимых топлива и воздуха, кДж/м³;

$Q_{дис}$ – теплота диссоциации продуктов горения, кДж/м³;

$Q_{ос}$ – потери теплоты в окружающую среду, кДж/м³;

C_r – средняя теплоемкость продуктов горения, кДж/м³·К. Удельный расход тепла на коксование может быть рассчитан как

$$q = \frac{V_{\Gamma} \cdot Q_n^p}{m}, \quad (13.6)$$

где q – расход теплоты, кДж/кг, коксующего угля (шихты);

V_{Γ} – расход газообразного топлива, м³/ч;

m – масса коксующего угля, кг/ч;

Q_n^p – низшая теплота сгорания топлива, кДж/м³.

Технологический режим работы коксовых печей во все время коксования регулируется автоматически. При этом параметры процесса: температура в вертикалах, разряжение в регенераторах и коэффициент избытка воздуха, подаваемого в печь, – постоянно поддерживаются на среднем заданном уровне.

3. Выгрузка кокса (выдача коксового «пирога») с помощью коксовыталькивателя в тушильный вагон. Режим загрузки шихты в печи коксовой батареи и выгрузки кокса из них подчиняется определенным правилам. Эти операции должны проводиться в строгой последовательности, которая называется *серийностью выдачи кокса*. Серийность выдачи обеспечивает сохранность кладки печей и одинаковые температурные условия в простенках по длине батареи.

Расчет показывает, что при периоде коксования 13–16 часов и числе печей в коксовой батарее 68–78 выдача кокса следует каждые 10–12 минут. Поэтому коксовую батарею в целом можно рассматривать как реактор непрерывного действия РИВ-Н, хотя каждая отдельная печь в ней работает периодически.

Производительность коксовой батареи при установившемся режиме работы и постоянном качестве угольной шихты зависит от периода коксования и рассчитывается по формуле

$$\Pi = \frac{n \cdot V_{\Pi} \cdot \delta}{\tau_{об} (1 - W)}, \quad (13.7)$$

где Π – производительность батареи, т/ч;

V_{Π} – полезный объем камеры, м³;

δ – насыпная масса (плотность) шихты в пересчете на сухую шихту, т/м³;

$\tau_{об}$ – время оборота печи, ч;

W – влажность кокса, мас. дол.

4. Тушение кокса. Кокс, выгружаемый из печи в коксотушильный вагон, имеет температуру 950–1100 °С. Чтобы предотвратить его горение на воздухе и обеспечить возможность транспортировки до склада и хранения, кокс должен быть охлажден до температуры 250–100 °С, при которой исключается его самовозгорание. Для этого раскаленный кокс интенсивно охлаждают (тушат) мокрым или сухим методом.

При *мокром* тушении вагон с коксом интенсивно орошается в тушильной камере водой. Расход воды на тушение составляет 4–5 м³/т кокса. Недостаток мокрого метода тушения – значительная потеря тепла, так как все тепло кокса, поглощаемое водой, идет на ее испарение и не утилизируется. С парами воды теряется до 50 % тепла, затраченного на коксование.

При *сухом* тушении раскаленный кокс охлаждается циркулирующими инертными газами, теплосодержание которых используется затем в котле-утилизаторе (рис. 13.5). В качестве инертных газов используются топочные газы (СО₂ + N₂), образующиеся при пуске установки тушения в результате продувки воздухом первой порции раскаленного кокса. Преимуществами сухого тушения являются:

- отсутствие выбросов пара и сточных вод;
- получение кокса с минимальной влажностью;
- утилизация теплоты кокса и выработка технологического пара.

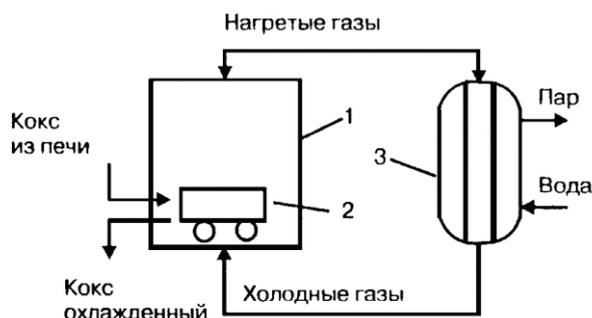


Рисунок 13.5 – Схема сухого тушения: 1 – тушильная камера; 2 – вагон с коксом; 3 – котел-утилизатор

5. Сортировка кокса. Кокс после тушения сортируется по классам крупности на грохотах различной конструкции. Для доменного производства применяется кокс класса более 40 мм, в цветной металлургии – кокс класса 10–25 мм, для производства карбида кальция – кокс класса 25–40 мм. Коксовая мелочь используется в процессе агломерации железных руд.

13.4. Улавливание и разделение летучих продуктов коксования

13.4.1. Состав и выход летучих продуктов

Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие *прямой коксовый газ* (ПКГ), составляют до 15 % от массы коксуемой шихты, или около 300 нм³ на тонну шихты. В состав ПКГ входят пирогенетическая вода, смесь

высококипящих многоядерных и гетероциклических соединений – каменноугольная смола (КУС), ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, соединения циана, сернистые соединения и образующие после их отделения *обратный коксовый газ* (ОКГ), водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В ПКГ содержатся также в незначительных количествах сероуглерод CS_2 , сероксид углерода COS, тиофен C_4H_4S и его гомологи, пиридин C_5H_5N и пиридиновые основания.

В табл. 13.4 приведено содержание основных компонентов в ПКГ.

Таблица 13.4 – Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание, г/м ³
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250–450
Каменноугольная смола (пары)	80–150
Ароматические углеводороды	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	до 10
Сероводород	6–40
Цианистый водород	0,5–2,5

В цехе улавливания и разделения из ПКГ извлекаются основные компоненты не в виде индивидуальных химических соединений, а в виде их смесей: *каменноугольной смолы (КУС)* и *сырого бензола (СБ)*. Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются при этом в сульфат аммония.

Выход продуктов коксования зависит от степени углефикации, насыпной плотности, выхода летучих веществ и влажности угольной шихты, конструкции печей, режима коксования (температуры) и других факторов. В частности, выход КУС и СБ выше для углей с большим выходом летучих веществ, то есть марок «Г» и «Ж». Этим, помимо качества кокса, объясняется использование при составлении угольной шихты углей именно данных марок.

13.4.2. Основные процессы и принципиальная схема разделения ПКГ

Летучие продукты коксования, составляющие ПКГ, имеют различные физические и химические свойства, которые используются для их разделения. В технологии улавливания и разделения ПКГ используются:

- процессы теплообмена (охлаждение и конденсация паров);
- процессы разделения фаз (отстаивание и осветление);
- процессы массопередачи (абсорбция и десорбция, хемосорбция

реагентами, реагирующими с кислотными и основными продуктами);

– процессы ректификации и фракционной конденсации.

Большинство этих процессов в коксохимическом производстве является непрерывным и, что повышает производительность аппаратуры, улучшает качество выделяемых из ПКГ продуктов и позволяет автоматизировать технологические процессы.

ПКГ из коксовых камер при температуре 650–670 °С поступает в газосборники коксовой батареи, где усредняется по составу и охлаждается впрыскиванием холодной *надсмольной воды* до 85–90 °С. После этого газ направляется в цех улавливания и разделения, в котором после дополнительного охлаждения до 25–35 °С из него выделяются КУС, СБ и соединения аммиака. Последовательность данных операций представлена на схемах (рис. 13.6 а, б, в, г).

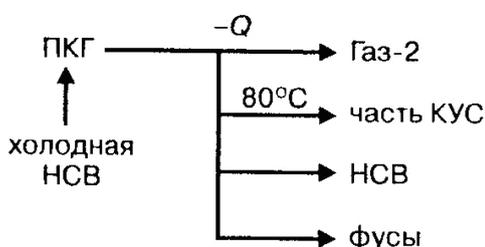


Рисунок 13.6 а – Охлаждение (I стадия)

На данной стадии конденсируется часть КУС и собирающаяся над ней *надсмольная вода* НСВ (отсюда ее название). Увлеченная током газа каменноугольная пыль в смеси с КУС оседает в виде фусов.

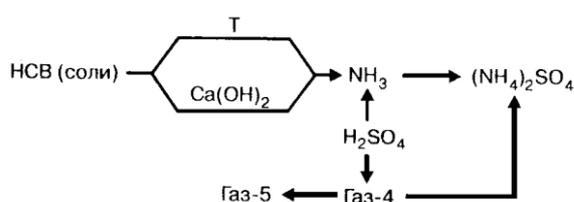


Рисунок 13.6 б – Охлаждение (II стадия) и выделение КУС

На данной стадии в холодильниках, орошаемых НСВ, конденсируется основная масса КУС, к которой добавляется КУС, оседающая из ее тумана в электрофильтрах, и НСВ, содержащая до 30 % аммиака в виде его солей. Остальной аммиак (до 70 %) остается в газе.

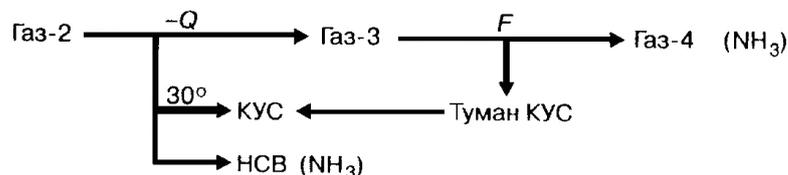


Рисунок 13.6 в – Выделение аммиака

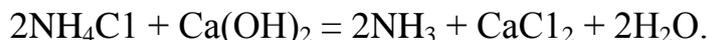
Аммиак после охлаждения ПКГ содержится в свободном состоянии в газе-4 и в виде растворенных солей аммония в НСВ, образовавшихся при взаимодействии аммиака с сероводородом, оксидом углерода (IV), хлористым водородом, цианистым водородом и другими кислыми компонентами ПКГ. Эти соли по отношению к нагреванию делятся на две группы:

- *стойкие при высокой температуре* (NH_4CN , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$);
- *разлагающиеся при нагревании* ($(\text{NH})_4\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

Если технологией не предусмотрено производство из ПКГ индивидуальных сульфида аммония, цианистого водорода и роданистых солей, то все соединения аммиака, содержащиеся в ПКГ, переводятся в стабильный, легко выделяемый сульфат аммония. Для этого нестойкие соли аммония, содержащиеся в НСВ, разлагают нагреванием острым паром, например:



а стойкие – обработкой гидроксидом кальция, например:



Выделившийся свободный аммиак соединяется с содержащим аммиак газом-4 и поступает в сульфатное отделение цеха, где поглощается серной кислотой с образованием сульфата и бисульфата аммония:

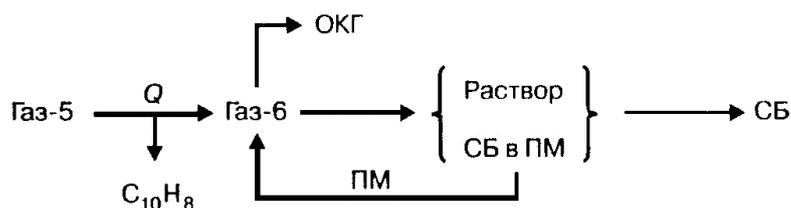
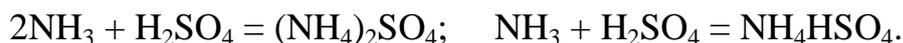


Рисунок 13.6 г – Выделение сырого бензола

СБ, представляющий смесь ароматических углеводородов с температурой кипения до 180 °С, извлекается из ПКГ абсорбцией высококипящими растворителями с температурой кипения более высокой, чем температура кипения СБ, с последующей отгонкой последнего. В качестве подобных сорбентов (ПМ) используется соляровое масло ($t_k = 300\text{--}350$ °С) или фракция КУС ($t_k = 230\text{--}300$ °С). Предварительно из газа охлаждением выделяют остатки

нафталина.

Конечными продуктами на стадии улавливания и разделения ПКГ становятся каменноугольная смола, сырой бензол, сульфат аммония и обратный коксовый газ. Выход данных продуктов от массы коксуемой шихты (в расчете на сухую шихту) представлен в табл. 13.5.

Таблица 13.5 – Выход продуктов коксования

Продукт	Выход, мас. дол.
Кокс	0,77–0,73
Каменноугольная смола	0,03–0,04
Сырой бензол	0,01–0,012
Сульфат аммония	0,01–0,013
Обратный коксовый газ	0,15–0,18

Технологическая схема улавливания и разделения прямого коксового газа представлена на рис.13.7.

Отсасываемый газодувками из коксовых камер, ПКГ охлаждается в газосборнике 1, орошаемом холодной НСВ, и поступает в сепаратор 2, в котором из газа конденсируются КУС, НСВ и выделяются твердые частицы–фусы. Образовавшаяся смесь этих продуктов разделяется в отстойнике-осветлителе 3. Газ, пройдя сепаратор, охлаждается до 25–30 °С в трубчатом холодильнике 4, орошаемом НСВ, где из него конденсируются остатки КУС и НСВ, которые поступают соответственно в отстойник 3 и сепаратор 2. НСВ из отстойника подается в аммиачную колонну 6, в которую вводится раствор гидроксида кальция и подается острый пар для разложения аммонийных солей.

Газ после холодильника 4 освобождается от тумана КУС в электрофилт্রে 5 и соединяется с током газообразного аммиака из аммиачной колонны. Общий поток газа подается турбогазодувкой 7 через подогреватель 8 в сатуратор 9, барботирует через раствор серной кислоты. Выпавшие в сатураторе кристаллы сульфата аммония отделяются, а газ, после охлаждения в водяном холодильнике прямого смешения 10, направляется в абсорбер с насадкой 11, который орошается циркулирующим поглотительным маслом. В абсорбере из газа извлекается СБ, и раствор его в поглотительном масле (ПМ) направляется на ректификацию. СБ отгоняется из раствора, а регенерированное ПМ возвращается на абсорбцию. В холодильнике 10 из газа выделяется твердый нафталин, который экстрагируется

из водной суспензии горячей КУС, подаваемой в нижнюю часть холодильника. Из абсорбера 11 выходит обратный коксовый газ (ОКГ).

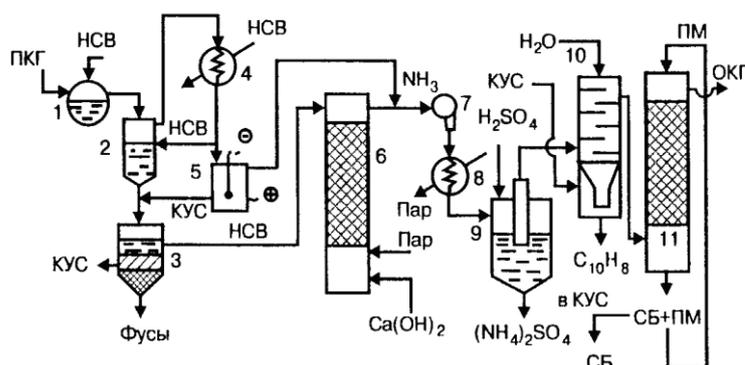


Рисунок 13.7 – Технологическая схема улавливания и разделения ПКГ:

1 – газосборник; 2 – сепаратор; 3 – отстойник-осветлитель; 4 – трубчатый холодильник; 5 – электрофильтр; 6 – аммиачная колонна; 7 – турбогазодувка; 8 – подогреватель газа; 9 – сатуратор; 10 – водяной холодильник; 11 – абсорбер

13.5. Гидрирование твердого топлива

Гидрирование (гидрогенизация) твердого топлива – процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты, обогащенные водородом и используемые как жидкое топливо. Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокозольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в 30-х годах XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

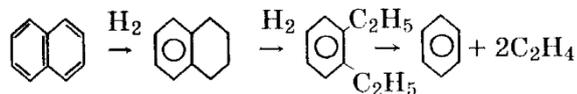
- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля

$$\{C\}_n + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n};$$
- гидрирования образовавшихся алкенов;

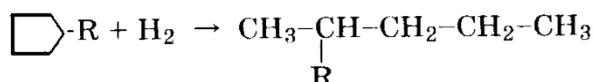
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:



- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:

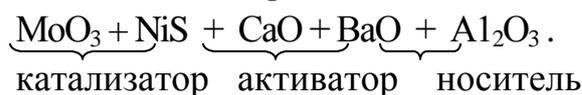


и другие.

Так как процесс гидрогенизации протекает в избытке водорода, то реакции полимеризации и поликонденсации первичных продуктов деструкции подавляются и при достаточно высоком отношении водород/углерод продукты уплотнения почти не образуются.

Одновременно с гидрированием углеродных соединений протекают реакции гидрирования соединений, содержащих серу, кислород и азот по реакциям, аналогичным реакциям гидроочистки нефтепродуктов.

Процесс гидрогенизации является каталитическим. В качестве катализаторов используются контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами, например:



Изменением параметров процесса (температуры, давления, времени контактирования) и состава катализатора процесс гидрогенизации может быть направлен в сторону получения продуктов заданного состава. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, то есть от степени его углефикации. Угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые угли или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0,06 и содержанием золы не более 0,13 мас. дол.

Процесс гидрогенизации твердых топлив может проводиться в жидкой или паровой фазе. Из многочисленных технологических схем жидкофазной гидрогенизации наиболее экономичной является циклическая схема. Она

отличается от других меньшим расходом водорода, более низкими температурой и давлением процесса и позволяет полностью использовать все компоненты перерабатываемого сырья. Принципиальная схема подобной установки гидрогенизации приведена на рис. 13.8.

В результате гидрогенизации всех видов твердого топлива образуются жидкий продукт, содержащий изоалканы и нафтены, используемый в качестве сырья для каталитического риформинга и гидрокрекинга, а также котельное топливо и газ.

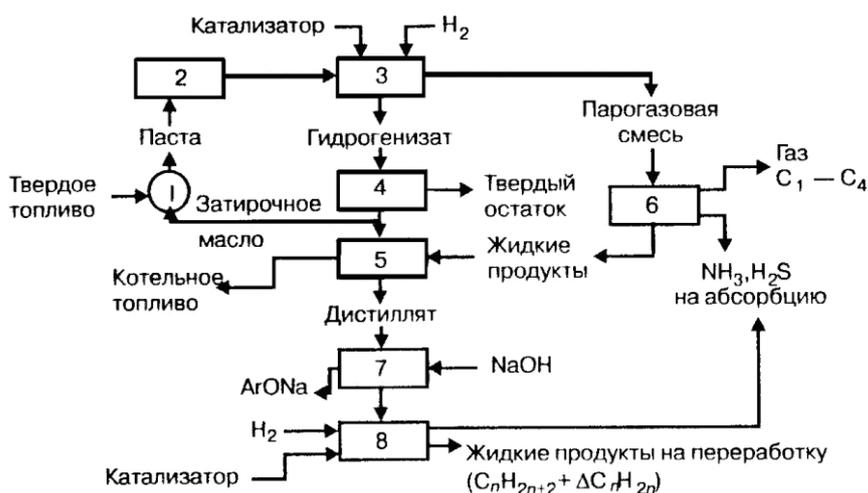


Рисунок 13.8 – Циклическая схема жидкофазной гидрогенизации топлива:

1 – аппарат подготовки сырья; 2 – насос для пасты; 3 – реактор гидрирования; 4 – центрифуга; 5, 6 – ректификационные установки; 7 – нейтрализатор; 8 – реактор гидроочистки

13.6. Усовершенствование процессов переработки твердого топлива

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие в связи с этим методов комплексного использования сырья, а также исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива вызвали острую необходимость в усовершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Здесь можно выделить четыре основных направления.

1. Интенсификация процесса коксования и сокращение времени его за счет:

- снижения влажности коксуемого сырья;
- повышения теплопроводности материалов печи;
- увеличения размеров и полезного объема коксовых камер;
- автоматизации управления процессом.

2. Создание новых технологических процессов коксования и переработки продуктов, в том числе:
- введение непрерывных процессов коксования;
 - использование брикетированных угольных шихт из мелкого угля;
 - организация формованного металлургического кокса;
 - проектирование энерготехнологических схем использования каменных углей с использованием энергии МГД-генераторов (рис. 13.9).
3. Повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива для утилизации всех их компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения. В качестве примера подобного производства приведена комплексная химическая переработка торфа (рис.13.10).
4. Получение новых продуктов, в том числе:
- извлечение германия из надсмольной воды (рис. 13.11);
 - производство чистых роданидов аммония и натрия, цианистого водорода;
 - производство коллоидной серы, пирена и др.

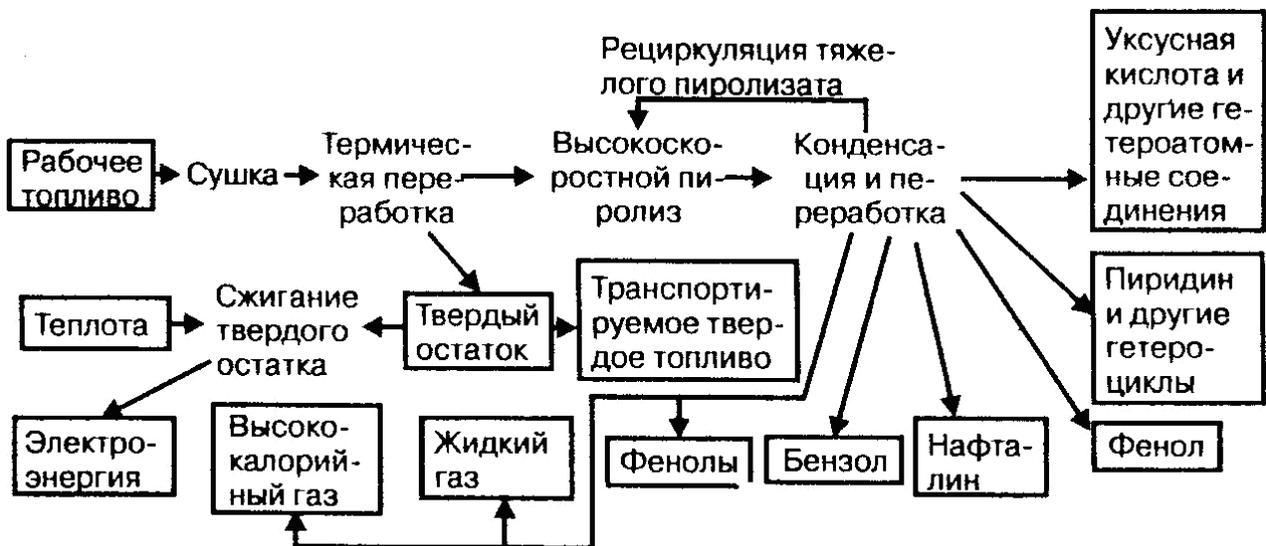


Рисунок 13.9 – Энерготехнологическая схема использования каменного угля

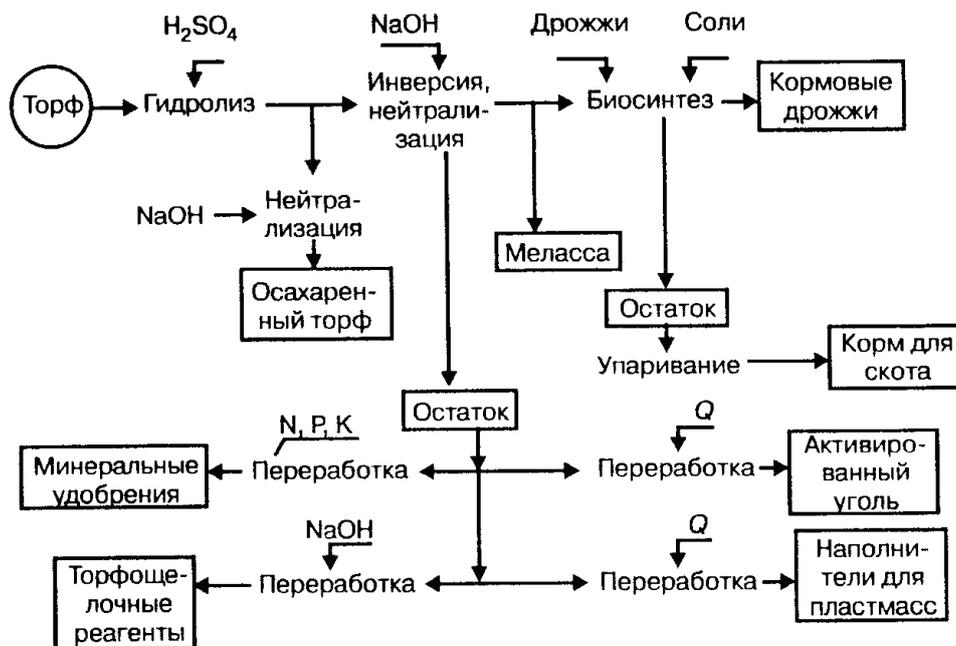


Рисунок 13.10 – Схема комплексной химической переработки торфа

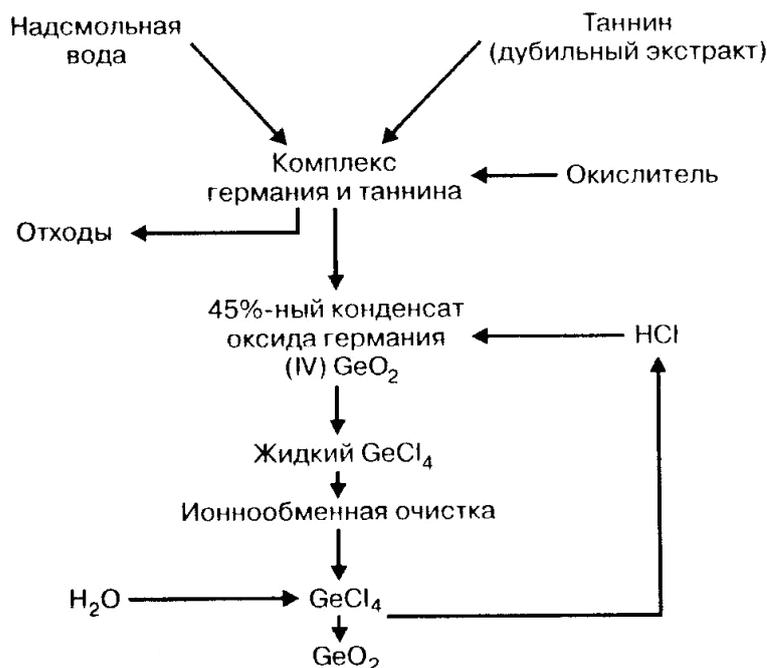


Рисунок 13.11 – Схема выделения оксида германия из надсмольной воды

Вопросы для самопроверки

1. Какой вид твердого топлива обладает наибольшей степенью углефикации?
2. Какая влага, входящая в состав каменного угля, называется пирогенетической?

3. Оксиды каких металлов входят в состав каменноугольной золы?
4. Какая влага, входящая в состав каменного угля, называется внешней?
5. Какой процесс называется пиролизом твердого топлива?
6. Какой процесс называется отсадкой каменных углей?
7. Какие реакции, протекающие при коксовании каменных улей, относятся к первичным?
8. Какие реакции, протекающие при коксовании каменных улей, относятся к вторичным?
9. Дайте определение периода коксования.
10. Дайте определение серийности выдачи кокса.
11. Кокс какого класса используется для доменного производства?
12. Кокс какого класса используется в цветной металлургии?
13. Кокс какого класса используется для производства карбида кальция?
14. Какие компоненты входят в состав прямого коксового газа?
15. Какие компоненты входят в состав обратного коксового газа?
16. Какое уравнение описывает процесс удаления стойких соединений аммиака из прямого коксового газа?
17. Какое уравнение описывает процесс удаления нестойких соединений аммиака из прямого коксового газа?
18. Какой процесс называется гидрированием (гидрогенизацией) твердого топлива?
19. Какой катализатор используют в процессе гидрирования твердого топлива?
20. Какие органические соединения входят в состав продуктов гидрогенизации твердого топлива?
21. Как называются двухфазный эндотермический процесс превращения углей и химические реакции с участием компонентов его органической части?
22. При какой температуре ($^{\circ}\text{C}$) происходит образование каменноугольной смолы при коксовании каменных углей?
23. При какой температуре ($^{\circ}\text{C}$) происходит коксование каменных углей?
24. При какой температуре ($^{\circ}\text{C}$) происходит полукоксование каменных углей?
25. Какими веществами тушат кокс в сухом способе тушения?
26. При какой температуре кипят вещества фракции сырого бензола?
27. При какой температуре кипят вещества фракции каменноугольной смолы?
28. Какие вещества могут использоваться в качестве собирателей при обогащении каменных углей методом флотации?
29. Угли каких марок используются для получения кокса?
30. Какова ширина коксовой печи?

Вопросы для тестового контроля к теме 13

1. Какой вид твердого топлива обладает наибольшей степенью углефикации?

а) торф; б) бурые угли; в) каменные угли; г) антрацит.

2. Какая влага, входящая в состав каменного угля, называется пирогенетической?

а) влага, выделяющаяся в процессе коксования;

б) влага, выделяющаяся в процессе горения;

в) влага, образующая пленку на поверхности угля;

г) влага, выделяющаяся при сушке угля при температуре 105 °С.

3. Оксиды каких металлов входят в состав каменноугольной золы?

а) оксиды калия, натрия, бария, марганца;

б) оксиды алюминия, кремния, железа (II), кальция, магния;

в) оксиды никеля, марганца, ванадия;

г) оксиды железа (III), бария, магния.

4. Какая влага, входящая в состав каменного угля, называется внешней?

а) влага, выделяющаяся в процессе коксования;

б) влага, выделяющаяся в процессе горения;

в) влага, образующая пленку на поверхности угля;

г) влага, выделяющаяся при сушке угля при температуре 105 °С.

5. Какой процесс называется пиролизом твердого топлива?

а) процесс понижения содержания в углях минеральных примесей;

б) процесс разделения смеси компонентов по их плотности в турбулентном водном потоке, колеблющемся за счет пульсирующего тока воздуха в вертикальном направлении с определенной амплитудой и частотой;

в) способность угля при нагревании без доступа воздуха образовывать из разрозненных зерен твердый остаток в виде прочных кусков;

г) процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения.

6. Какой процесс называется отсадкой каменных углей?

а) процесс понижения содержания в углях минеральных примесей;

б) процесс разделения смеси компонентов по их плотности в турбулентном водном потоке, коле;

в) способность угля при нагревании без доступа воздуха образовывать из разрозненных зерен твердый остаток в виде прочных кусков;

г) процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения.

назначения.

7. Какие реакции, протекающие при коксовании каменных улей, относятся к первичным?

- а) реакции фенолизации;
- б) реакции крекинга алканов;
- в) реакции полимеризации алкенов;
- г) реакции дегидрогенизации нафтендов.

8. Какие реакции, протекающие при коксовании каменных улей, относятся к вторичным?

- а) реакции деструкции сложных молекул;
- б) реакции фенолизации;
- в) реакции конденсации ароматических углеводородов;
- г) реакции карбонизации органической части угля.

9. Дайте определение периода коксования.

- а) время работы коксовой батареи;
- б) строгая последовательность операций загрузки шихты в печи коксовой батареи и выгрузки кокса;

в) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ, с добавкой времени на операции загрузки шихты и выгрузки кокса;

г) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ.

10. Дайте определение серийности выдачи кокса.

- а) время работы коксовой батареи;
- б) строгая последовательность операций загрузки шихты в печи коксовой батареи и выгрузки кокса;

в) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ, с добавкой времени на операции загрузки шихты и выгрузки кокса;

г) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ.

11. Кокс какого класса используется для доменного производства?

- а) класс 10–25 мм; б) класс 25–40 мм; в) класс более 40 мм; г) класс 5–10 мм.

12. Кокс какого класса используется в цветной металлургии?

- а) класс 5–10 мм; б) класс 25–40 мм; в) класс более 40 мм; г) класс 10–25 мм.

13. Кокс какого класса используется для производства карбида кальция?

- а) класс 5–10 мм; б) класс 25–40 мм; в) класс более 40 мм; г) класс 10–25 мм.

14. Какие компоненты входят в состав прямого коксового газа (ПКГ)?

- а) метан, азот, оксиды азота, оксиды мышьяка и селена, нафталин, аммиак,

сероводород, цианистый водород;

б) водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы;

в) пирогенетическая вода, каменноугольная смола (КУС), ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, сероводород, цианистый водород;

г) оксиды серы, оксиды азота, оксид ванадия, газообразные углеводороды различной природы.

15. Какие компоненты входят в состав обратного коксового газа (ОКГ)?

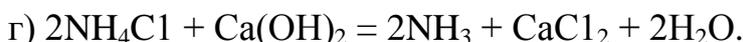
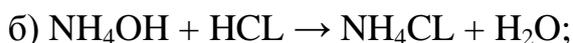
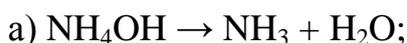
а) метан, азот, оксиды азота, оксиды мышьяка и селена, нафталин, аммиак, сероводород, цианистый водород;

б) водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы;

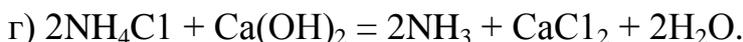
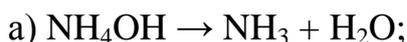
в) пирогенетическая вода, каменноугольная смола (КУС), ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, сероводород, цианистый водород;

г) оксиды серы, оксиды азота, оксид ванадия, газообразные углеводороды различной природы.

16. Какое уравнение описывает процесс удаления стойких соединений аммиака из прямого коксового газа?



17. Какое уравнение описывает процесс удаления нестойких соединений аммиака из прямого коксового газа?



18. Как называется процесс превращения органической части твердого топлива в жидкие продукты, обогащенные водородом, используемые как жидкое топливо?

а) коксование; б) полукоксование; в) гидрирование; г) пиролиз.

19. Какой катализатор используют в процессе гидрирования твердого топлива?

а) ванадиевый, железный или платиновый; б) никелевый или хромовый; в) алюминиевый или железный; г) молибденовый, никелевый или железный.

20. Какие органические соединения входят в состав продуктов гидрогенизации твердого топлива?

а) алкены, алканы; б) нафталин, бензол; в) изоалканы, нафтены; г) пиррол, азол.

21. Как называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200 °С?

а) коксование; б) гидролиз; в) гидрирование; д) газификация.

22. При какой температуре (°С) происходит образование каменноугольной смолы при коксовании каменных углей?

а) 250; б) 300; в) 350–500; г) 500–550; д) 600–700; е) 700.

23. При какой температуре (°С) происходит образование кокса?

а) 250; б) 300; в) 350–500; г) 500–550; д) 600–700; е) 700.

24. При какой температуре (°С) происходит образование полукокса?

а) 250; б) 300; в) 350–500; г) 500–550; д) 600–700; е) 700.

25. При какой температуре кипят вещества фракции сырого бензола?

а) менее 180; б) 300; в) 350–500; г) 500–550; д) 600–700; е) 700.

26. При какой температуре кипят вещества фракции каменноугольной смолы?

а) 250; б) 300; в) 350–500; г) 500–550; д) 600–700; е) 700.

27. Какие вещества могут использоваться в качестве собирателей при обогащении каменных углей методом флотации?

а) бензин, лигроин; б) соляровый дистиллят, веретенный дистиллят; в) керосин, камфарное масло; г) мазут, гудрон.

28. Уголь какой марки используется для получения металлургического кокса?

а) газовый; б) жирный; в) коксовый; г) антрацит.

29. Какова ширина коксовой печи?

а) 0,40–0,41 м; б) 4,3–7,0 м; в) 14,08–16,0 м; г) 21–32 м.

30. Дайте определение оборота коксовой печи.

а) время работы коксовой батареи;

б) строгая последовательность операций загрузки шихты в печи коксовой батареи и выгрузки кокса;

в) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ, с добавкой времени на операции загрузки шихты и выгрузки кокса;

г) время от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ

31. Чем производят тушение кокса в сухом способе тушения?

а) водой; б) углекислым газом; в) воздухом; г) азотом; д) кислородом.

Лекция 14

ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Вопросы

- 14.1. Нефть, её происхождение и состав.
- 14.2. Нефтепродукты.
- 14.3. Общая схема переработки нефти.
- 14.4. Подготовка нефти к переработке.
- 14.5. Первичная перегонка нефти.

К жидким химическим топливам относятся нефть и продукты ее переработки (нефтепродукты), а также продукты гидрирования твердого топлива. В настоящее время практическое значение имеют только нефтепродукты, для производства которых сырьем является нефть.

14.1. Нефть, ее происхождение и состав

Нефть – жидкое ископаемое топливо, распространенное в осадочной оболочке литосферы Земли. Свое название нефть получила от персидского слова «нафта» – вытекающая, просачивающаяся.

В настоящее время общепринята теория органического (биогенного) происхождения нефти, согласно которой она образовалась в результате воздействия бактериального и геологических факторов на останки низших животных и растительных организмов, обитавших в толще воды (планктон) и на дне водоемов (бентос). В верхних слоях осадочных пород этот захороненный органический материал подвергался воздействию кислорода и бактерий и разлагался с образованием газов (оксид углерода, азот, аммиак, метан и др.) и растворимых в воде жидких продуктов.

В дальнейшем, по мере погружения на глубину 1,5–3 км в толщу осадочных пород, органические вещества нерастворимого остатка разложения подвергались в течение миллионов лет уже в восстановительной атмосфере действию высоких (120– 200 °С) температур и давлений (10–30 МПа) и каталитическому воздействию окружающих пород (алюмосиликаты глины). На данной стадии в результате термических и термохимических процессов липиды органического остатка (жиры, масла, воска) превращались в смесь углеводородов, составляющих нефть.

Большинство нефтей представляют маслянистые жидкости от темно-коричневого до темно-бурого цвета, который зависит от содержания в них окрашенных смолистых веществ. Плотность нефтей составляет 0,82–0,90 т/м³, температура затвердевания лежит в пределах от – 20 °С до +20 °С. Вязкость нефтей значительно выше вязкости воды. Элементный состав нефтей колеблется в очень незначительных пределах: углерод 84–87 % , водород 12–14 % , сера 0,1–5 % ,

кислород и азот (в сумме) до 1,0 %.

В нефти различают углеводородную часть, неуглеводородную часть и минеральные примеси. Углеводородная часть нефти представляет собой раствор газообразных и твердых углеводородов в смеси жидких углеводородов различной природы и сложности. В низкомолекулярной части нефти, перегоняющейся до 350 °С, содержатся вещества с молекулярной массой не более 250–300, а именно: алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические углеводороды, углеводороды смешанного строения. В состав высокомолекулярной части нефти, перегоняющейся выше 350 °С, входят вещества с молекулярной массой от 300 до 1000 – высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения.

В зависимости от того, углеводороды какого класса преобладают в составе нефти, они подразделяются на парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические. Наиболее распространены нефти так называемого смешанного состава, в которых нельзя выделить определенный класс углеводородов. В соответствии с технологической классификацией нефти подразделяются на группы по выходу фракций, выкипающих до 350 °С, по потенциальному содержанию масел, по содержанию парафина и др.

В неуглеводородную часть нефти входят разнообразные кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы), азотистые (производные пиридина и хинолина, амины) и сернистые (тиофен, тиоспирты и тиозфиры) соединения. По содержанию серы нефти делятся на:

- малосернистые (с содержанием до 0,5 %),
- сернистые (с содержанием от 0,5 до 2,0 %) и
- высокосернистые (с содержанием выше 2,0 %).

Основная масса всех этих соединений концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Минеральные примеси в нефти составляют различные соли, перешедшие в нее из пластовых вод, механические примеси песка и глины и эмульгированная вода. В нефтях в весьма малых количествах содержатся такие элементы, как ванадий, никель, железо, титан, германий и др.

В природе нефть находится в виде нефтяных залежей, так называемых ловушек, образовавшихся в результате движения нефти и газа по пористым пластам породы под воздействием гравитационного и тектонического факторов. При достаточно большом объеме этих залежей они называются нефтяными ме-

сторождениями. В большинстве случаев нефтяные залежи расположены на глубине от 900 до 2300 м.

Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90–95 млрд т, прогнозируемые ресурсы составляют 250–270 млрд т. Распределение нефтяных месторождений по планете неравномерно. Наиболее крупные из них сосредоточены в Саудовской Аравии, Кувейте, Ираке, Венесуэле, Алжире, Иране, Ливии и США, Российской Федерации.

В зависимости от условий залегания и давления в нефтеносном пласте методы извлечения нефти из пробуренных скважин делятся на фонтанный, компрессионный и глубинно-насосный. При высоком давлении нефть поступает из недр земли под собственным давлением и через запорную аппаратуру направляется в сборные емкости (фонтанный метод). При малом давлении нефть извлекают методом газлифта путем накачивания в кольцевое пространство между трубами природного газа под давлением до 5 МПа. В скважине газ смешивается с нефтью, уменьшает ее вязкость и «транспортирует» ее на поверхность (компрессионный метод). При глубоком залегании нефти и низком давлении в пластах нефть извлекают с помощью поршневого насоса, опущенного в скважину, и приводимого в движение балансирным станком-качалкой, который обеспечивает возвратно-поступательное движение плунжера насоса.

При современном уровне техники и технологии добычи из нефтяных пластов извлекается лишь около 50 % содержащейся в них нефти. Увеличение нефтеотдачи пластов до 80–90 % может быть достигнуто тепловым воздействием на пласты (закачивание в скважину горячей воды, прогрев пласта сжиганием нефти), введением в скважину ПАВ, гидравлическим разрывом пласта и другими интенсифицирующими извлечение нефти из недр методами.

14.2. Нефтепродукты

В настоящее время вся извлекаемая из недр нефть подвергается переработке с целью получения из нее разнообразных *нефтепродуктов*, которые используют как в качестве целевых продуктов, так и в качестве сырья для дальнейшей переработки. Все нефтепродукты можно разделить на следующие группы.

1. *Моторные топлива*, в том числе:

- карбюраторное для поршневых двигателей с зажиганием от электрической искры (автомобильные и тракторные бензины);
- дизельное для поршневых дизельных двигателей с воспламенением от сжатия (дизельное топливо).

2. *Котельные топлива* для топок паровых котлов, генераторных установок, металлургических печей (мазут, гудрон).

3. *Реактивное топливо* для авиационных реактивных и газотурбинных двигателей (авиакеросины).

4. *Смазочные масла* для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла (моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла).
5. *Консистентные смазки* для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений, содержащие загустители (мыла, церезин, силикаты).
6. *Продукты, используемые для нефтехимического синтеза* (мазут, широкая фракция и др.).

Нефтепродукты, используемые в качестве топлив и смазочных материалов, должны удовлетворять определенным требованиям. Так, основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства. К аналогичным характеристикам топлив для двигателей внутреннего сгорания относятся детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства, а для дизельных топлив также вязкость, температура застывания и коксуемость. Важнейшей характеристикой моторных топлив является их устойчивость к детонации – детонационная стойкость.

Детонация – особый ненормальный режим сгорания топлива в двигателе, при котором часть топливной смеси, находящаяся перед фронтом пламени, воспламеняется мгновенно, в результате чего скорость распространения пламени достигает 1500–2500 м/с. Это приводит к резкому скачкообразному возрастанию давления в цилиндре и возникновению ударной детонационной волны. На режиме детонации мощность двигателя падает, расход топлива увеличивается и ускоряется износ деталей.

Мерой детонационной стойкости для карбюраторных двигателей является октановое, а для дизельных двигателей – цетановое числа. В основе их определения лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив.

Октановое число (ОЧ) – условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с н-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре карбюраторного двигателя, что и топливо.

При этом октановое число изооктана $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ принимается равным 100, а н-гептана $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ равным 0.

Октановое число зависит от класса, молекулярной массы и строения углеводорода, как это видно из нижеприведенных данных.

Октановое число повышается с увеличением молярной массы:

C_2H_6	C_4H_{10}	C_6H_{14}	C_7H_{16}
0	26	93	125

степени разветвленности углеродной цепи:

$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	0
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$	89
$CH_3-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_3$	104

и при переходе от алканов к алкенам, нафтенам и ароматическим углеводородам с одинаковым числом углеродных атомов:

C_6H_{14}	C_6H_{12}	цикло- C_6H_{12}	C_6H_6
26	63	77	106 .

Цетановое число (ЦТ) – условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах цетана (гексадекана) в смеси с α -метилнафталином, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре дизеля, что и топливо.

При этом цетановое число цетана $C_{16}H_{34}$ принимается равным 100, а α -метилнафталина $\alpha-C_{10}H_7-CH_3$ равным нулю.

14.3. Общая схема переработки нефти

В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку и процессы первичной и вторичной переработки.

Подготовка извлеченной из недр нефти ставит целью удаление из нее механических примесей, растворенных солей и воды и стабилизацию по составу. Данные операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти (первичные процессы) заключается в разделении ее на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является прямая гонка нефти.

Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Данные процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их

природы, то есть являются химическими процессами.

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) по назначению на:

- процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
- процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
- процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
- процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка);

б) по условиям протекания на:

- термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов;

в) по состоянию перерабатываемого сырья на:

- процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

Важнейшими из вторичных процессов являются термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов. На рис. 14.1 представлена общая схема переработки нефти и нефтепродуктов.

14.4. Подготовка нефти к переработке

Извлеченная из скважин сырая нефть содержит попутные газы (50–100 м³/т), пластовую воду (200–300 кг/т) и растворенные в воде минеральные соли (10–15 кг/т), которые отрицательно сказываются на транспортировке, хранении и последующей переработке ее. Поэтому подготовка нефти к переработке обязательно включает следующие операции:

- удаление попутных (растворенных в нефти) газов или стабилизация нефти;
- обессоливание нефти;
- обезвоживание (дегидратация) нефти.

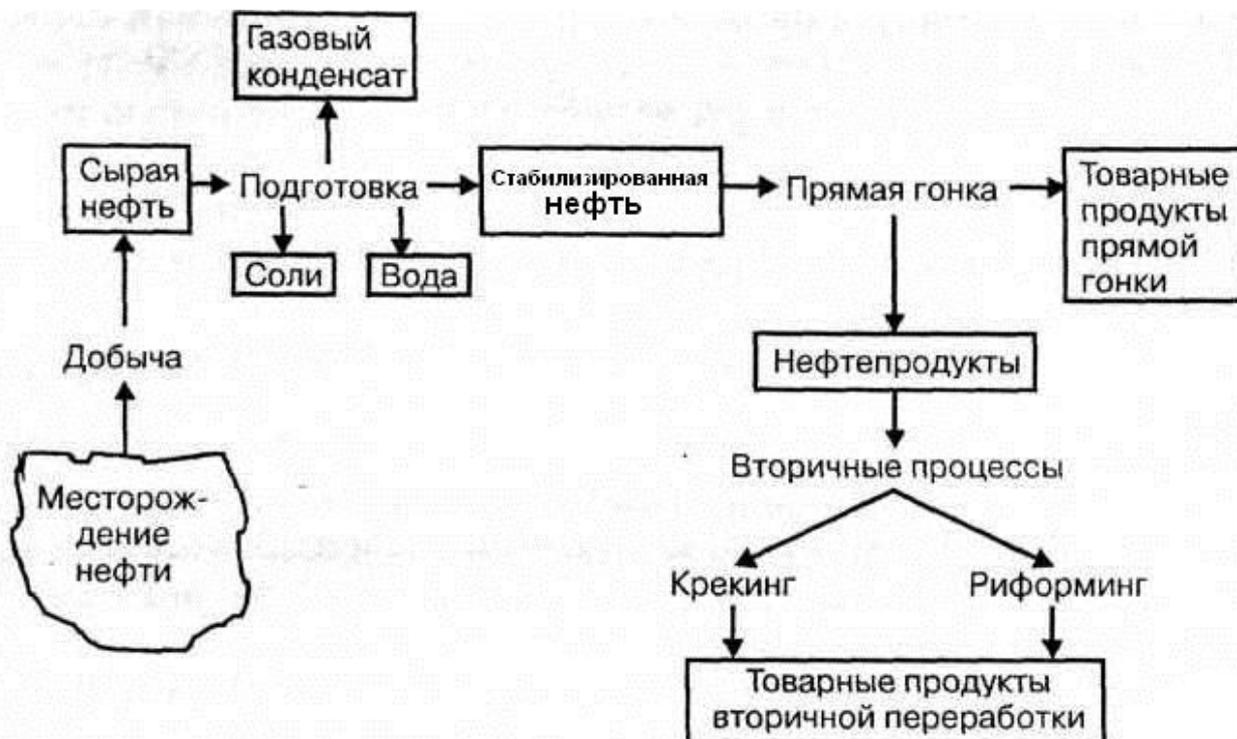


Рисунок 14.1 – Общая схема переработки нефти

На крупных месторождениях нефти эти операции объединены в единую систему, включающую сбор, транспортировку и обработку нефти, газа и воды. На рис. 14.2 представлена подобная система.

Сырая нефть из скважин 1 под собственным давлением направляется к групповым замерным установкам (ГЗУ) 2, в которых нефтяной газ отделяется от жидкости и замеряются количества данных продуктов. Затем газ вновь смешивается с нефтью и водой и полученная смесь подается по коллектору (длиной до 8 км) 3 в дожимную насосную станцию 4, где газ отделяется от нефти. Газ поступает на газоперерабатывающий завод (ГПЗ) 5, а частично дегазированная нефть направляется на установку подготовки нефти (УПН) 6. На УПН проводятся операции окончательной дегазации, обессоливания и обезвоживания нефти. Газ далее направляется на ГПЗ, а вода – на установку очистки 7. Очищенная вода закачивается насосами 8 в нефтяной пласт через нагнетательные скважины 9. Обессоленная и обезвоженная нефть из УПН поступает в герметизированные резервуары 10, из которых насосами перекачивается в установку «Рубин» для определения качества и количества нефти. При удовлетворительном результате нефть подается в товарные резервуары 11 и из них в магистральный нефтепровод 13, транспортирующий нефть на нефтеперерабатывающие заводы. При неудовлетворительном качестве подготовки нефти она возвращается из установки «Рубин» в УПН.

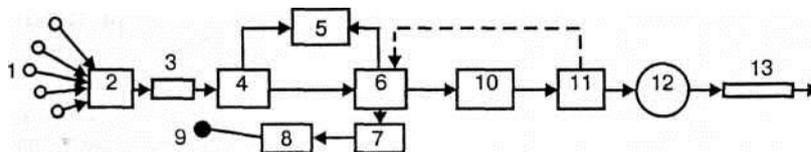


Рисунок 14.2 – Схема сбора нефти, газа и воды на нефтяных промыслах:

1 – скважины; 2 – групповая замерная установка; 3 – коллектор; 4 – дожимная насосная станция; 5 – газоперерабатывающий завод; 6 – установка подготовки нефти; 7 – установка очистки воды; 8 – насосы; 9 – нагнетательные скважины; 10 – герметизированные резервуары; 11 – установка «Рубин»; 12 – товарные резервуары; 13 – магистральный нефтепровод.

В настоящее время разрабатываются методы магистральной транспортировки газонасыщенных нефтей, то есть доставки потребителю нефти и газа по одному трубопроводу. Это позволяет уменьшить расход энергии на перекачку продукта за счет снижения его вязкости и более полно утилизировать попутные нефтяные газы.

Стабилизация нефти. Сырая нефть содержит значительное количество растворенных в ней легких углеводородов C_1 – C_4 . При транспортировке и хранении нефти они могут выделяться, вследствие чего состав нефти будет меняться. Чтобы избежать потери газа и вместе с ним легких бензиновых фракций и предотвратить загрязнение атмосферы, эти продукты должны быть извлечены из нефти до ее переработки. Подобный процесс выделения легких углеводородов из нефти в виде попутного газа называется *стабилизацией* нефти. В зависимости от условий стабилизацию нефти осуществляют методом сепарации непосредственно в районе ее добычи на замерных установках, дожимных станциях и УПН (рис. 14.2) или на газоперерабатывающих заводах (рис. 14.3).

В первом случае попутный газ отделяют от нефти многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (траппах), в которых последовательно снижаются давление и скорость потока нефти. В результате происходит десорбция газов, совместно с которыми удаляются и затем конденсируются летучие жидкие углеводороды, образуя «газовый конденсат». При сепарационном методе стабилизации в нефти остается до 2 % углеводородов состава C_1 – C_4 .

Обессоливание и обезвоживание нефти. Удаление из нефти солей и воды происходит на промысловых установках подготовки нефти и непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

В обоих случаях процессы обессоливания и обезвоживания нефти связаны с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода. При этом на промыслах разрушаются эмульсии естественного происхождения, образовавшиеся в процессе добычи нефти, а на заводе – искусственные эмульсии,

полученные при многократной промывке нефти водой для удаления из нее солей. После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0 % и 100–1800 мг/л соответственно, и на второй стадии до 0,05–0,1% и 3–5 мг/л.

Для разрушения нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические и электрические методы. При *химическом методе обезвоживания* нагретую нефтяную эмульсию обрабатывают деэмульгаторами. В качестве последних используются различные неионогенные ПАВ типа защитных коллоидов: оксиэтилированные жирные кислоты, метил- и карбоксиметилцеллюлозу, лигносульфоновые кислоты и др. Наиболее эффективное удаление солей и воды достигается при электротермохимическом методе обессоливания, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле.

Установки *электротермохимического* удаления солей и воды, или *электрообессоливающие установки (ЭЛОУ)*, используются как на промыслах, так и на нефтеперегонных заводах. В данном методе разрушение нефтяной эмульсии происходит в аппаратах –электродегидрататорах под воздействием переменного тока напряжением 30–45 кВ, что вызывает передвижение и слипание капель воды, содержащих соли, и ее отделение от нефти. На рис. 14.3 представлена принципиальная схема ЭЛОУ.

Нефть из сырьевого резервуара 1 с добавками деэмульгатора и слабого щелочного или содового раствора проходит через теплообменник 2, подогревается в подогревателе 3 и поступает в смеситель 4, в котором к нефти добавляется вода. Образовавшаяся эмульсия последовательно проходит электродегидрататоры 5 и 6, в которых от нефти отделяется основная масса воды и растворенных в ней солей, вследствие чего содержание их снижается в 8–10 раз. Обессоленная нефть проходит теплообменник 2 и после охлаждения в холодильнике 7 поступает в сборник 8. Отделившаяся в электродегидрататорах вода отстаивается в нефтеотделителе 9 и направляется на очистку, а отделившаяся нефть присоединяется к нефти, подаваемой в ЭЛОУ.

Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок гонки нефти и снижает расход тепла, а также уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов.

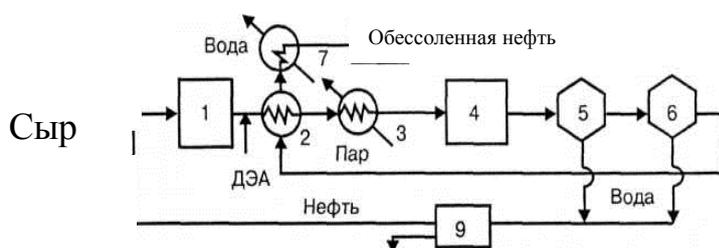


Рисунок 14.3 – Принципиальная схема ЭЛОУ:

1 – резервуар нефти; 2 – теплообменник; 3 – подогреватель; 4 – смеситель; 5 – электродегидрататор I ступени; 6 – электродегидрататор II ступени; 7 – холодильник; 8 – сборник обессоленной нефти; 9 — нефтеотделитель.

14.5. Первичная перегонка нефти

Первичная перегонка нефти (прямая гонка) — процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Прямой гонке подвергается вся добываемая нефть. В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно-масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

Процесс прямой гонки проводится в установках трубчатого типа (название — по названию трубчатых печей), которые включают трубчатые печи различного типа, ректификационные и отпарные колонны, теплообменники и холодильники. В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делятся на:

- *одноступенчатые*, работающие при атмосферном давлении (АТ);и
- *двухступенчатые* (атмосферно-вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5—8 кПа.

Продуктами прямой гонки на установках АТ являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка — мазута. На установках АВТ на второй ступени подвергается разгонке мазут с образованием смазочных масел и остатка — гудрона, перерабатываемого в битум, пек, нефтяной кокс. Этим на установках АВТ достигается большая глубина переработки нефти, нежели на установках АТ. На рис. 14.4 представлена технологическая схема установки АВТ, работающей по топливно-масляному варианту.

Нефть из ЭЛОУ последовательно проходит через теплообменники 4, нагреваясь за счет теплоты дистиллятов атмосферной и вакуумной перегонки, и подается насосом под давлением $1,5-2,0 \cdot 10^5$ Па в трубчатую печь 1, где нагревается до 350 °С. Из печи парожидкостная смесь поступает в ректификационную колонну I ступени 3, в которой давление снижается до 0,1 МПа и происходит испарение летучих фракций нефти и отделение их паров от мазута. По высоте колонны в точно определенных интервалах температур отбираются дистилляты, которые поступают в секции отпарной колонны 6 для

дополнительного отделения летучих углеводородов, которые вместе с водяным паром возвращаются в колонну 3.

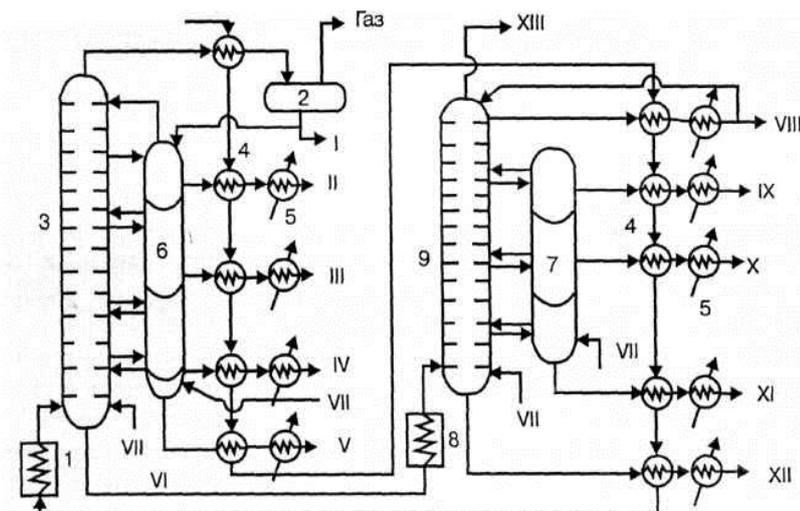


Рисунок 8.4 – Технологическая схема установки АВТ:

1 – трубчатая печь подогрева нефти; 2 – сепаратор газа; 3 – ректификационная колонна атмосферного давления; 4 – теплообменники-конденсаторы; 5 – холодильники; 6,7 – отпарные колонны; 8 – трубчатая печь подогрева мазута; 9 – вакуумная ректификационная колонна. I – бензин; II – лигроин; III – керосин; IV – дизельное топливо; V – газойль; VI – мазут; VII – пар; VIII – веретенное масло; IX – машинное масло; X – легкое цилиндрическое масло; XI – тяжелое цилиндрическое масло; XII – гудрон; XIII – газы.

Отобранные дистилляты проходят через теплообменники 4 и после охлаждения в холодильниках 5 отводятся как товарные продукты из установки. Бензиновый дистиллят через теплообменник 4 поступает в сепаратор газа 2 и после отделения газа выводится как товарный продукт, а частично подается на орошение колонны. Образующийся в количестве до 55 % мазут из нижней части колонны 3 подается в печь 8 и оттуда в колонну II ступени 9, работающую при остаточном давлении 0,005–0,008 МПа, где разделяется на дистилляты. В нижнюю часть колонн 3 и 9 подается острый пар, что снижает температуру кипения и способствует более полному отделению легких фракций.

Аппаратура, применяемая при прямой гонке нефти и других процессах нефтепереработки, должна обеспечивать нагревание сырья до высоких температур, при которых процесс протекает с достаточной скоростью и достаточно четким разделением получаемых продуктов. Основными аппаратами в данных процессах нефтепереработки являются трубчатые печи и ректификационные колонны.

В трубчатых печах нефть и мазут проходят по трубам, расположенным внутри печи, и нагреваются за счет теплоты сгорания жидкого или газообразного топлива.

Печь состоит из двух камер: *радиационной*, где размещаются горелки и радиантные трубы, воспринимающие теплоту излучения, и *конвекционной*, в которой расположены трубы, обогреваемые дымовыми газами, выходящими из камеры радиации. Конструкции трубчатых печей весьма разнообразны. Они различаются способом передачи тепла (радиантные, конвекционные, радиантно-конвекционные), способом сжигания топлива (с пламенным и беспламенным горением), расположением труб змеевика. Экономически наиболее эффективными являются печи беспламенного типа с излучающими стенками. Производительность трубчатых печей установок АВТ составляет от 100 до 1000 т/ч при коэффициенте полезного действия (коэффициенте использования теплоты) до 80 %. Из многочисленных конструкций ректификационных колонн в установках прямой гонки используются, главным образом, барботажные колпачковые колонны тарельчатого типа. Они содержат от 30 до 60 тарелок прямого действия с подвижными клапанами, что обеспечивает динамический режим работы колонны и постоянство скорости паров ректифицируемого продукта. Состав и выход продуктов прямой гонки зависят от типа процесса и состава перегоняемой нефти. В табл. 14.1 приведен выход дистиллятов прямой гонки нефти по топливно-масляному варианту процесса.

Таблица 14.1 – Состав продуктов прямой гонки

Продукты	Интервал температур кипения, °С	Выход, %
<i>Первая 1 ступень АВТ</i>		
Бензин	До 170	14,5
Лигроин	160–200	7,5
Керосин	200–300	18,0
Дизельное топливо	300–350	5,0
Мазут (остаток)	выше 350	55,0
<i>Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)</i>		
Веретенное масло	230–250	10–12
Машинное масло	260–305	5
Легкое цилиндрическое масло	315–325	3
Тяжелое цилиндрическое масло	350–370	7
Гудрон (остаток)	Выше 370	27–30

На современных нефтеперерабатывающих заводах используются

комбинированные установки ЭЛОУ–АВТ, в которых совмещены процессы обессоливания и прямой гонки нефти. Мощность их достигает 6 млн т перерабатываемой нефти в год. Применение комбинированных установок значительно улучшает технико-экономические показатели процесса переработки нефти. Расходные коэффициенты для таких установок составляют: пар – 49 кг, вода – 4,8 м³, электроэнергия – 37,5-10³ кДж, жидкое топливо – 33,4 т на 1 т перерабатываемой нефти.

Вопросы для самоподготовки

1. Какие химические элементы входят в состав нефти?
2. Какой химический элемент преобладает в составе нефти?
3. В каких пределах колеблется плотность нефтей?
4. Какие органические вещества входят в состав низкомолекулярной части нефти?
5. Какие органические вещества входят в состав высокомолекулярной части нефти?
6. Какие химические соединения входят в состав неуглеродной части нефти?
7. Какие нефти относятся к малосернистым?
8. Какие нефти относятся к сернистым?
9. Какие нефти относятся к высокосернистым?
10. Каким методом извлекают нефть при высоком давлении нефти в пласте?
11. Каким методом извлекают нефть при малом давлении нефти в пласте?
12. Каким методом извлекают нефть при глубоком залегании и малом давлении нефти в пласте?
13. Для каких целей используют консистентные смазки?
14. Для каких целей используют смазочные масла?
15. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять смазочные масла?
16. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять топлива для двигателей внутреннего сгорания?
17. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять моторные топлива?
18. Чему равно октановое число изооктана?
19. Как называется процесс выделения из нефти растворенных в ней легких углеводородов?
20. Перечислите основные методы обезвоживания нефти.
21. Какие нефтепродукты относятся к продуктам прямой гонки на одноступенчатых установках, работающих при атмосферном давлении?

Вопросы для тестового контроля к теме 14

1. Какие химические элементы входят в состав нефти?

а) С, Н, S, O, N; б) Si, S, Ca, Mg, C; в) С, К, Se, P, Si; г) С, Н, Si, S, P, Si.

2. Какой химический элемент преобладает в составе нефти?

а) Н; б) С; в) S; г) O; д) N.

3. В каких пределах колеблется плотность нефтей?

а) 0,64–0,72 т/м³; б) 0,74–0,82 т/м³; в) 0,82–0,90 т/м³; г) 1,18–1,29 т/м³.

4. Какие органические вещества входят в состав низкомолекулярной части нефти?

а) алканы, фенолы, ароматические углеводороды с боковыми цепями, полициклические углеводороды смешанного строения;

б) фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы, производные пиридина и хинолина, амины и сернистые тиофен, тиоспирты и тиоэфиры.

в) высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения;

г) алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические углеводороды.

5. Какие органические вещества входят в состав высокомолекулярной части нефти?

а) алканы, фенолы, ароматические углеводороды с боковыми цепями, полициклические углеводороды смешанного строения;

б) фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы, производные пиридина и хинолина, амины и сернистые тиофен, тиоспирты и тиоэфиры;

в) высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения;

г) алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические углеводороды.

6. Какие химические соединения входят в состав неуглеродной части нефти?

а) алканы, фенолы, ароматические углеводороды с боковыми цепями, полициклические углеводороды смешанного строения;

б) фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы, производные пиридина и хинолина, амины и сернистые тиофен, тиоспирты и тиоэфиры;

в) высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с

боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения;

г) алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические углеводороды.

7. Какие нефти относятся к малосернистым?

а) с содержанием S до 0,5 %; б) с содержанием S от 0,5 до 2,0 %; в) с содержанием S выше 2,0 %; г) с содержанием родонитов аммония и калия до 1 %.

8. Какие нефти относятся к сернистым?

а) с содержанием S до 0,5 %; б) с содержанием S от 0,5 до 2,0 %; в) с содержанием S выше 2,0 %; г) с содержанием родонитов аммония и калия до 1 %.

9. Какие нефти относятся к высокосернистым?

а) с содержанием сероводорода более 2 %; б) с содержанием S от 0,5 до 2,0 %; в) с содержанием S выше 2,0 %; г) с содержанием родонитов аммония и калия до 1 %.

10. Каким методом извлекают нефть при высоком давлении нефти в пласте?

а) компрессионным; б) глубинно-насосным; в) гидравлическим; г) фонтанным.

11. Каким методом извлекают нефть при малом давлении нефти в пласте?

а) компрессионным; б) глубинно-насосным; в) гидравлическим; г) фонтанным.

12. Каким методом извлекают нефть при глубоком залегании и малом давлении нефти в пласте?

а) компрессионным; б) глубинно-насосным; в) гидравлическим; г) фонтанным.

13. Среди предложенных нефтепродуктов выберите моторные топлива:

а) моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла; б) авиакеросины; в) автомобильные и тракторные бензины; г) мазут, гудрон.

14. Среди предложенных нефтепродуктов выберите котельные топлива:

а) моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла; б) авиакеросины; в) автомобильные и тракторные бензины; г) мазут, гудрон.

15. Среди предложенных нефтепродуктов выберите реактивное топливо:

а) моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла; б) авиакеросины; в) автомобильные и тракторные бензины; г) мазут, гудрон.

16. Среди предложенных нефтепродуктов выберите смазки:

а) моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла; б) авиакеросины; в) автомобильные и тракторные бензины; г) мазут, гудрон.

17. Для чего используют консистентные смазки?

- а) для отвода тепла;
- б) для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений;
- в) для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла;
- г) для защиты от коррозии.

18. Для чего используют смазочные масла?

- а) для отвода тепла от деталей;
- б) для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений;
- в) для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла;
- г) для защиты от коррозии металлических деталей.

19. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять смазочные масла?

- а) детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;
- б) вязкость, температура застывания, коксуемость, детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;
- в) подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства;
- г) вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства.

20. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять топлива для двигателей внутреннего сгорания?

- а) детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;
- б) вязкость, температура застывания, коксуемость, детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;
- в) подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства;
- г) вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства.

21. Каким основным эксплуатационным характеристикам должны удовлетворять моторные топлива?

- а) детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;
- б) вязкость, температура застывания, коксуемость, детонационная

стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства;

в) подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства;

г) вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства.

22. Условной единицей измерения детонационной стойкости топлива для карбюраторных двигателей является:

а) бутановое число; б) гексановое число; в) метановое число; г) октановое число; д) цетановое число.

23. Условной единицей измерения детонационной стойкости топлива для дизельных двигателей является:

а) бутановое число; б) гексановое число; в) метановое число; г) октановое число; д) цетановое число.

24. Чему равно октановое число изооктана?

а) 0; б) 92; в) 96; г) 100.

25. Чему равно октановое число н-гептана?

а) 0; б) 92; в) 96; г) 100.

26. Какой углеводород обладает большей детонационной стойкостью?

а) C_2H_6 ; б) C_7H_{16} ; в) C_4H_{10} ; г) C_6H_{14} .

27. Какой класс углеводородов при одинаковом числе атомов углерода обладает наибольшей детонационной стойкостью?

а) алканы; б) алкены; в) нафтены; г) ароматические углеводороды.

28. Чему равно цетановое число цетана?

а) 0; б) 40; в) 72; г) 100.

29. Чему равно цетановое число α -метилнафталина?

а) 0; б) 40; в) 72; г) 100.

30. Среди предложенных методов переработки нефти выберите первичный процесс переработки нефти:

а) термический крекинг; б) каталитический крекинг; в) риформинг; г) ректификация.

31. Как называется процесс выделения из нефти растворенных в ней лёгких углеводородов C_1-C_4 в виде попутного газа?

а) перегонка; б) обессоливание; в) обезвоживание; г) стабилизация.

32. Неиногенные ПАВ используют в процессе подготовки нефти к переработке для:

а) перегонки; б) обессоливания; в) обезвоживания; г) стабилизации.

33. Отстаивание нефти применяют для:

а) стабилизации; б) обессоливания; в) перегонки; г) разрушения нефтяных эмульсий.

34. Как называется процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки на отдельные дистилляты с определенным интервалом кипения?

а) термический крекинг; б) каталитический крекинг; в) риформинг; г) ректификация.

35. Какой нефтепродукт относится к продуктам прямой гонки на одноступенчатых установках, работающих при атмосферном давлении?

а) дизельное топливо; б) веретенное масло; в) гудрон; г) легкое цилиндрическое масло.

36. Какой нефтепродукт получают методом прямой гонки мазута на двухступенчатых установках АВТ?

а) лигроин; б) мазут; в) керосин; г) гудрон.

37. В какой части ректификационной колонны самая низкая температура?

а) нижней; б) средней; в) верхней; г) температура по высоте колонны постоянна.

Тема 15

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Вопросы

15.1. Крекинг нефтепродуктов.

15.1.1. Виды крекинг-процесса.

15.1.2. Термохимические превращения углеводородов.

15.1.3. Каталитический крекинг нефтепродуктов.

15.1.4. Гидрокрекинг нефтепродуктов.

15.2. Каталитический риформинг нефтепродуктов.

15.2.1. Физико-химические основы процесса риформинга.

15.2.2. Технология каталитического риформинга.

15.3. Очистка нефтепродуктов.

15.4. Коксование нефтяных остатков.

15.1. Крекинг нефтепродуктов

15.1.1. Виды крекинг-процесса

Крекинг – вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Применение вторичных процессов в нефтепереработке позволяет увеличить на 30–35 % выход светлых продуктов (моторных топлив), повысить их антидетонационные свойства и термическую

стабильность, а также расширить диапазон производимого переработкой нефти химического сырья.

Крекинг нефтепродуктов может быть термическим и каталитическим. Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550 °С и давлениях до 5 МПа. В настоящее время термический крекинг используется для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи), α -олефинов для производства моющих веществ. Для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина, используется преимущественно метод каталитического крекинга. Это объясняется тем, что каталитические процессы нефтепереработки по сравнению с термическими имеют ряд преимуществ. К ним относятся:

- высокая скорость превращений углеводородов и, как следствие, более мягкие условия процесса и меньшие энергозатраты;
- увеличенный выход товарных продуктов, в том числе высокого качества (октановое число, стабильность);
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

15.1.2. Термохимические превращения углеводородов

При высоких температурах углеводороды нефтяного сырья подвергаются разнообразным превращениям. Это первичные реакции деструкции, приводящие к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой, и вторичные реакции изомеризации и конденсации, в результате которых образуются продукты с той же или большей молекулярной массой.

Тип этих реакций и, следовательно, скорость, глубина и последовательность превращений зависят от стабильности углеводородов различных классов в условиях крекинга. Мерой стабильности с достаточной степенью точности может служить величина изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов $AG^{\circ}_{об}$, который является функцией температуры. В табл. 15.1 приведены значения $AG^{\circ}_{об}$ углеводородов различных классов с одинаковым числом атомов углерода и углеводородов одного класса (алканов) с различным числом атомов углерода.

Из табл. 15.1 можно сделать следующие выводы:

1. При низкой температуре (298 К) углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, по уменьшению их стабильности располагаются в ряд (ряд термической устойчивости)

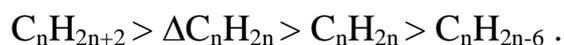


Таблица 15.1 – Значения $\Delta G^\circ_{об}$, кДж/моль углерода

Углеводород	Формула	Температура, К		
		298	800	1200
Гексан	C_6H_{14}	-0,29	317,9	554,9
Циклогексан	C_6H_{12}	31,8 87,6	221,2	300,5
Гексен-1	C_6H_{12}	129,9		
Бензол	C_6H_6			
Метан, Этан	CH_4	-50,8	-2,3 66,6	41,0
Пропан	C_2H_6	-32,9	127,4	151,6
Бутан	C_3H_8	-23,5	185,0	255,4

2. Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому при высокой температуре (температуре крекинга) положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется :

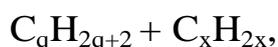


3. Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы (числа атомов углерода).

Таким образом, при температуре крекинга в первую очередь деструкции подвергаются алканы и нафтены преимущественно с высокой молекулярной массой, а наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды и алкены. В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические углеводороды и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при крекинге могут быть сведены к следующим типам.

1. Термическая деструкция алканов по схеме

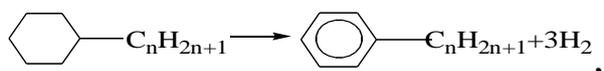


$$\text{где } n = m + p; m = q + x .$$

При этом в соответствии с рядом термической устойчивости из продуктов реакции деструктируются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции деструкции по связи C–C, энергия которой равна

315–370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи С–Н, энергия которой составляет 380–410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

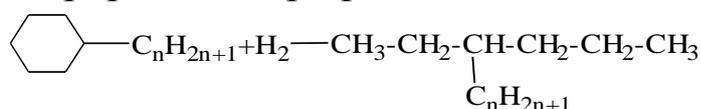
2. *Превращения нафтенов*, в том числе реакции:
дегидрирования



деалкилирования

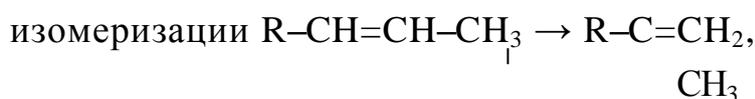


гидрирования с разрывом цикла



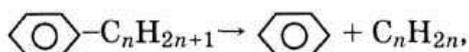
3. *Превращения алкенов*, в том числе реакции:

деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов

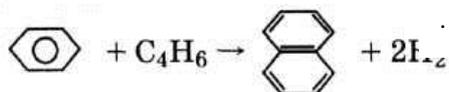


4. *Синтез и превращения ароматических углеводородов* по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:

деалкилирования



конденсации с алкадиенами



Из этих реакций реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада нафтенов – по молекулярному механизму.

Скорость реакций первичной деструкции алканов и высших алкенов, а также скорость реакции деалкилирования приближенно описывается уравнением реакции первого порядка (15.1):

$$U = \frac{d_x}{d\tau} k_{cp} (1 - X)$$

где k_{cp} – усредненная константа скорости;
 X – степень превращения сырья;
 τ – время.

При углублении процесса крекинга константа скорости уменьшается вследствие тормозящего действия продуктов деструкции и в уравнение 15.1 вводятся эмпирические поправки. Глубина превращения крекируемого сырья и выход целевого продукта – бензина зависят от температуры, времени пребывания сырья в зоне высоких температур и давления.

С ростом температуры выход бензина сначала увеличивается вследствие ускорения деструкции нестабильных тяжелых углеводородов, а затем падает в результате разложения образовавшихся легких углеводородов до газообразных продуктов (рис. 15.1 а).

При увеличении времени контактирования выход бензина сначала также возрастает, а затем снижается вследствие тех же причин (рис. 15.2 б). Влияние давления при достаточно высокой и постоянной температуре на выход бензина аналогично влиянию температуры. Поэтому для повышения выхода бензина процесс крекинга ведут при умеренно повышенном давлении, а для увеличения выхода газа – при пониженном давлении (рис. 15.2 в).

Таким образом, максимальный выход бензина при крекинге достигается при некоторых оптимальных значениях параметров процесса.

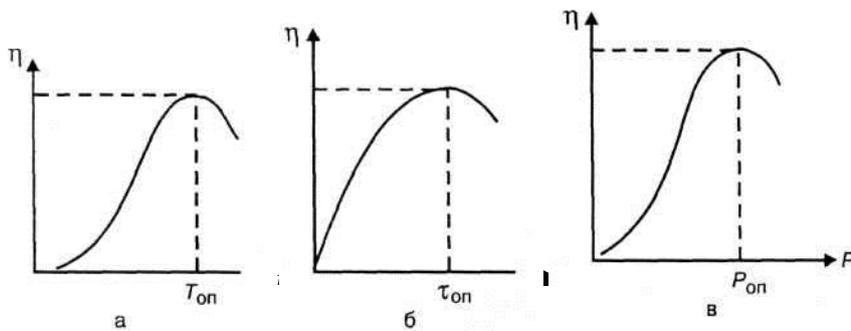


Рисунок 15.1 – Зависимость выхода бензина при крекинге от температуры (а), времени контактирования (б) и давления (в)

15.1.3. Каталитический крекинг нефтепродуктов

Крекинг нефтяного сырья в присутствии катализаторов (каталитический крекинг) имеет ряд особенностей, которые обусловили широкое использование его в нефтеперерабатывающей промышленности для производства моторных топлив. К этим особенностям относятся:

- высокая скорость процесса, в 500–4000 раз превышающая скорость процесса

термического крекинга;

- увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, характеризующихся высоким октановым числом и стабильностью при хранении;
- большой выход газообразных продуктов, содержащих углеводороды C_1-C_4 , являющихся сырьем для органического синтеза.

К катализаторам, используемым в каталитическом крекинге, предъявляются следующие требования:

- селективность;
- высокая активность при температуре крекинга,
- стабильность активности;
- устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

Мерой активности катализатора при крекинге является «индекс активности», определяемый экспериментально на лабораторных установках. Индекс активности равен выходу бензина, перегоняющегося до 200 °С при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях.

Стабильностью катализатора называется его способность сохранять свою активность во время эксплуатации. Катализаторы каталитического крекинга достаточно быстро дезактивируются вследствие отложения на поверхности зерен кокса и нуждаются в регенерации.

В каталитическом крекинге в качестве катализаторов ранее применялись природные глины с содержанием оксида алюминия до 25 % и индексом активности около 35. В настоящее время все установки каталитического крекинга работают на синтетических алюмосиликатных катализаторах, содержащих в своем составе цеолиты с индексом активности около 50: $nNa_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot qH_2O$. Селективность катализатора может быть повышена введением в его состав оксида рения.

Носителем активности подобных катализаторов является гидратированный алюмосиликат $HAIO_2 \cdot SiO_2$, сохраняющий активность до 700 °С. Все реакции, протекающие на поверхности алюмосиликатного катализатора, имеют цепной характер. Последовательность реакций крекинга углеводородов различных классов определяется скоростью адсорбции их на зернах катализатора, так как при температуре крекинга процесс идет в диффузионной области и лимитируется скоростью диффузии молекул сырья к поверхности катализатора. При этом ароматические углеводороды деалкилируются с образованием алкенов и простейших ароматических углеводородов, нефтены дегидрируются, деалкилируются и расщепляются с разрывом цикла. Алкены, образовавшиеся при крекинге, деструктурируются, изомеризуются и гидрируются с образованием циклических и ароматических углеводородов.

Важнейшим направлением превращений при каталитическом крекинге являются реакции алканов, которые подвергаются реакциям деструкции и изомеризации. Последовательность реакций алканов на алюмосиликатном катализаторе может быть представлена в следующем виде:

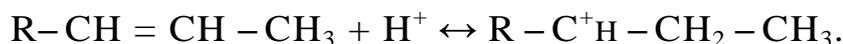
1. Протонирование катализатора



2. Дегидрирование алкана до алкена под воздействием термического фактора:

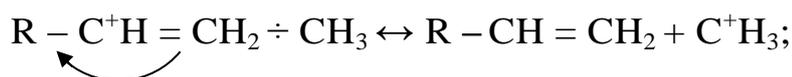


3. Образование вторичного карбкатиона:

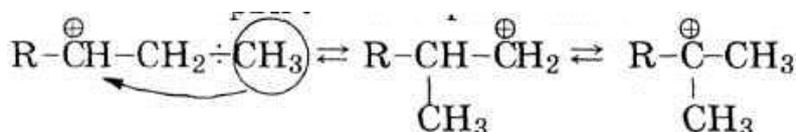


4. Превращение вторичного карбкатиона по двум схемам:

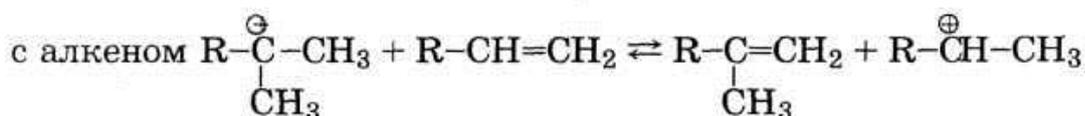
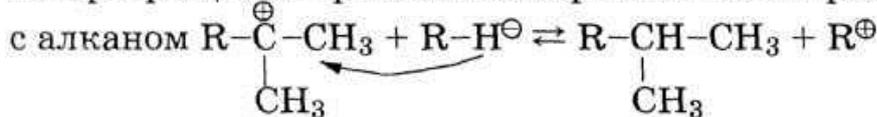
1) крекинг до алкена:



2) изомерия в стабильный третичный карбкатион через нестабильный первичный карбкатион:



5. Превращение третичного карбкатиона по реакциям:



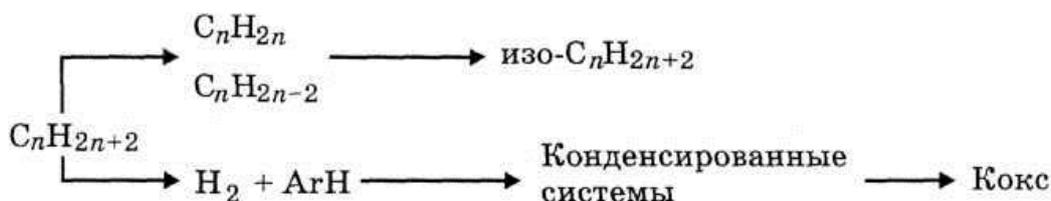
с образованием конечных продуктов – изоалкана и изоалкена и вторичного карбкатиона, генерирующего цепь.

Распад молекул алканов может происходить в различных участках углеродной цепи, однако вероятность распада с образованием метана, этана и этилена незначительна. Поэтому в газе каталитического крекинга

содержатся преимущественно углеводороды C_3-C_4 . Таким образом, при каталитическом крекинге образуются преимущественно алканы и алкены изостроения и ароматические углеводороды и крекинг-бензин имеет высокое октановое число.

Вследствие низкой энергии активации реакций на алюмосиликатных катализаторах скорость их незначительно зависит от температуры. Она определяется, главным образом, активностью катализатора. Давление влияет на скорость реакций поликонденсации и коксообразования и практически не оказывает влияния на скорость распада углеводородов, протекающих на поверхности катализатора.

Характерной особенностью процесса каталитического крекинга является перераспределение (диспропорционирование) водорода. Это явление связано с тем, что в системе протекают одновременно как реакции дегидрирования с образованием алкенов, полимеризующихся на поверхности катализатора до кокса, так и реакции гидрирования и образования насыщенных соединений. Таким образом, в процессе крекинга одни молекулы обедняются водородом, а другие им насыщаются:



Перераспределение водорода в процессе каталитического крекинга вызывает отложение кокса на поверхности катализатора и потерю его активности. Вследствие этого появляется необходимость в непрерывной регенерации катализатора, что достигается выжиганием кокса в токе воздуха. Поэтому работа катализатора при крекинге состоит из двух последовательных стадий: рабочего процесса в реакторе и восстановления активности в регенераторе (регенерация), как показано на рис. 15.2.



Рисунок 15.2 – Схема действия катализатора при крекинге

Существующие установки каталитического крекинга делятся на три типа:

- периодического действия со стационарным слоем катализатора;
- непрерывного действия с движущимся слоем катализатора;
- непрерывного действия с кипящим слоем микросферического или пылевидного катализатора. Установки этого типа наиболее распространены.

Сырьем для каталитического крекинга служат нефтепродукты, выкипающие в интервале 200–500 °С. К ним относятся:

- широкая фракция прямой гонки мазута;
- соляровая фракция термического крекинга;
- газойль коксования нефтяных остатков.

Сырье должно удовлетворять определенным требованиям по содержанию смол, сернистых и азотистых соединений. Поэтому перед крекингом его подвергают гидроочистке.

Основными параметрами процесса каталитического крекинга являются температура, время контактирования паров сырья с катализатором и кратность циркуляции катализатора. Современные промышленные процессы каталитического крекинга используют непрерывно циркулирующий поток катализатора. Отношение массы катализатора к массе сырья, подаваемых в реактор, называется кратностью циркуляции катализатора (кг/кг):

$$N = m_k/m_c, \quad (15.2)$$

где m_k — масса катализатора, подаваемая в реактор, кг/ч;

m_c — масса сырья, подаваемая в реактор, кг/ч.

От кратности циркуляции катализатора зависят время пребывания его в зоне реакции и степень его закоксованности, а также количество теплоты, вносимой с катализатором в реактор как теплоносителем. С увеличением кратности циркуляции возрастает активность катализатора, повышается выход бензина и газа, но увеличиваются размеры регенератора и расход энергии на транспортировку катализатора в установке. Оптимальные значения параметров каталитического крекинга: температура 480–490 °С, давление 0,1–0,2 МПа, объемная скорость сырья 1,5–3,0 ч⁻¹, кратность циркуляции катализатора 2,5–7,0 кг/кг.

На рис. 15.3 представлена технологическая схема установки каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора 1–А/1–М. Крекируемое сырье через теплообменники 1 подается в печь 2. Нагретое сырье смешивается с рециркулятом (частью тяжелой фракции) и по катализаторопроводу поступает в реактор крекинга 5. В нижнюю отпарную зону реактора вводится водяной пар для отдувки катализатора. Пары продуктов реакции и водяной пар при температуре 450 °С из верхней части реактора 3 поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 4. Пары бензина и водяной пар отбираются с верхней части колонны, проходят холодильник-конденсатор 5 и поступают в сепаратор 6, в котором разделяются на

водяной слой, бензиновый слой и газ. Газ компрессируется и подается на газо-фракционирование, а бензин поступает на ректификацию. Часть бензина отбирается на орошение колонны.

Дизельное топливо и тяжелая фракция проходят через секции отпарной колонны 7, охлаждаются в теплообменниках 1 и холодильниках 8 и отводятся как товарные продукты. Часть тяжелой фракции в виде рециркулята смешивается с сырьем и подается в реактор 3, а часть направляется на орошение нижней части колонны 4. Смесь тяжелых жидких продуктов крекинга и катализаторной пыли из низа колонны 4 поступает в шламоотделитель 9, из которого шлам возвращается в реактор 3, а богатый ароматическими углеводородами декантат отводится с установки.

Деактивированный в процессе работы катализатор из кипящего слоя реактора опускается в его отпарную зону и катализаторопроводом отводится в узел смешения с воздухом 10. Из него за счет воздушного потока катализатор переносится в регенератор 11, в котором создается кипящий слой. Основная часть воздуха для выжигания катализатора подается непосредственно в регенератор. Газы, образовавшиеся в результате выжигания кокса, проходят котел-утилизатор 12, электрофильтр 13 для улавливания катализаторной пыли и выбрасываются в атмосферу. Регенерированный катализатор из нижней части регенератора 11 поступает в катализаторопровод и вместе с сырьем и рециркулятом возвращается в реактор 3.

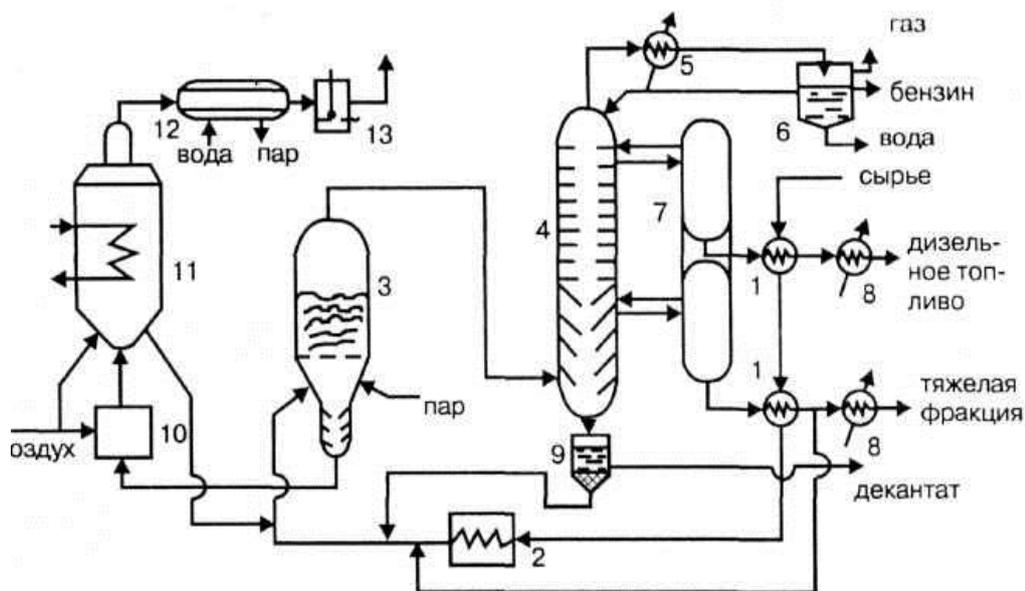


Рисунок 15.3 – Технологическая схема установки крекинга 1 - А/1 - М:

1 – теплообменники; 2 – трубчатая печь; 3 – реактор «КС»; 4 – ректификационная колонна; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – газоотделитель; 7 – отпарная колонна; 8 – холодильники; 9 – шламоотделитель; 10 – узел смешения; 11 – регенератор катализатора «КС»; 12 – котел-утилизатор;

13 – электрофильтр.

Основными аппаратами установки каталитического крекинга являются реактор кипящего слоя и регенератор катализатора кипящего слоя. Реактор крекинга «КС» представляет цилиндрический стальной аппарат диаметром 4 м и высотой 40 м с верхним штуцером для ввода паров сырья и нижним — для вывода отработанного катализатора. Внутренний объем реактора разделен на три зоны: реакционную, отпарную и отстойную. В отпарную зону подается водяной пар для отделения адсорбированных на катализаторе углеводородов. Реакционная зона реактора заполнена кипящим слоем катализатора, который создается парами сырья высотой 5–6 м и плотностью 400 кг/м³. Производительность реакторов составляет 800 т/сутки.

Регенератор катализатора «КС» выполнен в виде стального цилиндрического аппарата диаметром 12 м и высотой 30 м, футерованного изнутри огнеупорным кирпичом. Регенератор внутри разбит на зоны, в каждой из которых размещены устройства для подвода воздуха, вывода газов регенерации и змеевики для отвода реакционного тепла. Кипящий слой в регенераторе создается током воздуха. Температура выжигания кокса в регенераторе составляет 650–720 °С при расходе 12–15 кг воздуха на кг кокса. Производительность регенератора характеризуется массой кокса, выжигаемого в единицу времени с единицы реакционного объема. Для установок с микросферическим катализатором она составляет 12 – 14 кг/ч·м³.

Продуктами каталитического крекинга являются крекинг-бензин, легкий газойль (дизельное топливо), тяжелый газойль (широкая фракция) и крекинг-газ. В табл. 15.2 представлены выход и состав продуктов каталитического крекинга.

Таблица 15.2 – Выход и состав продуктов каталитического крекинга

Продукт	Выход, % массовых от	Состав отбираемой фракции	Температура, °С
Крекинг-газ	10–20	Углеводороды C ₃ –C ₅ 80 %, из них изостроения до 40 %	
Крекинг-бензин	30–55	Изоалкены 25 %, изоалканы до 55 %, ароматические углеводороды 20–30 %	до 195
Дизельное топливо	25–30	Ароматические углеводороды 40–80 %	195–350
Широкая фракция	5–20	Конденсированные углеводороды 40–60 %	350

Выход кокса при каталитическом крекинге составляет 4 – 8 %.

Расходные коэффициенты для установки крекинга «КС» (на 1т сырья): топливо жидкое – 6,7 кг, топливо газообразное – 9,5 кг, электроэнергия – $3,2 \cdot 10^5$ кДж, катализатор – 1,9 кг, водяной пар (потребляемый) – 270 кг, водяной пар (вырабатываемый) – 685 кг.

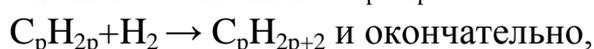
15.1.4. Гидрокрекинг нефтепродуктов

Особую разновидность крекинг-процессов представляет *гидрокрекинг*. Он относится к так называемым гидрогенизационным процессам нефтепереработки и проводится в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

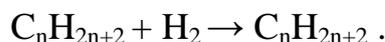
Подобные сложные контактные системы содержат гидрирующий компонент – металл (кобальт, никель, молибден, платина, вольфрам) и деструктирующий и изомеризующий компонент – алюмосиликаты или цеолиты. Применяются также оксиды и сульфиды металлов на алюмосиликатах.

Важнейшая особенность гидрокрекинга заключается в том, что в нем, наряду с реакциями распада тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают реакции гидрирования образовавшихся продуктов распада. Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

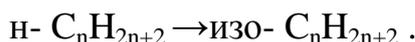
1. Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



2. Гидрирование алканов сырья, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:

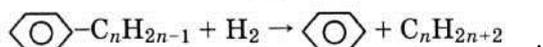
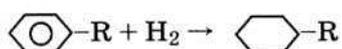


3. Изомеризация алканов



4. Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтенев.

5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом одновременно с реакциями углеводородной части сырья происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений – гидроочистка нефтепродуктов.

В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

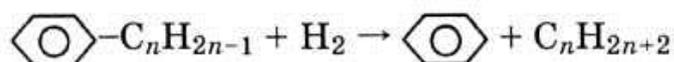
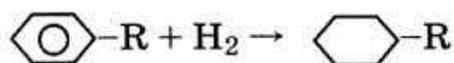
Сырьем для гидрокрекинга служат тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга), мазут, гудрон. В зависимости от вида сырья гидрокрекинг проводится в одну или две ступени, которые различаются режимом работы. Основными параметрами процесса гидрокрекинга, от которых зависят выход и состав продуктов, являются температура, давление водорода, объемная скорость сырья, соотношение между объемами циркулирующего водородсодержащего газа и сырья (кратность циркуляции) и содержание водорода в этом газе. Например, для установки одноступенчатого гидрокрекинга Л-16-1 с алюмо-кобальт-молибденовым катализатором принят следующий режим: температура – 400– 410 °С, давление – 5 МПа, объемная скорость – 1,0 ч⁻¹, кратность циркуляции водорода – 600 м³/м³, содержание водорода в циркулирующем газе 75 % об.

Процесс гидрокрекинга используется для производства автомобильных бензинов, реактивного и дизельного топлива, сырья для нефтехимического синтеза и, в частности, для получения бензина с высоким содержанием изоалканов для добавки к бензину риформинга с целью снижения в нем содержания ароматических углеводородов (рис. 15.4).



Рисунок 15.4 – Схема корректировки состава бензина

15.2. Каталитический риформинг нефтепродуктов

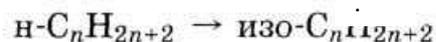
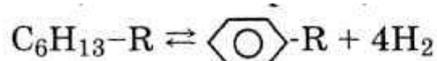


Риформинг – вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Процесс риформинга проводится в присутствии катализаторов (каталитический риформинг).

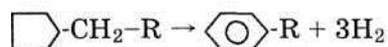
15.2.1. Физико-химические основы процесса риформинга

В условиях каталитического риформинга превращениям на катализаторе подвергаются углеводороды всех классов. Важнейшими реакциями при этом являются следующие.

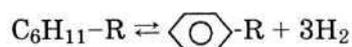
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов:



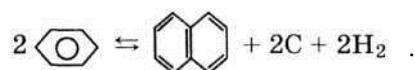
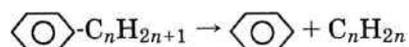
2. Дегидрирование шестичленных и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов:



3. Циклодегидрирование алкенов



4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов:



Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса, процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегид-

роциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов. Очевидно, что интенсивность отложения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и весьма существенна при низком. Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:

- без регенерации катализатора;
- с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Выбор катализатора риформинга определяется механизмом реакций, протекающих на нем. Реакции гидрирования и дегидрирования протекают по окислительно-восстановительному механизму и катализируются металлами, реакции изомеризации и гидрокрекинга протекают по ионному механизму и катализируются кислотами. Поэтому в каталитическом крекинге используются бифункциональные катализаторы состава $\{Me + Al_2O_3\}$, где Me = молибден, платина, рений; Al_2O_3 – катализатор изомеризации, промотируемый фторидами или хлоридами металлов, являющийся одновременно носителем.

В соответствии с природой катализатора различают следующие разновидности процесса риформинга:

- платформинг (катализатор – платина),
- рениформинг (катализатор – рений),
- риформинг на молибденовом катализаторе.

Вследствие низкой активности молибденовых катализаторов они в настоящее время в промышленности не используются. Высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений например катализатор, КР-104, стабильно работающие без регенерации до одного года и обеспечивающие выход бензина с ОЧ до 90. Все катализаторы на основе платины чувствительны к каталитическим ядам, к числу которых относятся соединения серы, азота и некоторых металлов. Поэтому сырье перед подачей на операцию риформинга подвергается гидроочистке и сушке.

Превращения углеводородов при риформинге описываются уравнением реакции 1-го порядка

$$U = k_{cp}(a-x), \quad (15.3)$$

где k_{cp} – усредненная константа скорости.

Тепловой эффект процесса зависит от удельного веса в нем эндотермических реакций ароматизации (ΔH_1) и, следовательно, от содержания в сырье нафтенов и экзотермических реакций гидрокрекинга (ΔH_2). Соотношение это таково, что суммарный тепловой эффект риформинга $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$. Риформинг на платиновом катализаторе (платформинг)

характеризуется следующими параметрами процесса:

- температура 470–520 °С;
- давление водородсодержащего газа 2–8 МПа;
- объемная скорость сырья 1–2ч⁻¹;
- кратность циркуляции водородсодержащего газа 1300 – 1800 м³/м³. Понижение температуры приводит к увеличению выхода бензина и уменьшению содержания в них ароматических углеводородов. Повышение давления снижает скорость образования газа и кокса, но уменьшает выход ароматических углеводородов. Снижение объемной скорости сырья влияет аналогично повышению температуры, однако при меньших скоростях возрастает объем аппаратуры и падает экономичность процесса.

15.2.2. Технология каталитического риформинга

В зависимости от цели процесса существует две разновидности каталитического риформинга:

- ароматизация – получение ароматических индивидуальных углеводородов;
- облагораживание бензина – получение бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов и высоким ОЧ.

Данные процессы различаются природой сырья, технологическим режимом и составом получаемых продуктов. В табл. 15.3 приведены основные данные по этим процессам платформинга.

Таблица 15.3 – Характеристика процессов платформинга

Характеристика	Вариант платформинга	
	Облагораживание	Ароматизация
Цель процесса	Повышение октанового числа бензина	Синтез индивидуальных углеводородов
Сырье	Широкая фракция бензина прямой гонки	Узкие фракции бензина прямой гонки
Температура, °С	480–520	480–520
Давление, МПа	3–4	2
Продукты процесса	катализат 85 %, газ 15 %	Бензол, толуол, ксилолы
Применение продуктов	Автобензин, газ для гидрокрекинга	Сырье для органического синтеза

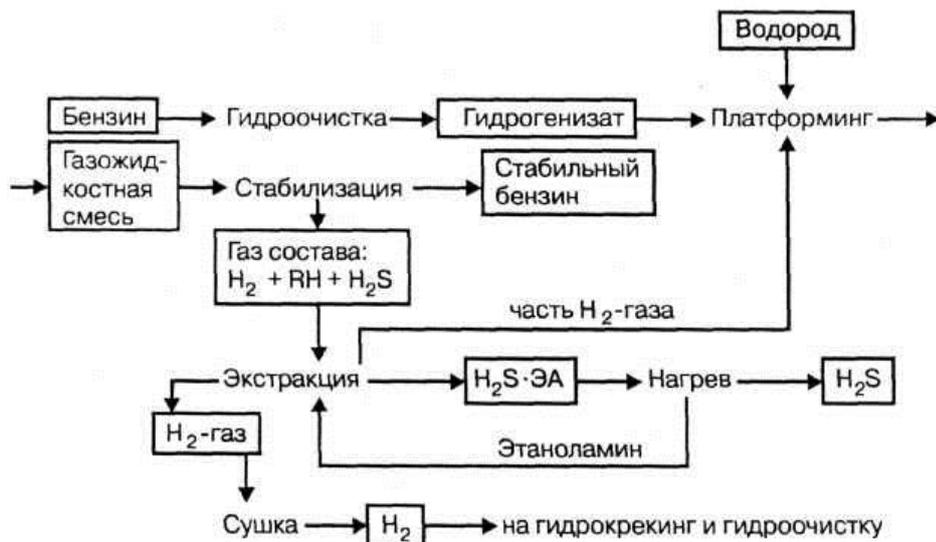


Рисунок 15.5 – Схема платформинга для облагораживания бензина

Установки каталитического риформинга состоят из трех блоков:

- блока предварительной гидроочистки сырья;
- блока платформинга очищенного сырья (гидрогената);
- блока стабилизации бензина (катализата) в случае облагораживания бензина или блока выделения углеводородов в случае ароматизации.

Установки платформинга по режиму работы делятся на:

- установки со стационарным слоем катализатора;
- установки с движущимся слоем катализатора.

На рис. 15.5 представлена принципиальная схема платформинга для получения облагороженного бензина.

Технологическая схема установки со стационарным слоем катализатора АП-64 производительностью один миллион тонн в год бензина АИ-95 приведена на рис. 8.12.

Исходное сырье, пройдя теплообменник 1, смешивается с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородсодержащим газом риформинга и нагревается в первой секции печи 2. Образовавшаяся газосырьевая смесь поступает в реактор гидроочистки 3, где очищается от соединений серы, азота и кислорода. Очищенная парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике 1 и холодильнике 4 и поступает в сепаратор гидроочистки высокого давления 5, где разделяется на циркуляционный газ и жидкий гидрогенизат (очищенный бензин). Газ, содержащий водород и сероводород, подается в абсорбер 6, где очищается от сероводорода раствором этаноламина, после чего в виде циркуляционного газа смешивается с сырьем, поступающим на гидроочистку. Гидрогенизат из сепаратора 5 поступает в отпарную колонну 7, где из него удаляют остатки сероводорода, водяные пары и газообразные углеводороды. Стабильный гидрогенизат выводится из нижней части

колонны, проходит теплообменник 8, смешивается с водородсодержащим газом риформинга и, пройдя вторую секцию печи 2, поступает в батарею из трех реакторов платформинга 9. Из последнего реактора батареи газопродуктовая смесь проходит теплообменник 8 и холодильник 10 и охлажденная до 30 °С поступает в сепаратор высокого давления 11 для отделения циркуляционного газа от жидкого катализата. Циркуляционный газ возвращается в систему платформинга и гидроочистки, а нестабильный катализат (бензин) поступает в сепаратор низкого давления 12. Из сепаратора катализат направляется в колонну стабилизации 13, где из него отделяются легколетучие продукты, направляемые на сжижение. Стабильный бензин отбирается из нижней части колонны и, пройдя холодильник 14, поступает на фракционирование.

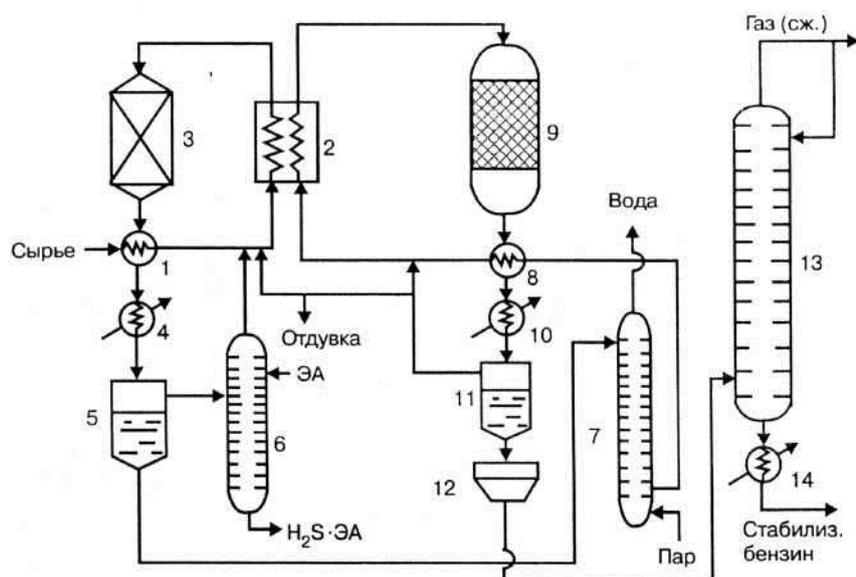


Рисунок 15.6 – Технологическая схема облагораживания бензина:

1, 8 – теплообменники; 2 – печь двухсекционная; 3– реактор гидроочистки; 4,10, 14 – холодильники; 5 – сепаратор гидроочистки; 6 – этаноламинный абсорбер; 7 – отпарная колонна; 9 – реактор платформинга; 11 – сепаратор платформинга высокого давления; 12 – сепаратор платформинга низкого давления; 13 – колонна стабилизации.

Технологический процесс платформинга, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов (ароматизация), не отличается принципиально по аппаратуре и условиям от процесса облагораживания бензина, но имеет ряд особенностей:

1. Сырье (бензин прямой гонки) предварительно разгоняется на узкие фракции, каждая из которых ароматизируется отдельно. Отбирают фракции с интервалами температур кипения: головная до 60 °С, бензольная 62–85 °С,

толуольная 85–115 °С и ксилольная 115–150 °С.

2. Полученные ароматические углеводороды выделяются из ароматизированных фракций экстракцией этиленгликолем или диэтиленгликолем, в которых не растворяются алканы и нафтены.
3. Смесь ксилолов разделяется сверхчеткой ректификацией на колонне с 320 тарелками, а пара- и метаизомеры – кристаллизацией.

На рис. 15.7 представлена принципиальная схема ароматизации.

Выход ароматических углеводородов при ароматизации составляет от массы бензина: бензол – 25 %, толуол – 30 %, ксилолы – 20–30 %, газ, содержащий водород, метан, этан и пропан – до 20 %.

15.3. Очистка нефтепродуктов

Полученные в результате прямой гонки и различных вторичных процессов нефтепродукты содержат компоненты, отрицательно сказывающиеся на их эксплуатационных свойствах. В светлых нефтепродуктах (бензин, керосин, дизельное топливо) содержатся алкены и алкадиены, органические соединения серы (тиоспирты тиоэфиры), нефтяные кислоты, высшие амины и азотсодержащие гетероциклы. Помимо этих примесей в дизельном топливе присутствуют высшие алканы с температурой затвердевания $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше, которые кристаллизуются при низких температурах. В нефтяных маслах, полученных разгонкой мазута, могут содержаться также смолы и полициклические ароматические углеводороды с боковыми цепями.

Многие из этих соединений вызывают нестабильность свойств нефтепродуктов при хранении и транспортировке, коррозию аппаратуры, образование нагара и токсичных продуктов сгорания. Для их удаления используют методы депарафинизации и очистки нефтепродуктов.

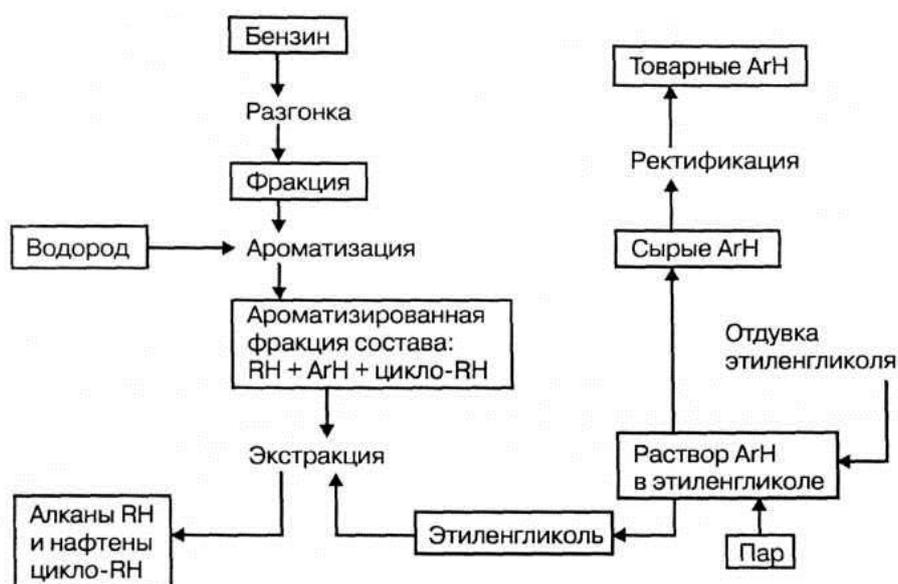


Рисунок 15.7 – Схема платформинга для ароматизации

Депарафинизация – процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении. Наиболее распространенным методом депарафинизации стал метод с использованием селективных растворителей, основанный на различной растворимости углеводородов. В качестве растворителей используются ацетонтолуольная или метилэтилкетон-толуольная смесь и спиртовой раствор карбамида. При карбамидной депарафинизации карбамид образует с алканами нормального строения с числом углеродных атомов более шести и циклическими углеводородами с длинными алифатическими радикалами кристаллические комплексы



Полнота извлечения алканов возрастает с понижением температуры ($-\Delta H$), увеличением времени обработки нефтепродуктов растворителем и снижением вязкости системы. Для этого используют растворители, хорошо растворяющие как алканы, так и карбамид. Образовавшиеся кристаллические комплексы отделяют от нефтепродуктов отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием. Для очистки нефтепродуктов от примесей используются методы адсорбции, абсорбции и гидрирования.

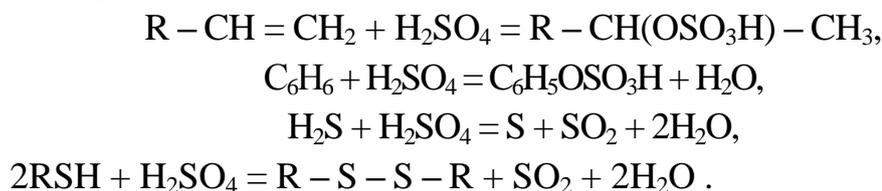
При *адсорбционной очистке* в качестве адсорбентов используют естественные глины, синтетические алюмосиликаты, активированный уголь. Для повышения адсорбционной активности поглотители предварительно активируют обработкой кислотами и прокаливанием и диспергируют до размеров частиц около 0,1 мм.

При *абсорбционной очистке* используют такие селективные растворители, как фенол, фурфурол, смесь фенола с пропаном, жидкий оксид серы (IV), серная кислота, гидроксид натрия. Так, например, при щелочной абсорбционной очистке протекают реакции:



с образованием соединений, растворимых в воде и удаляемых при очистке.

При *кислотной очистке* из нефтепродуктов удаляются, главным образом, алкены, ароматические углеводороды и некоторые соединения серы:

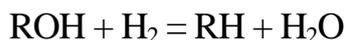
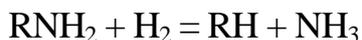
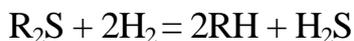
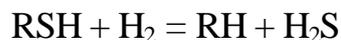


Технологическая схема абсорбционной очистки нефтепродуктов включает операции экстракции, разделения образующихся фаз, непрерывной регенерации растворителя и его обезвоживания.

Заключительной операцией очистки нефтепродуктов, которую проходят почти все нефтяные топлива прямой гонки, крекинга и риформинга, является

гидроочистка. Ее используют также для облагораживания смазочных масел. *Гидроочистка* представляет одну из разновидностей гидрогенизационного процесса и протекает в условиях, близких к условиям гидрокрекинга и на тех же катализаторах.

В процессе гидроочистки из нефтепродуктов удаляются соединения серы, азота, кислорода и некоторых металлов и гидрируются ненасыщенные углеводороды:



Образовавшиеся продукты гидрирования отделяются от нефтепродуктов путем поглощения их сорбентами (этанолламин, раствор гидроксида натрия).

15.4. Коксование нефтяных остатков

Коксованием называется термохимический процесс превращения тяжелых остатков нефтепереработки (гудрон, асфальт, крекинг-остаток) в нефтяной кокс и светлые нефтепродукты (бензин, газойль). Коксование позволяет не только получать беззольный электродный кокс, но и увеличить выход светлых нефтепродуктов за счет расщепления высококипящих углеводородов коксуемых остатков и тем самым повысить глубину переработки тяжелого нефтяного сырья.

Коксования нефтяных остатков может проводиться в установках различного типа:

- в горизонтальных кубах периодического действия;
- в необогреваемых коксовых камерах полунепрерывного действия;
- в реакторах кипящего слоя непрерывного действия.

При коксовании в кипящем слое нагретое сырье контактирует в реакторе «КС» с подвижным, нагретым до более высокой температуры, чем сырье, инертным теплоносителем и коксуется на поверхности частиц этого теплоносителя. В современных установках этого типа (рис.15. 8) теплоносителем является гранулированный кокс с размерами частиц до 0,3 мм, который создает в реакторе кипящий слой.

В этом кипящем слое одновременно протекают три процесса:

- собственно коксование, сопровождающееся образованием продуктов разложения и уплотнения;
- прокаливание кокса и удаление из него летучих веществ;
- вторичные реакции продуктов коксования в паровой фазе.

Жидкое сырье подается в реактор 1, в котором поступающим снизу водяным паром создается кипящий слой кокса. Парогазовая смесь продуктов коксования поступает в парциальный конденсатор реактора 2, где разделяется на газ, бензиновый

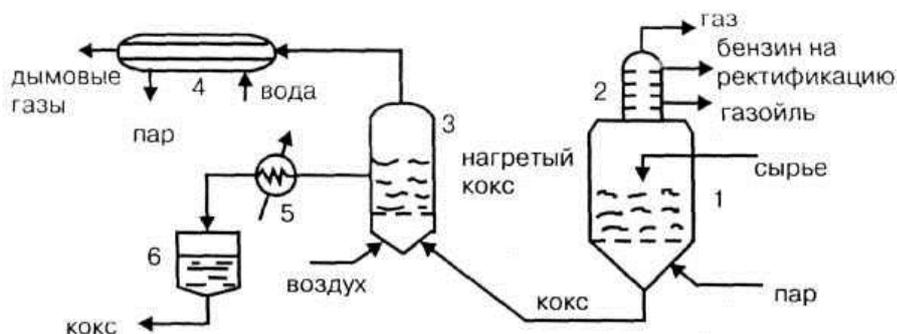


Рисунок 15.8 – Схема коксования нефтяных остатков:

дистиллят, направляемый на ректификацию, и газойль. Коксовый теплоноситель из реактора подается в коксонагреватель 3, где частично сжигается в токе воздуха. Нагретый кокс охлаждается в коксовом холодильнике 5 и поступает в бункер кокса 6, а частично возвращается в реактор 1. Дымовые газы из коксонагревателя 3 проходят котел-утилизатор 4 и выбрасываются в атмосферу.

Выход продуктов коксования (сырье — гудрон) составляет: кокс 14 %, газойль 63 %, бензин 12 %, газ 10 %.

Пример решения задачи

Составить материальный баланс установки пиролиза бензина производительностью (G_3^2) 600 тыс т/год товарного этилена.

Пиролиз образующегося этана проводят в отдельной печи.

Исходные данные

Производительность по товарному этилену $G_{Э1}^2$ – 600000 кг/год;

Число часов работы в году Z – 7920.

Суммарные потери этилена на всех стадиях производства Π – 4 %.

Глубина отбора этилена (C_2H_4) от потенциального содержания на стадиях газоразделения ΓO – 98 %.

Выход продуктов пиролиза бензина % (масс) H_2 – 0,85; CH_4 – 15,8; $CO + CO_2 = 0,1$; C_2H_2 – 0,4; $C_2H_4 = 27,5$; C_2H_6 – 4,1; C_3H_4 – 0,3;

C_3H_6 – 13,0; C_3H_8 – 0,55; C_4H_6 – 4,2; C_4H_8 – 3,1; C_4H_{10} – 0,4; жидкие продукты $C_5 - 200^\circ C$ – 23,2; тяжелая смола (выше $200^\circ C$) – 6,4; кокс – 0,1.

Состав продуктов пиролиза этана (C_2H_6), % (масс):

$H_2 - 3,5$; $CH_4 - 5,0$; $CO + CO_2 - 0,5$; $C_2H_2 - 0,5$; $C_2H_6 - 37,2$; $C_2H_4 - 47,6$; $C_3H_6 = 0,9$; $C_3H_8 - 0,1$; $C_4H_6 - 1,2$; $C_4H_8 - 0,3$; $C_4H_{10} - 0,1$; C_5 и выше – 3,1.

1. *Производительность по этилену (C_2H_4) с учетом потерь*

$$G_{Э1}^2 = G_{Э}^2 (1 + П) = 600000 (1 + 0,04) = 624000 \text{ кг/год},$$

где $G_{Э1}^2$ – производительность по C_2H_4 с учетом потерь, кг/год;

$G_{Э}^2$ – производительность по товарному этилену, кг/год;

П – потери этилена, доли ед.

2. *Производительность с учетом глубины отбора этилена*

$$G_{Э2}^2 = G_{Э1}^2 / ГО = 624000 : 0,98 = 636480 \text{ кг/год},$$

где $G_{Э2}^2$ – производительность установки пиролиза с учетом глубины отбора этилена от потенциального содержания;

ГО – глубина отбора от потенциального содержания, доли ед.

3. *Часовой расход этилена*

$$G_{Э} = G_{Э2}^2 \cdot 1000 / Z = 636480 \cdot 1000 / 7920 = 80.364 \text{ кг/ч},$$

где $G_{Э}$ – часовой расход этилена, кг/ч;

Z – число часов работы в году.

4. *Конверсия этана C_2H_6*

$$K_{ЭТ} = 1 - X_{ЭТ2} = 1 - 0,372 = 0,628,$$

где $K_{ЭТ}$ – конверсия этана;

$X_{ЭТ2}$ – выход этана при пиролизе этана, доли. ед.

5. *Часовой расход бензина*

$$G_6 = G_{Э} / (X_{Э} + (X_{ЭТ1} / K_{ЭТ}) \cdot X_{Э2}) = \frac{80364}{0,275 + (0,041 : 0,628) \cdot 0,476} = 262540 \text{ кг/ч},$$

где G_6 – производительность печи пиролиза по бензину, кг/час;

$X_{Э1}$, $X_{Э2}$ – выход этилена при пиролизе бензина и этана соответственно, дол. ед.

6. *Часовая загрузка этановой печи*

$$G_{\text{ЭТ}} = G_6 \cdot X_{\text{ЭТ}}/K_{\text{ЭТ}} = 262540 \cdot 0,041/0,628 = 17140 \text{ кг/час},$$

где $G_{\text{ЭТ}}$ – часовая загрузка этановой печи, кг/час;

$X_{\text{ЭТ}}$ – выход этана при пиролизе бензина, дол. ед.;

$K_{\text{Э}}$ – конверсия этана, дол. ед.

7. Разложение этана

$$G_{\text{ЭТ}}^{\text{разл}} = G_{\text{ЭТ}} \cdot K_{\text{ЭТ}} = 17140 \cdot 0,628 = 10764 \text{ кг/час}.$$

8. Рециркуляция этана

$$G_{\text{ЭТ}}^{\text{рецирк}} = G_{\text{ЭТ}} - G_{\text{ЭТ}}^{\text{разл}} = 17140 - 10764 = 6376 \text{ кг/час}.$$

На основании выше приведенных расчетов составляем материальный баланс процесса пиролиза бензина и этана отдельно и суммируем их:

Материальный баланс

Компонент	Бензин		Этан		Всего		Выход в расчете на бензин, % масс.
	Кг/ч	% (масс)	Кг/ч	% (масс)	Кг/ч	% (масс)	
Сырье	262540		17140		279680	100	
H ₂	$2231,6$ $262540 \cdot 0,085 =$	0,85	$17140 \cdot 0,035 =$ $= 599,9$	3,5	2831,5	$\frac{2831,5}{279680} \cdot 100$ $= 1,01$	$\frac{2831,5}{262540} \cdot 100$ $= 1,01$
CH ₄ метан	41481,3	15,80	857,0	5,0	42338,3	15,2	16,1
CO+CO ₂	262,5	0,1	85,7	0,5	348,2	0,1	0,1
C ₂ H ₂	1050,2	0,4	85,7	0,5	1135,9	0,4	0,4
C ₂ H ₄	72198,5	27,5	8158,7	47,6	80357,2	28,7	30,6
C ₂ H ₆	10764,1	4,1	6376,1	37,6	17140,2	6,1	–
C ₃ H ₄	787,6	0,3	–	–	787,6	0,3	0,3
C ₃ H ₆	34130,2	13,0	154,3	0,9	34284,5	12,3	13,1
C ₃ H ₈	1444,0	0,55	17,1	0,1	1444,1	0,5	0,6
C ₄ H ₆	11026,7	4,2	209,7	1,2	11232,4	4,0	4,3
C ₄ H ₈	8138,7	3,1	51,4	0,3	8190,1	2,9	3,1
C ₄ H ₁₀	1050,2	0,4	17,1	0,1	1067,3	0,4	0,4
C ₅ –200 °С	60909,3	23,2	531,3	3,1	61440,6	22,0	23,4
Тяжелая смола	16802,6	6,4	0,0	0,0	16802,6	6,0	6,4
Кокс	262,5	0,1	0,0	0,0	262,5	0,1	0,1
ИТОГО	262540,0	100,0	17140,0	100,0	279680	100,0	100,0

Вопросы для самопроверки

1. Какой процесс называется крекингом нефтепродуктов?
2. Как классифицируются процессы крекинга нефтепродуктов?
3. При каких условиях проводят термический крекинг?
4. Для чего используется термический крекинг?
5. Для чего используется каталитический крекинг?
6. Какие углеводороды являются наиболее устойчивыми при термическом крекинге?
7. Какие углеводороды являются наименее устойчивыми при термическом крекинге?
8. Какие типы химических реакций характерны для термического крекинга?
9. Чему равен индекс активности катализатора при каталитическом крекинге?
10. Что называется стабильностью катализатора каталитического крекинга?
11. На каких катализаторах работают установки каталитического крекинга?
12. Какие нефтепродукты служат сырьём каталитического крекинга?
13. Какие углеводороды входят в состав фракции крекинг-газа каталитического крекинга?
14. Какие углеводороды входят в состав фракции крекинг-бензина каталитического крекинга?
15. Какие углеводороды входят в состав фракции дизельного топлива?
16. Какой процесс называется гидрокрекингом?
17. Какие типы химических реакций характерны для гидрокрекинга?
18. Какие нефтепродукты служат сырьём для гидрокрекинга?
19. Какие нефтепродукты являются продуктами гидрокрекинга?
20. Какой процесс называется риформингом?
21. Какой катализатор используют в платформинге?
22. Какой катализатор используют в рениформинге?
23. Дайте определение депарафинизации нефтепродуктов.
24. Какие соединения используют для адсорбционной очистки нефтепродуктов?
25. Какие соединения используют для абсорбционной очистки нефтепродуктов?

Вопросы для тестового контроля к теме 15

1. Какой процесс называется крекингом нефтепродуктов?

- а) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина;
- б) гидрогенизационный процесс нефтепереработки в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов;
- в) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью

получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов;

г) процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении.

2. Как классифицируются процессы крекинга нефтепродуктов?

а) гидрогенизационный и парафиновый; б) термический и каталитический; в) углеводородный и ароматический; г) насыщенный и ненасыщенный.

3. При каких условиях проводят термический крекинг?

а) температура 480–490 °С, давление 0,1–0,2 МПа, объемная скорость сырья 1,5–3,0 ч⁻¹;

б) температура 470–520 °С, давление 2–8 МПа, объемная скорость сырья 1–2 ч⁻¹;

в) температура – от 420 до 550 °С и давление – до 5 МПа;

г) температура – 600–700 °С, давление – 1 атм.

4. Выберите продукты термического крекинга:

а) светлые нефтепродукты;

б) соляровый дистиллят;

в) машинное масло;

г) котельное топливо из гудрона, сажа, олефины для производства моющих средств.

5. Выберите продукты каталитического крекинга:

а) светлые нефтепродукты (крекинг-бензин, легкий газойль, тяжелый газойль, крекинг-газ);

б) соляровый дистиллят;

в) машинное масло;

г) котельное топливо из гудрона, сажа, олефины для производства моющих средств.

6. Какие углеводороды являются наиболее устойчивыми при термическом крекинге?

а) гетероциклические и карбоциклические соединения;

б) ароматические углеводороды и алкены;

в) алканы и нафтены;

г) алканы и алкены.

7. Какие углеводороды являются наименее устойчивыми при термическом крекинге?

а) гетероциклические и карбоциклические соединения;

б) ароматические углеводороды и алкены;

в) алканы и нафтены;

г) алканы и алкены.

8. Какие типы химических реакций характерны для термического крекинга?

- а) деструкция алканов, дегидрирование нафтенов, изомеризация алканов;
- б) полимеризация алкенов, ароматических углеводородов и нафтенов;
- в) деструкция алканов, изомеризация алканов, дециклизация нафтенов, деалкилирование ароматических углеводородов;
- г) дегидрирование нафтенов, изомеризация алкенов; конденсация алкенов, деалкилирование ароматических углеводородов.

9. Чему равен индекс активности катализатора при каталитическом крекинге?

- а) индекс активности равен выходу бензина, перегоняющегося до 200 °С при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях;
- б) индекс активности равен выходу бензина, перегоняющегося до 300 °С при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях;
- в) индекс активности равен выходу газойля, перегоняющегося до 200 °С при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях;
- г) индекс активности равен выходу дизельного топлива, перегоняющегося до 200 °С при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях.

10. Что называется стабильностью катализатора каталитического крекинга?

- а) мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной химической реакции;
- б) способность катализатора сохранять свою активность во время эксплуатации.;
- в) способность катализатора избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций;
- г) частичная или полная потеря активности катализатора под воздействием незначительного количества некоторых веществ.

11. На каких катализаторах работают установки каталитического крекинга?

- а) ванадиевых; б) оксиде алюминия; в) синтетических алюмосиликатных;
- г) природных глинах.

12. Какие нефтепродукты служат сырьём каталитического крекинга?

- а) мазут, гудрон;
- б) мазут, соляровая фракция прямой гонки нефти;
- в) бензин, керосин, лигроин;
- г) широкая фракция прямой гонки мазута, соляровая фракция термического крекинга, газойль коксования нефтяных остатков.

13. Какие углеводороды входят в состав фракции крекинг-газа каталитического крекинга?

- а) углеводороды C_3-C_5 ;
- б) изоалкены, изоалканы, ароматические углеводороды;
- в) ароматические углеводороды;
- г) конденсированные углеводороды.

14. Какие углеводороды входят в состав фракции крекинг- бензина каталитического крекинга?

- а) углеводороды C_3-C_5 ;
- б) изоалкены, изоалканы, ароматические углеводороды;
- в) ароматические углеводороды;
- г) конденсированные углеводороды.

15. Какие углеводороды входят в состав фракции дизельного топлива?

- а) углеводороды C_3-C_5 ;
- б) изоалкены, изоалканы, ароматические углеводороды;
- в) ароматические углеводороды;
- г) конденсированные углеводороды.

16. Какой процесс называется гидрокрекингом?

- а) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина;
- б) гидрогенизационный процесс нефтепереработки в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов;
- в) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов;
- г) процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении.

17. Какие типы химических реакций характерны для гидрокрекинга?

- а) деструкция алканов, дегидрирование нафтен, изомеризация алканов;
- б) полимеризация алкенов, ароматических углеводородов и нафтен;
- в) деструкция алканов, изомеризация алканов, дециклизация нафтен, деалкилирование ароматических углеводородов;
- г) дегидрирование нафтен, изомеризация алкенов; конденсация алкенов, деалкилирование ароматических углеводородов.

18. Какие нефтепродукты служат сырьём для гидрокрекинга?

- а) мазут, гудрон, газойли прямой гонки и каталитического крекинга;
- б) мазут, соляровая фракция прямой гонки нефти;
- в) бензин, керосин, лигроин;
- г) широкая фракция прямой гонки мазута, соляровая фракция термического крекинга, газойль коксования нефтяных остатков.

19. Какие нефтепродукты являются продуктами гидрокрекинга?

- а) легкий газойль, тяжелый газойль, крекинг-газ;

- б) автомобильные бензины, реактивное и дизельное топливо;
- в) машинное масло;
- г) котельное топливо из гудрона, сажа, олефины для производства моющих средств.

20. Какой процесс называется риформингом?

- а) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина;
- б) гидрогенизационный процесс нефтепереработки в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов;
- в) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов;
- г) процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении.

21. Какой катализатор используют в платформинге?

- а) рений; б) молибден; в) никель; г) платину.

22. Какой катализатор используют в рениформинге?

- а) рений; б) молибден; в) никель; г) платину.

23. Дайте определение депарафинизации нефтепродуктов.

- а) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина;
- б) гидрогенизационный процесс нефтепереработки в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов;
- в) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов;
- г) процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении.

24. Какие соединения используют для адсорбционной очистки нефтепродуктов?

- а) синтетические алюмосиликаты, активированный уголь;
- б) фенол, фурфурол, смесь фенола с пропаном, серную кислоту, гидроксид натрия;
- в) оксид цинка, оксид фосфора;
- г) медно-аммиачный раствор, моноэтаноламин.

25. Какие соединения используют для абсорбционной очистки нефтепродуктов?

- а) синтетические алюмосиликаты, активированный уголь;
- б) фенол, фурфурол, смесь фенола с пропаном, серную кислоту, гидроксид натрия;

в) оксид цинка, оксид фосфора;

г) медно-аммиачный раствор, моноэтаноламин.

26. Какой процесс называется коксованием нефтяных остатков?

а) термохимический процесс превращения тяжелых остатков нефтепереработки (гудрон, асфальт, крекинг-остаток) в нефтяной кокс и светлые нефтепродукты (бензин, газойль);

б) гидрогенизационный процесс нефтепереработки в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов;

в) вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов;

г) процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении.

Открытое задание по теме 15 «Химические способы переработки нефтепродуктов»

Составить материальный баланс установки пиролиза бензина производительностью $G,^2$, тыс. т/год товарного этилена.

Пиролиз образующегося этана проводят в отдельной печи.

Число часов работы в году – **Z**, час.

Суммарные потери этилена на всех стадиях производства – **П**, %.

Глубина отбора этилена (C_2H_4) от потенциального содержания на стадиях газоразделения – **ГО**, %.

Выход продуктов пиролиза бензина % (масс) приведен в табл. 15.1.

Состав продуктов пиролиза этана (C_2H_6), % (масс), приведен в табл. 15.2.

Таблица 15.1 – Выход продуктов пиролиза (бензин)

№	G, ² тыст/ год	Z, час	П, %	ГО, %	H ₂	CH ₄	CO+ +CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ 200 ⁰ C	Смола	Кокс
1	595	7995	3,0	99,0	0,85	15,8	0,1	0,40	27,5	4,1	0,30	13,0	0,55	4,2	3,1	0,4	23,2	6,4	0,1
2	605	7705	4,5	98,5	0,87	15,3	0,12	0,44	27,3	4,3	0,20	13,1	0,57	4,0	3,0	0,5	23,6	6,5	0,2
3	616	7710	4,6	99,6	0,89	14,8	0,14	0,48	26,8	4,5	0,11	13,2	0,58	3,8	2,9	0,6	24,3	6,6	0,3
4	615	7720	4,7	97,5	0,81	14,3	0,16	0,52	26,3	4,7	0,14	13,3	0,47	3,6	2,8	0,7	25,0	6,7	0,4
5	620	7730	4,8	97,0	0,93	13,8	0,18	0,54	25,8	4,9	0,19	13,4	0,36	3,4	2,7	0,8	25,7	6,8	0,5
6	625	7740	4,9	96,5	0,95	13,3	0,20	0,56	25,3	5,1	0,24	13,5	0,25	3,2	2,6	0,9	26,4	6,9	0,6
7	630	7750	5,0	96,6	0,10	12,8	0,22	0,58	24,8	5,3	0,30	13,6	0,50	3,0	2,5	1,6	27,6	7,0	0,7
8	635	7760	5,5	95,6	0,15	12,6	0,24	0,60	24,3	5,5	0,36	13,7	0,75	2,8	2,4	1,1	27,6	7,1	0,8
9	640	7770	6,0	94,5	0,18	12,2	0,26	0,62	23,8	5,7	0,39	13,8	0,85	2,6	2,3	1,2	28,0	7,2	0,9
10	645	7780	7,0	94,0	0,20	12,0	0,28	0,60	23,3	5,9	0,42	13,9	0,90	2,3	2,2	1,3	28,4	7,3	1,0

Продолжение табл. 15.1

№	G, ² тыст/ год	Z, час	П, %	ГО, %	H ₂	CH ₄	CO+ +CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ 200°С	СМО ла	Кокс
11	650	7790	8,0	93,5	0,22	11,8	0,30	0,58	22,8	6,1	0,45	14,0	0,95	2,0	2,1	1,4	28,8	7,4	1,1
12	655	7800	9,0	93,0	0,24	11,6	0,34	0,64	22,7	6,4	0,48	14,1	1,2	1,5	2,0	1,5	30,2	7,5	0,2
13	660	7810	4,0	92,5	0,26	11,4	0,34	0,70	21,8	6,5	0,50	14,2	1,5	1,0	1,9	1,6	30,4	7,6	0,3
14	665	7820	4,5	92,0	0,28	11,2	0,36	0,72	21,1	6,7	0,54	14,3	2,0	1,6	1,8	1,7	30,6	6,7	0,4
15	670	7830	5,0	91,5	0,30	11,0	0,38	0,74	20,8	6,8	0,58	14,4	2,5	1,4	1,7	1,8	30,8	6,3	0,5
16	675	7840	5,5	91,0	0,32	10,8	0,41	0,76	20,3	7,1	0,61	14,5	3,0	1,2	1,6	1,9	31,0	5,9	0,6
17	680	7850	6,0	90,5	0,34	10,6	0,42	0,80	19,8	7,3	0,64	14,6	3,5	1,0	1,5	2,0	31,2	5,6	0,7
18	685	7900	6,5	90,0	0,36	10,4	0,44	0,80	19,3	7,5	0,70	14,7	4,0	1,8	1,4	2,1	31,4	4,3	0,8
19	595	7995	4,5	98,5	0,87	15,3	0,12	0,44	27,3	4,3	0,20	13,1	0,57	4,0	3,0	0,5	23,6	6,5	0,2
20	616	7710	4,7	97,5	0,81	14,3	0,16	0,52	26,3	4,7	0,14	13,3	0,47	3,6	2,8	0,7	25,0	6,7	0,4
21	615	7720	4,9	96,5	0,95	13,3	0,20	0,56	25,3	5,1	0,24	13,5	0,25	3,2	2,6	0,9	26,4	6,9	0,6
22	620	7730	5,0	96,6	0,10	12,8	0,22	0,58	24,8	5,3	0,30	13,6	0,50	3,0	2,5	1,6	27,6	7,0	0,7
23	635	7760	8,0	93,5	0,22	11,8	0,30	0,58	22,8	6,1	0,45	14,0	0,95	2,0	2,1	1,4	28,8	7,4	1,1
24	640	7770	9,0	93,0	0,24	11,6	0,34	0,64	22,7	6,4	0,48	14,1	1,2	1,5	2,0	1,5	30,2	7,5	0,2
25	645	7780	4,0	92,5	0,26	11,4	0,34	0,70	21,8	6,5	0,50	14,2	1,5	1,0	1,9	1,6	30,4	7,6	0,3

Таблица 15.2 – Состав продуктов пиролиза (этан)

№	H ₂	CH ₄	CO + + CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ и выше
1	3,50	5,00	0,50	0,50	37,2	47,6	0,90	0,10	1,2	0,3	0,1	3,1
2	3,52	4,98	0,48	0,52	37,0	47,8	0,80	0,20	1,1	0,4	0,2	3,0
3	3,54	4,96	0,46	0,54	36,8	48,0	0,70	0,30	1,0	0,5	0,3	2,9
4	3,56	4,94	0,44	0,56	36,6	48,2	0,60	0,40	0,9	0,6	0,4	2,8
5	3,58	4,92	0,42	0,58	36,4	48,4	0,50	0,50	0,8	0,7	0,5	2,7
6	3,60	4,90	0,40	0,60	36,2	48,6	0,40	0,60	0,7	0,8	0,6	2,6
7	3,62	4,88	0,38	0,62	36,0	48,8	0,30	0,70	0,6	0,9	0,7	2,5
8	3,64	4,86	0,36	0,64	35,8	50,0	0,20	0,80	0,5	1,0	0,8	1,4
9	3,66	4,84	0,34	0,66	35,6	50,2	0,10	0,90	0,4	1,1	0,9	1,3
10	3,68	4,82	0,32	0,68	35,4	50,4	0,15	0,85	0,3	1,2	1,0	1,2
11	3,70	4,80	0,30	0,70	35,2	50,6	0,25	0,75	0,2	1,3	1,1	1,1
12	3,72	4,78	0,28	0,72	35,0	50,8	0,35	0,65	0,1	1,4	1,2	1,0
13	3,74	4,76	0,26	0,70	34,8	51,0	0,45	0,55	1,2	0,3	1,3	1,0
14	3,76	4,74	0,24	0,76	33,4	51,4	0,35	0,45	1,1	0,4	1,4	2,0
15	3,78	4,72	0,22	0,78	33,4	51,4	0,35	0,65	1,0	0,5	1,5	1,7
16	3,80	4,79	0,20	0,80	33,2	51,6	0,25	0,75	0,9	0,6	1,6	1,6
17	3,82	4,68	0,18	0,82	33,0	51,8	0,15	0,85	0,8	0,7	1,7	1,5
18	3,84	4,66	0,16	0,84	32,8	52,0	0,10	0,90	0,7	0,8	1,8	1,4
19	3,86	4,64	0,14	0,86	33,0	52,9	0,25	0,75	0,4	0,9	1,9	1,3
20	3,88	4,62	0,12	0,88	33,2	52,4	0,25	0,75	0,2	1,3	1,2	1,2
21	4,00	4,60	0,10	0,90	33,4	52,2	0,20	0,70	0,1	1,4	1,3	1,1
22	3,60	4,90	0,40	0,60	36,2	48,6	0,40	0,60	0,7	0,8	0,6	2,6
23	3,62	4,88	0,38	0,62	36,0	48,8	0,30	0,70	0,6	0,9	0,7	2,5
24	3,78	4,72	0,22	0,78	33,4	51,4	0,35	0,65	1,0	0,5	1,5	1,7
25	3,70	4,80	0,30	0,70	35,2	50,6	0,45	0,55	1,2	0,3	1,3	1,0

