

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

для студентов направления «Химическая технология»

Под редакцией В.А. Шарнина

Иваново 2016

УДК 66.02

Авторский коллектив:

К.В. Граждан, В.А. Исаева, Б.Т. Кунин, Г.И. Репкин, Т.Р. Усачева;  
под редакцией доктора химических наук, проф. В.А. Шарнина

**Сборник лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология»** для студентов направления «Химическая технология» / [К.В. Граждан и др.]; под ред. В.А. Шарнина; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 165 с.

Приведено описание лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология» с кратким изложением теоретических основ. Представленные работы охватывают все разделы курса. Издание включает в себя как лабораторные работы, так и задачи с применением специально созданных компьютерных программ.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также может быть использовано для обучающихся по направлению «Химия».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор С. Г. Кошель  
(Ярославский государственный технический университет);

кандидат химических наук, доцент Д. Ф. Пырэу  
(Ивановский государственный университет)

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет», 2016

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторные работы этого сборника охватывают практически все разделы учебной дисциплины «Общая химическая технология». Описание каждой работы дополняется кратким изложением теоретических основ раздела. Раздел «Химико-технологическая система» содержит задачи по управлению производством и определению основных технологических показателей эффективности процессов получения  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  электрохимическим способом. Этот блок дополняют лабораторные работы по деминерализации воды и очистке сточных вод электрокоагуляционным методом из раздела «Промышленная водоподготовка».

Настоящее издание подготовлено с учетом требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования для подготовки бакалавров, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

*Заведующий кафедрой  
общей химической технологии ИГХТУ,  
д-р хим. наук, профессор Шарнин Валентин Аркадьевич*

# 1. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА (ХТС)

## 1.1. Химическое производство как система

*Химическая технология* – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырья в предметы потребления и средства производства.

Как наука химическая технология имеет: предмет изучения – химическое производство; цель изучения – создание целесообразного способа производства необходимых человеку продуктов; метод исследования – эксперимент, моделирование и системный анализ.

*Химическое производство* – совокупность процессов и операций, осуществляемых в машинах и аппаратах, предназначенных для переработки сырья путем химических превращений в необходимые продукты.

Современное химическое предприятие рассматривается как сложная химико-технологическая система (ХТС), состоящая из большого числа аппаратов, взаимосвязанных как одно целое, предназначенная для переработки исходных веществ (сырья) в продукты.

В основе разработки ХТС лежит системный подход.

*Система* – объект, взаимодействующий с внешней средой, обладающий сложным внутренним строением. Условно системы делятся на малые и большие. Малые системы обычно ограничены одним типовым процессом, большие системы представляют собой совокупность малых.

Подход к химико-технологическому производству как к *системе* предполагает наличие в ней *элементов* и *связей* между ними.

Под *элементом* понимают самостоятельную и условно неделимую единицу. В химическом производстве – это машины и аппараты. Элементы различаются по их назначению.

*Механические и гидромеханические элементы* производят изменение формы и размера материала, его перемещение, объединение и разделение потоков. К ним относятся: дробилки, классификаторы, смесители, фильтры, насосы и т.д.

*Теплообменные элементы* изменяют температуру потока, его теплосодержание, переводят вещества в другое фазовое состояние. Эти операции осуществляются в теплообменниках, испарителях, конденсаторах, сублиматорах.

*Массообменные элементы* осуществляют межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без появления новых веществ. Эти операции проводятся в дистилляторах, абсорберах, адсорберах, ректификационных колоннах, экстракторах, кристаллизаторах, сушилках.

*Реакционные элементы* осуществляют химические превращения, кардинально меняя компонентный состав потоков и материалов. Эти процессы проходят в химических реакторах.

*Энергетические элементы* осуществляют преобразование энергии и получение энергоносителей. К ним относятся турбины, генераторы, приводы для выработки механической энергии, котлы-утилизаторы тепла и т.д.

*Элементы контроля и управления* позволяют измерять параметры состояния потоков, машин и аппаратов, а также управлять процессами, меняя условия их протекания.

В каждом из перечисленных элементов могут протекать разнообразные процессы, один и тот же элемент может иметь разное назначение. Котел-утилизатор тепла охлаждает поток в технологическом процессе, он – теплообменный элемент. С другой стороны, котел-утилизатор тепла вырабатывает пар, он – энергетический элемент. В реакционный узел кроме реактора входят теплообменные аппараты и гидромеханические устройства (мешалки).

Между элементами системы всегда существуют функциональные связи в виде технологических потоков.

***Технологический поток*** – это перемещение в пространстве массы и энергии. Потоки между элементами ХТС передают вещество, энергию, информацию для управления процессом. В связи с этим различают:

- *материальные потоки*, переносящие вещества и материалы;
- *энергетические потоки*, переносящие энергию в любом ее проявлении – тепловую, механическую, электрическую, топливо;
- *информационные потоки*, используемые в системах контроля и управления процессами и производством.

## 1.2. Связи ХТС

Последовательность прохождения потоков через элементы ХТС определяет структуру связей и обеспечивает необходимые условия работы элементов системы. В зависимости от характера соединения элементов существуют следующие виды связей.

### *Последовательная связь (рис. 1.1).*

Последовательное соединение аппаратов предполагает, что технологический поток проходит все аппараты схемы только один раз. Такие схемы часто называют “схемы с открытой цепью”.



Рис. 1.1. Последовательное соединение элементов

### *Разветвленная связь (рис. 1.2).*

Этот вид соединения аппаратов предполагает, что после некоторой операции поток разветвляется и далее отдельные потоки перерабатываются различными способами для получения разных продуктов.

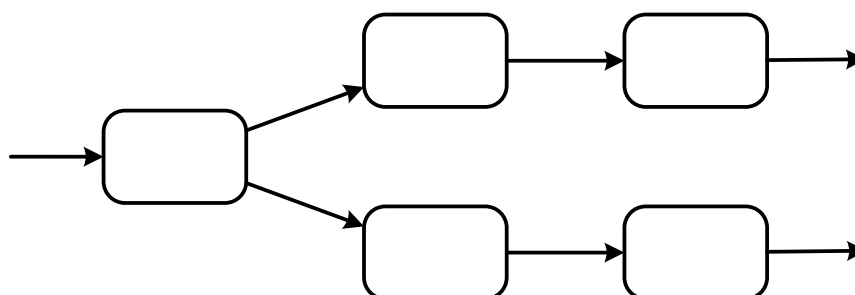


Рис. 1.2. Разветвленное соединение элементов

### *Параллельная связь (рис. 1.3).*

Этот вид связи предполагает, что на каком-то этапе производства поток разделяется и отдельные части его проходят через разные аппараты, после чего потоки могут объединяться. Например, если мощность некоторых аппаратов ограничена, устанавливают несколько аппаратов параллельно, обеспечивая требуемую производительность всей системы. Другое применение такой связи – использование периодических стадий в непрерывном процессе. В этом случае поочередно работает один из параллельных аппаратов. После завершения рабочего цикла одного аппарата поток переключают на другой аппарат, а отключенный подготавливают к очередному рабочему циклу.

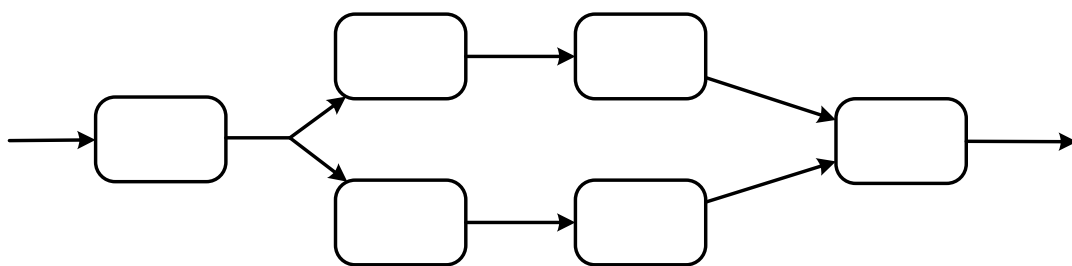


Рис. 1.3. Параллельное соединение элементов

Еще одно назначение параллельной схемы – резервирование на случай выхода из строя одного из аппаратов, когда такое нарушение может привести к резкому ухудшению работы всей системы и даже к аварийному состоянию. Такое резервирование называют “холодным” в отличие от резервирования, обусловленного периодичностью процесса (“горячего”).

*Обводная связь или байпас* (рис. 1.4).

Этот вид связи предполагает, что на какой-то стадии производства поток разделяется на несколько потоков, один из которых (главный) проходит все аппараты последовательно, а другой или другие (побочные) обходят в прямом направлении один или несколько аппаратов и затем соединяются с главным потоком.

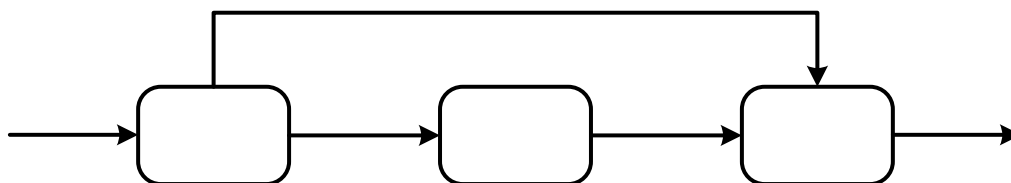


Рис. 1.4. Обводное соединение элементов

При обводном соединении аппаратов из-за уменьшения главного потока, идущего через реактор, увеличивается время пребывания реагентов в реакторе и повышается степень их превращения, что неминуемо приводит к уменьшению концентрации реагентов и снижению скорости реакции. Замедление быстрых необратимых экзотермических реакций в аппарате уменьшает риск перегрева аппарата и возникновения аварийной ситуации.

Байпас широко применяют для создания оптимального температурного режима при проведении обратимых экзотермических реакций. В этом случае главный поток, проходящий через реактор, нагревается там в результате протекания экзотермической реакции и выходит из реактора с высокой температурой. Для получения оп-

тимальной температуры на входе в следующий реактор горячий главный поток смешивают с побочным холодным потоком. Такой характер проведения процесса позволяет получить не только оптимальную температуру в каждом реакторе, но и высокую концентрацию исходного реагента при оптимальных условиях.

*Обратная связь или рецикл (рис. 1.5).*

Этот вид связи предполагает, что часть потока после какого-то аппарата возвращается в один из предыдущих. Так, через аппарат, в который направляется обратный поток  $V_R$ , проходит поток  $V_o$  больший, чем  $V$ , так что  $V_o = V + V_R$ . Поток  $V$ , поступающий в циркуляционный контур, называют прямым. Поток  $V_o$ , проходящий через аппараты и определяющий режим их работы, называют главным, а идущий в рецикл поток  $V_R$  – возвратным или побочным.

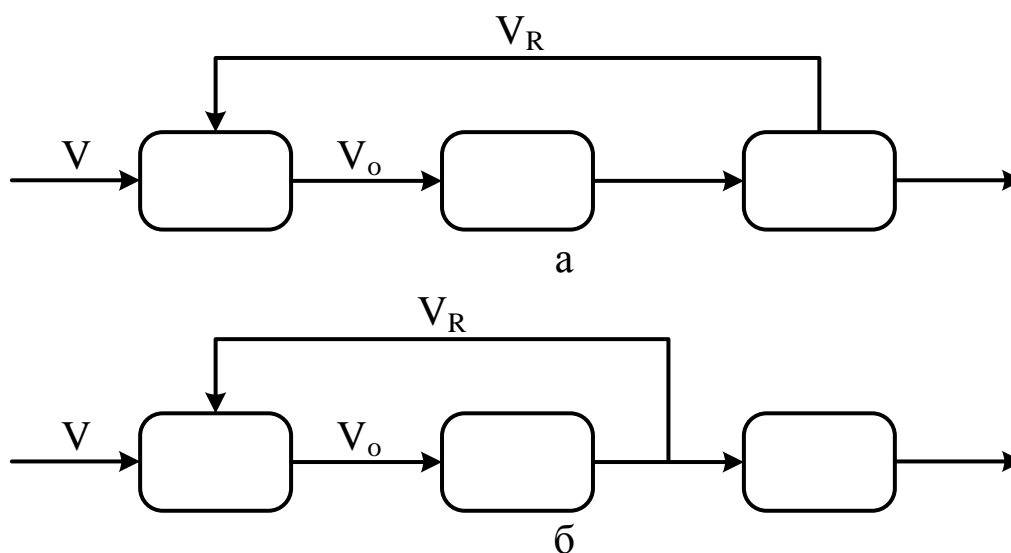


Рис. 1.5. Фракционный (а) и полный (б) рецикл

Количественно величину рецикла характеризуют две величины:

- степень рециркуляции (или отношение рециркуляции) показывает, какая доля главного потока направляется на рецикл:

$$R = \frac{V_R}{V_o} \quad (1.1)$$

- коэффициент рециркуляции (кратность циркуляции) показывает, во сколько раз главный поток больше прямого:

$$K_R = \frac{V_o}{V} \quad (1.2)$$



Применение рецикла позволяет решить ряд важных технологических задач, повышающих эффективность функционирования ХТС, таких как более полная переработка сырья, поддержание высокой концентрации одного из реагентов и т.д.

Различают полный и фракционный рецикл. Фракционный рецикл (рис. 1.5, а) предполагает разделение потока на различные фракции и возврат одной из них в предыдущие аппараты. Возвращают, как правило, непрореагировавшие реагенты с целью повышения их степени превращения.

При полном рецикле (рис. 1.5, б) составы возвращаемого и выходящего потоков одинаковы. Такую схему используют для поддержания оптимального температурного режима и для создания благоприятных условий протекания процесса.

Например, в цепных реакциях скорость превращения возрастает по мере накопления промежуточных активных радикалов. Если на вход реактора вернуть часть выходного потока, содержащего активные радикалы, то превращение будет эффективным с самого начала.

### **1.3. Структура химико-технологической системы**

Химическое производство состоит из множества аппаратов и устройств, связанных между собой разнообразными потоками. Исследовать его в целом при огромном многообразии составных частей – задача не только сложная, но и малоэффективная. Значительно проще заниматься изучением и исследованием не всей ХТС в целом, а последовательно отдельных ее составляющих – подсистем.

Совокупность элементов, которая является самостоятельно функционирующей частью системы, рассматривают как *подсистему*. Подсистемы можно выделять по двум признакам – функциональному и масштабному.

*Функциональные подсистемы* обеспечивают выполнение функций производства и его функционирование в целом. Совокупность функциональных подсистем образует структуру химического производства (рис. 1.6).

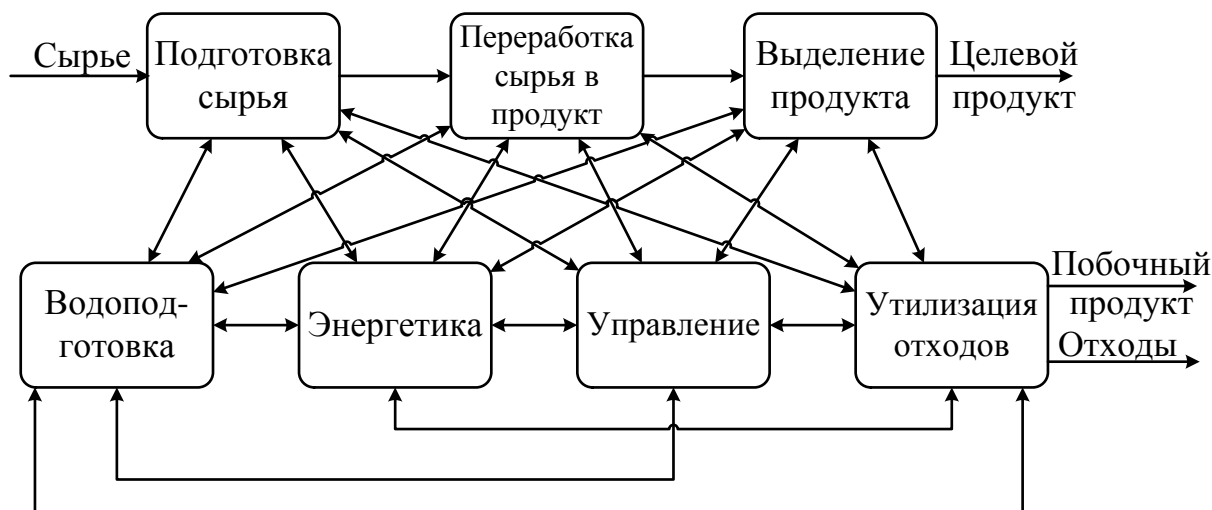


Рис. 1.6. Общая структура и функциональные подсистемы химического производства

Таким образом, в состав химического производства входят следующие функциональные подсистемы: подготовка сырья, переработка сырья в продукт (химическое превращение), выделение продукта, утилизация отходов, энергоснабжение, водоснабжение, управление производством.

1. *Подготовка сырья* включает следующие физические процессы: измельчение, концентрирование, растворение, нагревание, очистка от примесей.

2. *Химическое превращение*, в результате которого образуется смесь, химический состав которой отличается от исходного сырья. Наличие химических превращений является отличительным признаком химического производства.

3. *Выделение и очистка продукта* необходимы по причине образования побочных продуктов, неполного взаимодействия сырья, наличия примесей в сырье и т.д.

Перечисленные три подсистемы являются основными подсистемами химического производства. Они обеспечивают выполнение основной задачи производства – получение продукта.

Остальные подсистемы являются вспомогательными. Они необходимы для обеспечения работы производства и решения задач рационального использования воды и энергоресурсов.

4. *Подсистема водоподготовки* должна снабжать все стадии производства водой надлежащего качества и обеспечивать ее восстановление и возвращение в производство (водооборот).

5. *Энергетическая подсистема* является важным элементом ХТС.

Поскольку химические превращения зачастую экзотермичны, энергетическая подсистема должна не только обеспечивать распределение энергии по стадиям, но и по возможности возвращение ее (регенерацию) после переработки сырья.

6. *Утилизация отходов.* Вещества и материалы, утратившие свои полезные свойства, по возможности регенерируют и возвращают в производство, либо используют как вторичные продукты. Отходы производства могут содержать как вредные компоненты, которые опасно выбрасывать в окружающую среду, так и полезные, которые по различным причинам может быть нецелесообразно использовать. Для перевода токсичных отходов в безвредные проводится санитарная очистка (обезвреживание отходов).

Таким образом, химическое производство – это сложная система, состоящая из большого числа аппаратов, в которых перерабатываются потоки вещества и энергии, называемые компонентами химического производства. К ним относятся: сырье, энергия, вода, продукты, полупродукты, отходы.

1. Сырье – исходные вещества и материалы. Может быть основным и вспомогательным. Основное сырье превращается в продукты, а вспомогательное обеспечивает работу производства.

2. Энергия служит для обеспечения процессов химического производства. Возможно использование энергии в виде вторичных энергетических ресурсов.

3. Продукты могут быть основными (целевыми) и побочными. Основной продукт – продукт, получение которого является целью производства. Побочный продукт – продукт, не являющийся целью производства, но образующийся в ходе технологического процесса и находящий применение.

4. Полупродукты – сырье, прошедшее предварительную промышленную переработку.

5. Отходы – полезно неиспользуемые вещества и материалы, образующиеся в данном производстве.

6. Вода широко применяется в химической промышленности. Она служит не только хладагентом или теплоносителем, но и средой для проведения реакций, реагентом и т.д. В зависимости от способа применения, вода проходит различную обработку, поэтому ее выделяют как отдельный компонент.

Масштабные подсистемы ХТС можно систематизировать в виде их иерархической последовательности. Иерархическая струк-

тура ХТС приведена на рис. 1.7.

Первую, низшую ступень иерархической структуры ХТС составляют типовые процессы (гидродинамические, массообменные, тепловые, механические, химические), а также локальные системы управления ими, в основном системы автоматического регулирования (САР). Процесс – это явления воздействия на вещество.

Вторая ступень иерархии – это аппараты. Аппарат – устройство для проведения процесса. В одном аппарате может проводиться несколько процессов.

Третья ступень – агрегаты и комплексы, в которых осуществляются как отдельные типовые процессы, так и совокупность их, представляемая отдельными участками производства. Агрегат – совокупность нескольких аппаратов в сочетании со вспомогательным оборудованием, осуществляющих определенную операцию.

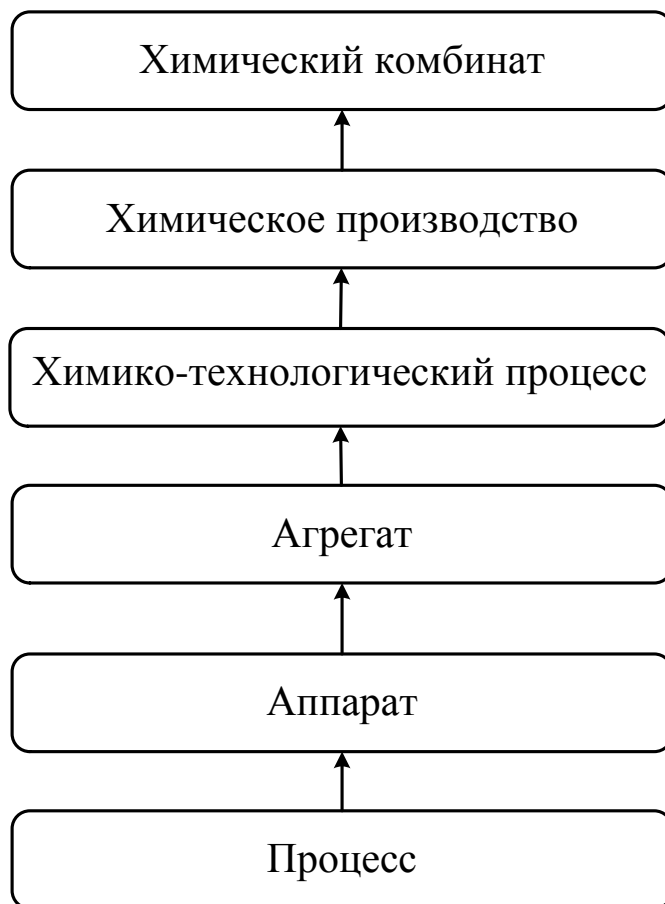


Рис. 1.7. Иерархическая структура ХТС

Четвертая ступень иерархии представляет химико-технологический процесс – совокупность операций для получения определенного продукта (целевого, побочного, полупродукта).

Протекает в совокупности агрегатов и аппаратов. Включает в себя подготовку сырья, химическое превращение, разделение продуктов. Чаще всего это цех, а также автоматические системы управления технологическим процессом (АСУТП).

Пятая ступень иерархии включает химические производства, состоящие из нескольких взаимосвязанных цехов, представляющих, как правило, целое производство и автоматизированную систему его управления (АСУП).

Шестая ступень – химическое предприятие в целом или несколько родственных предприятий, объединенных в комбинат (производственное объединение).

Особенностью иерархической структуры химического предприятия является не только наличие соподчиненности между уровнями (подсистемами) иерархии, но и существование взаимосвязи между подсистемами одного и того же уровня.

#### **1.4. Модели химико-технологической системы**

Исследование ХТС подразумевает, что она будет представлена какой-то моделью. Уже определение системы как совокупности элементов и связей между ними говорит о целесообразности представить ее графически в виде схемы.

С другой стороны, качественные и количественные показатели ее функционирования могут быть отражены словесным и математическим описаниями (моделями) происходящих в них процессов.

Все модели ХТС можно разделить на два вида: качественные и количественные (рис. 1.8).

*Качественные (обобщенные) модели* существуют двух видов: операционно-описательные и иконографические.

*Операционно-описательные модели* – это словесное описание процесса функционирования системы. В нем приводятся основные химические реакции, по которым осуществляется получение целевого продукта (химическая схема процесса), дается описание процессов, происходящих в аппаратах системы, а также сведения о составе сырья, значениях параметров технологического режима и т.д. На практике операционно-описательная модель – это различные виды проектно-конструкторской документации, технологические регламенты.

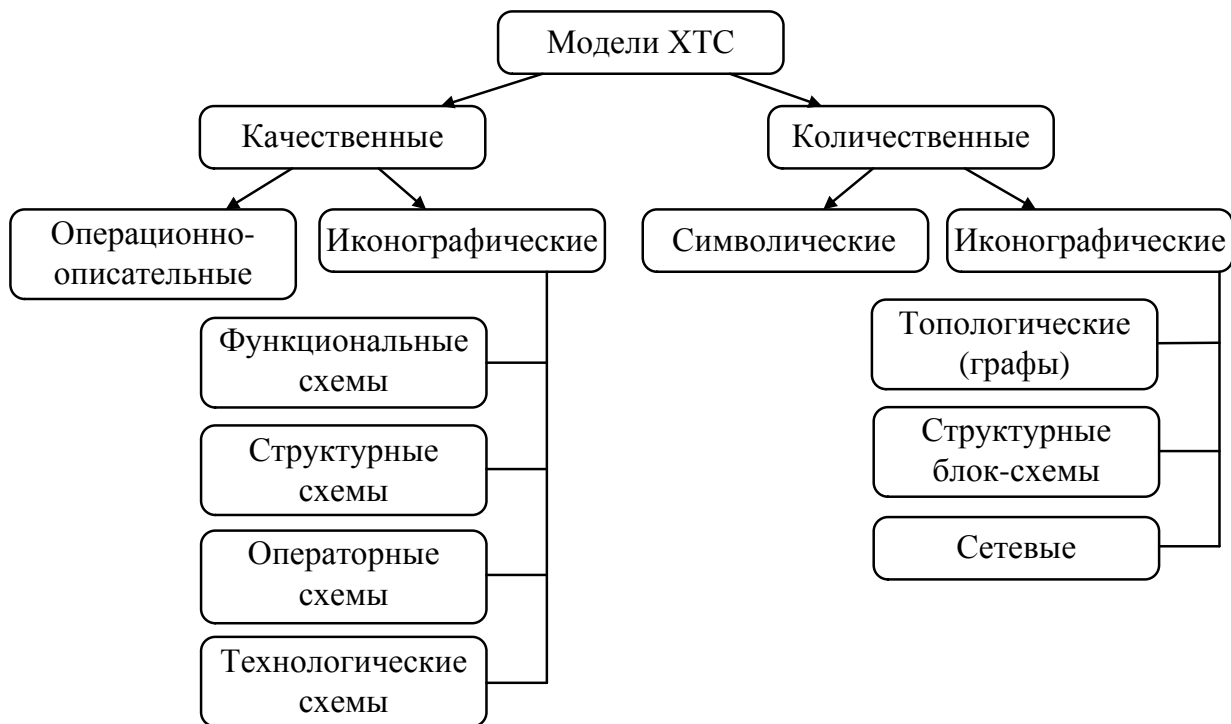


Рис. 1.8. Классификация моделей ХТС

*Иконографические модели (схемы)* всегда связаны с наглядным графическим изображением, чертежом. Существует несколько разновидностей таких схем: технологическая схема, функциональная, структурная, операторная.



Рис. 1.9. Функциональная схема производства аммиака

*Функциональная схема* (рис. 1.9) дает общее представление о процессе функционирования ХТС. Выделяются основные узлы, выполняющие определенные операции, и показываются технологические связи между ними. То есть, она показывает, какие операции и в какой последовательности выполняются в

производстве.

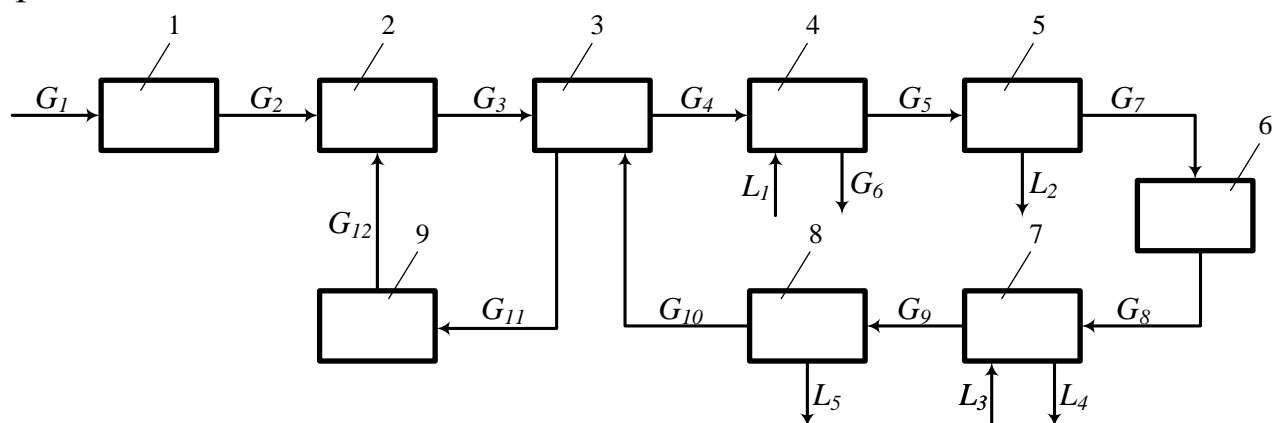


Рис. 1.10. Структурная схема синтеза аммиака:

1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 — сепараторы; 6 — колонна синтеза аммиака; 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор;  $G_1$ - $G_{12}$  – потоки газа;  $L_1$ - $L_5$  – потоки жидкости

*Структурная схема* (рис. 1.10) ХТС дает изображение всех элементов в виде блоков с указанием и обозначением всех входных и выходных потоков и технологических связей между блоками (элементами ХТС). Как и функциональная схема, не дает информации об отдельных типах элементов, но указывает направления движения материальных и тепловых потоков.

Структурные схемы, как правило, используются для анализа и последующего расчета материальных и энергетических балансов ХТС.

*Операторная схема* дает представление о физико-химической сущности технологических процессов системы. Каждый элемент изображают в виде определенного оператора, который совершает определенную операцию.

Типовые операторы (рис. 1.11):

Основные: химическое превращение, смешение, разделение, межфазный массообмен.

Вспомогательные: нагрев/охлаждение, сжатие/расширение, изменение агрегатного состояния вещества.

Основные операторы обеспечивают функционирование ХТС в заданном направлении, а вспомогательные используют для повышения эффективности функционирования системы путем изменения ее энергетического и фазового состояния.

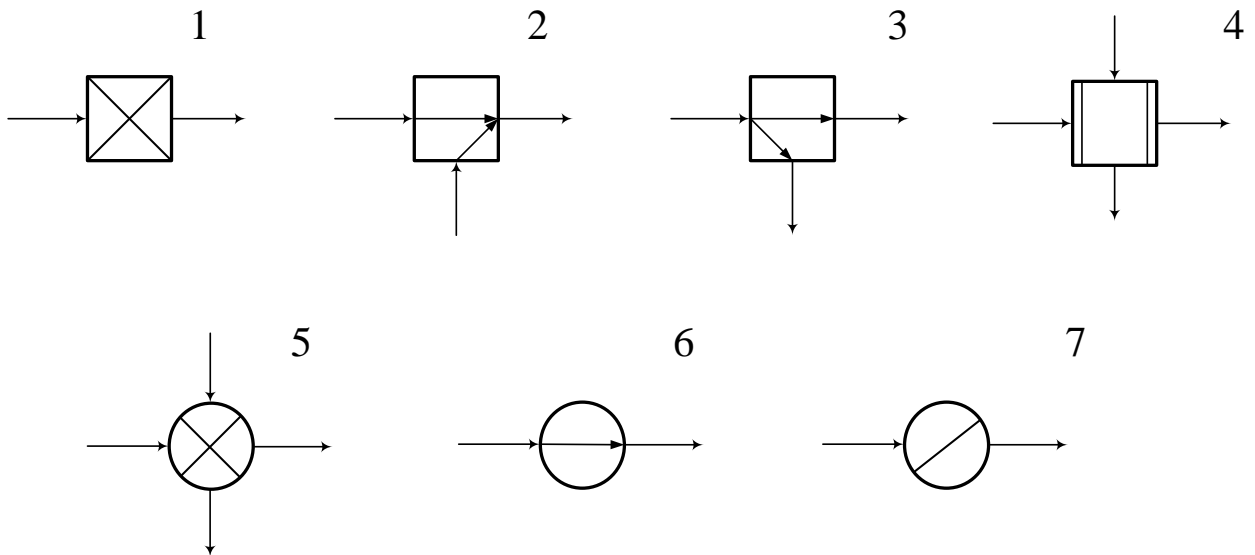


Рис. 1.11. Технологические операторы:

1 – химического превращения; 2 – смешения; 3 – разделения;  
 4 – массообмена; 5 – теплообмена; 6 – сжатия или расширения;  
 7 – изменения агрегатного состояния

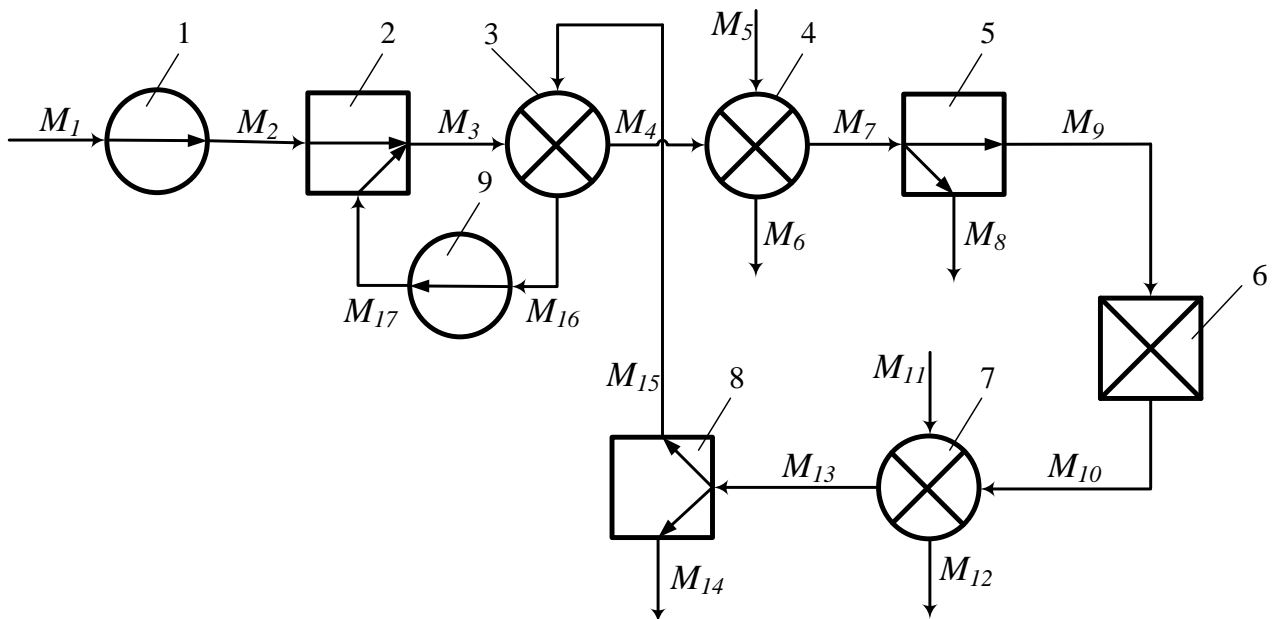


Рис. 1.12. Операторная схема синтеза аммиака:

1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 – сепараторы; 6 – колонна синтеза аммиака;  
 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор;  
 $M_1$ – $M_{17}$  – физические потоки

Операторная схема синтеза аммиака показана на рис. 1.12. Такая схема удобна при автоматизированных расчетах на ЭВМ: каждому виду элемента соответствует определенная подпрограмма (или блок) вычислительной системы.



*Технологическая схема* дает наиболее полное качественное представление о процессе. Она показывает тип и способы соединения элементов, последовательность операций. На схеме дается общепринятое изображение аппаратов, которые соединяются стрелками. Иногда кратко указываются данные о составе сырья и продуктов. Расположение на схеме часто соответствует реальной расстановке в цехе. Технологическую схему можно использовать как на стадии проектирования, так и на стадии эксплуатации. Технологическая схема синтеза аммиака приведена на рис. 1.13.

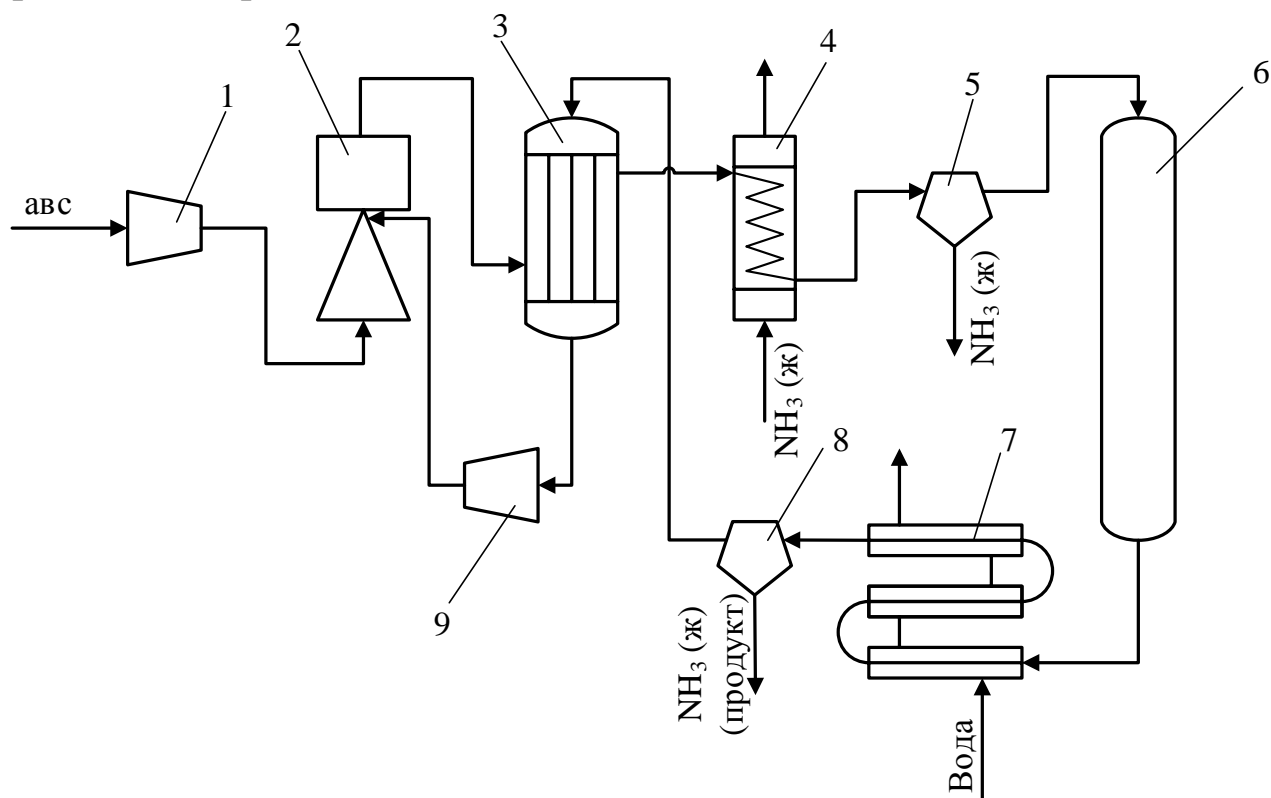


Рис. 1.13. Технологическая схема синтеза аммиака:

1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 – сепараторы; 6 – колонна синтеза аммиака; 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор

*Количественные (математические) модели* можно разделить на символические и иконографические.

*Символическая (аналитическая) модель* – это совокупность математических соотношений – формул, уравнений, неравенств, которые позволяют определить физические параметры технологических потоков на выходе из системы в зависимости от

входных параметров. Символические модели подразделяются на детерминированные (строятся на основе знания физико-химической сущности процесса) и статистические (полученные на основе обработки экспериментальных данных).

Математическая модель процесса в аппарате устанавливает связь параметров выходящих потоков ( $Y$ ) элемента и входящих в него ( $X$ ). Показатели потока – это его масса, состав (концентрации), температура, давление, теплосодержание и другие параметры.

Связи ХТС характеризуют передачу потока от элемента к элементу и в общем виде представляются уравнениями типа:

$$X_k = \alpha_{l-k} Y_l, \quad (1.3)$$

где  $\alpha_{l-k}$  – коэффициент передачи потока из элемента номер  $l$  к элементу номер  $k$ .

*Иконографические математические модели* – наглядное графическое отображение таких качественных свойств технологической структуры ХТС, по которым можно определить количественные характеристики системы.

Они подразделяются на три группы: топологические модели (графы), структурные блок-схемы и сетевые модели.

*Топологические модели* представляют в виде графов. Граф – это фигура или конфигурация, образованная совокупностью некоторых точек (вершин или узлов), соединенных отрезками прямых, ломаных или кривых линий.

Линии могут иметь направления (тогда они называются дугами) или не иметь его (ребра).

Для ХТС это совокупность отдельных элементов и показываемых дугами связей между ними (узлами графа). Тип графа определяется типом элементов ХТС, для которых он составляется (по материальным потокам, по тепловым и т.д.). Например, технологический материальный граф составляется только по тем аппаратам, в которых происходит изменение массы веществ, над дугами указываются массовые расходы потоков. На рис. 1.14 приведен материальный потоковый граф по общим расходам для процесса синтеза аммиака. Здесь 2, 5, 8 – номера вершин, соответствующих номерам аппаратов на технологической схеме, в которых изменяется общая масса веществ.  $G_{i,j}$  – общий массовый расход физического потока, передаваемый из  $i$ -го аппарата в  $j$ -й. Для входящих в ХТС и выходящих из нее потоков используют

обычно индекс «0» как обозначение внешней среды.

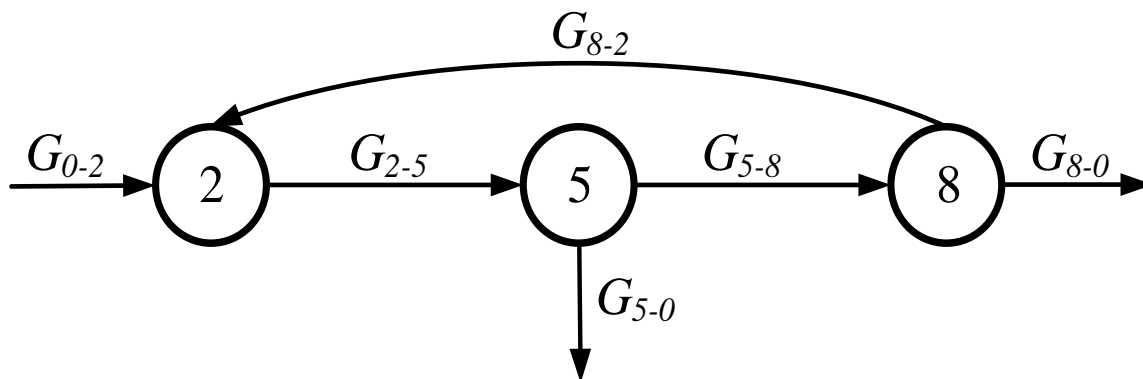


Рис. 1.14. Материальный потоковый граф синтеза аммиака по общим расходам

Существует несколько типов топологических моделей ХТС, представляемых в виде графов. Все зависит от того, для каких элементов системы составляется граф, какие свойства элементов и какие связи между элементами рассматриваются.

*Структурная блок-схема* – схема, на которой каждая операция изображается в виде блока (рис. 1.15). Каждый блок представляет набор коэффициентов передачи и передаточных функций и связывает вектор входных для данного блока параметров с вектором выходных параметров. Блок-схема всей ХТС представляет совокупность таких отдельных блоков.

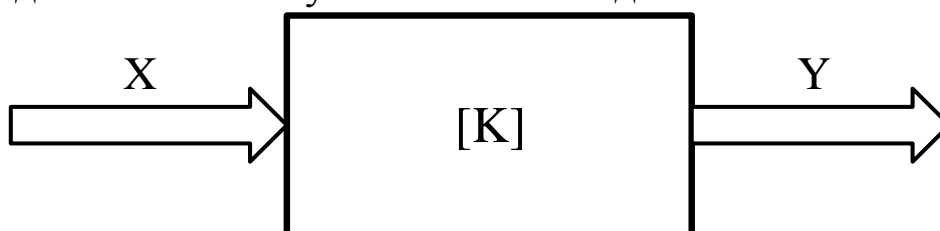


Рис. 1.15. Блок структурной блок-схемы:

$X$  и  $Y$  – векторы параметров состояния входного и выходного технологических потоков;  $[K]$  – набор коэффициентов передачи, представленный в виде матрицы

*Сетевые модели* – это иконографические модели, отображающие организационные процессы проектирования, эксплуатации и управления ХТС. Например, сетевая модель может содержать календарный план ремонта оборудования, смету работ, структуру эксплуатационных расходов и т.д.

## 1.5. Этапы создания ХТС

Задача создания новых производств или повышения эффективности функционирования уже существующих решается в несколько этапов, совершающихся либо одновременно, либо последовательно.

Первым уровнем решения общей задачи создания ХТС на основе анализа химической схемы процесса, кинетики и термодинамики отдельных этапов, физических свойств исходных реагентов и продуктов реакций является построение первоначальной топологии, выбор основных аппаратов, создание математических моделей отдельных элементов и всей схемы производства.

Задачи второго и последующих уровней разработки ХТС – анализ, синтез и оптимизация – решаются в несколько этапов, совершающихся либо одновременно, либо последовательно.

Чтобы представить, как связаны этапы синтеза, анализа и оптимизации ХТС, попытаемся рассмотреть это в самых общих чертах.

Сначала создается (синтезируется) первоначальный вариант ХТС на основе анализа выбранной химической схемы производства. Далее производится полный расчет этого варианта по ее модели (т.е. производится анализ первоначального варианта). При этом, наряду с расчетом выходных параметров ХТС, определяются и значения критериев эффективности функционирования системы. В качестве критериев эффективности работы ХТС используют технологические, экономические, эксплуатационные и социальные критерии.

Как правило, определяющими критериями эффективности производства являются *экономические критерии*. Рассмотрим некоторые из них.

*Экономическая эффективность ХТС* определяется различными экономическими показателями, такими как приведенные затраты, себестоимость продукта, прибыль, рентабельность и др.

*Приведенные затраты* – это затраты на сырье, энергию и производство конкретного продукта, состоящие из полных текущих расходов на его производство и части капитальных затрат.

*Себестоимость продукта* включает в себя приведенные затраты, оплату труда и дополнительные (непроизводственные) цеховые и общезаводские расходы, т.е. полные затраты предприятия на про-

изводство продукта.

Разность между ценой продукта (после его продажи) и себестоимостью есть *прибыль* – важнейший показатель эффективности производства. *Отношение прибыли к себестоимости это рентабельность производства.* Для оценки экономической эффективности производства используются и другие показатели.

*Эксплуатационные критерии* оценки эффективности функционирования ХТС характеризуют совершенство созданного производства как промышленного объекта. К ним относятся:

-*надежность аппаратов и производства в целом.* Надежность характеризуют средним временем безаварийной работы либо числом аварийных остановов оборудования и производства в целом за определенный отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации;

-*безопасность функционирования* – это вероятность возникновения нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде, населению;

-*чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации* – определяется отношением изменения показателей процесса к этим отклонениям;

-*управляемость и регулируемость* – характеризуют возможность поддерживать показатели процесса в доступных пределах, определяют величину допустимых изменений условий процесса, управляющие параметры и их взаимовлияние.

*Социальные критерии* определяют условия работы обслуживающего персонала и влияние производства на окружающую среду. К ним относятся:

-*безвредность обслуживания* – следует из сопоставления санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности помещений, запыленности, освещенности, уровню шума, температуре и т. д.;

-*степень автоматизации и механизации* – определяют долю ручного и тяжелого труда в эксплуатации производства;

-*экологическая безопасность* – это степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

Синтез и анализ первоначального варианта составляют первый

этап оптимизации ХТС.

Результаты анализа являются основой для принятия решений на втором этапе – при повторном синтезе ХТС, но уже на более высоком уровне. Новый усовершенствованный вариант ХТС вновь анализируется, и принимаются решения о действиях на третьем этапе при создании еще более совершенной схемы и т.д.

Для всех вариантов ХТС сопоставляются значения критериев эффективности функционирования системы. Многократное поочередное повторение синтеза и анализа ХТС проводится до тех пор, пока не будет получено оптимальное значение критериев эффективности функционирования ХТС, т.е. одновременно с синтезом и анализом проводится оптимизация ХТС.

Применение системного анализа при рассмотрении химического производства позволяет установить примерную последовательность исследования и анализа ХТС:

*1. Выделение элементов, которые определяют интересующие или необходимые свойства ХТС.*

*2. Установление зависимостей выходных потоков от входных для каждого элемента. Поскольку в элементах ХТС происходит превращение потоков, то их описание основывается главным образом на физико-химических и физических закономерностях протекающих в них процессов.*

*3. Определение технологической топологии системы, т.е. выбор характера связей между аппаратами и установление оптимального порядка их соединения в схеме.*

*4. Установление значений технологических параметров ХТС (степени превращения сырья, степени разделения химических компонентов, констант скоростей химических реакций, коэффициентов массо- и теплопередачи и т.д.).*

*5. Выбор параметров технологических режимов в аппаратах (элементах) ХТС (температуры, давления, активности применяемого катализатора и т.д.), которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта.*

*6. Определение параметров технологических потоков, обеспечивающих работу системы в заданном режиме (массовый расход, концентрация веществ в потоке, их температура и давление и т.д.).*

Таким образом, определяется структура системы (ХТС) – совокупность элементов и связей, математические описания которых

создают основу количественных расчетов при исследовании системы.

### 1.5.1. Анализ ХТС

Анализ ХТС заключается в изучении свойств и эффективности функционирования ХТС в целом на основе ее математической модели, то есть в расчете математической модели. Так как полная математическая модель может быть рассчитана только после того как синтезирована ХТС, анализ не может проводиться в отрыве от синтеза.

Первым шагом при анализе ХТС является определение параметров потоков ХТС заданной структуры и заданного состояния ее элементов на основе расчетов материальных и тепловых балансов. Имея результаты балансовых расчетов, можно провести и другие расчеты – расчеты эффективности использования сырья и энергии, технологических показателей, экономических показателей, некоторых социальных показателей. Эксплуатационные показатели определяются в основном из реакции системы на те или иные возмущения в процессе.

Меняя структуру потоков между элементами и подсистемами, варьируя различные технологические и конструкционные параметры элементов, проводят полный расчет системы и сравнивают результаты расчета различных вариантов.

При анализе ХТС оцениваются:

#### 1. Эффективность использования материальных ресурсов

Одним из основных показателей использования сырья (а также энергии, энергоносителей, вспомогательных материалов) является *расходный коэффициент*, показывающий количество затраченного сырья (энергии, энергоносителей, вспомогательных материалов) на производство единицы продукции. Различают теоретический расходный коэффициент, определяемый из стехиометрического уравнения реакции образования продукта из исходных веществ при полном их превращении, и практический (или просто «расходный коэффициент»), т.е. реально достигнутый в производстве. Отношение их показывает *степень использования сырья*.

Основные причины различия теоретического и реального расходных коэффициентов: неполнота превращения исходного вещества в продукт, образование побочных веществ, неполнота выделения продукта, потери промежуточных компонентов и продукта,

наличие примесей в сырье, использование части сырья на вспомогательные цели. Значения расходных коэффициентов, как правило, входят в техническую документацию на производстве.

## **2. Эффективность организации процесса в ХТС**

Этот анализ в совокупности с оценками эффективности использования сырья и энергии является частью характеристики химического производства.

## **3. Предельная технологическая эффективность ХТС**

Это эффективность системы, в которой при принятой совокупности условий проведения химико-технологического процесса достигаются максимально возможные (предельные) значения конверсии сырья и селективности, основанные на данной конкретной химической схеме превращения исходного сырья. Для установления предельных показателей процесса можно определить равновесную (теоретически возможную) конверсию сырья, равновесные концентрации компонентов в продуктах превращения и селективность химического процесса, а также равновесные концентрации компонентов в контактирующих фазах. Они и определяют предельные показатели химико-технологического процесса. Степень приближения к этим предельным показателям является характеристикой совершенства разрабатываемой ХТС.

### **1.5.2. Синтез ХТС**

При постановке задачи синтеза ХТС в качестве исходных условий дано:

- 1) вид и количество продукта, который требуется производить;
- 2) вид и состав сырья;
- 3) основные стадии процесса, их характеристика;
- 4) возможные аппаратные оформления процесса.

Синтез ХТС – это процесс создания ее математической модели. Решение задачи синтеза сводится:

- а) к определению основных технологических операций и их последовательности;
- б) выбору элементов системы;
- в) выбору структуры технологических связей между ними;
- г) определению параметров элементов и технологических потоков, обеспечивающих оптимальное значение показателей эффективности функционирования ХТС.

Первый уровень разработки ХТС заключается в создании



математических моделей отдельных элементов и подсистем (уравнения материального и теплового баланса).

Создав эти модели, на их основе приступают к построению полной математической модели ХТС – это второй уровень создания ХТС.

Построение математической модели системы и отдельных ее элементов сводится к установлению вида зависимости выходных параметров системы от параметров, которые оказывают воздействие на работу системы:

- а) входные параметры (сырье, его свойства, количество);
- б) внешние условия (температура, давление и др.);
- в) технологические параметры элементов системы (степень превращения сырья, константы скорости и тепловые эффекты реакций);
- г) конструкционные параметры;
- д) топология системы (характер и порядок соединения элементов);
- е) технологические параметры потоков (расходы, концентрации).

### ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА ХТС

При создании химического производства используется ряд принципов синтеза ХТС:

1. *Декомпозиционный принцип.* Из-за сложности разрабатываемых систем осуществляют последовательную декомпозицию исходной задачи на более простые, то есть сначала все производство делят на ряд функциональных подсистем, затем каждую подсистему делят на ряд элементов (аппаратов), разрабатывают их математические модели, а потом уже выбирают топологию, обеспечивающую оптимальные значения критериев эффективности, и проводят объединение элементов в единое целое и оптимизацию работы всей ХТС.

2. *Эвристический принцип* заключается в использовании проектировщиками интуитивно-эвристического (интуиция, основанная на опыте) метода, который позволяет высококвалифицированным специалистам при технологическом проектировании химических производств интуитивно на основе собственных знаний, мирового опыта и имеющихся стандартных разработок выбирать наиболее удачные варианты решения задачи

без полного перебора всех альтернативных вариантов.

3. *Интегрально-гипотетический принцип* основан на последовательных разработке (синтезе), анализе и оптимизации гипотетической обобщенной структуры синтезируемой ХТС, представляющей собой функциональное объединение всех возможных альтернативных вариантов технологической топологии и аппаратурного оформления.

4. *Эволюционный принцип* основан на создании сначала простейшего исходного варианта синтезируемой ХТС, который анализируется. Затем, с учетом результатов анализа, ХТС снова синтезируется на более высоком уровне, опять анализируется, синтезируется и оптимизируется и так до тех пор, пока не будут достигнуты оптимальные значения критериев эффективности разрабатываемой ХТС.

При синтезе ХТС для получения оптимальных значений используются некоторые наборы решений, обоснованных теорией химико-технологических процессов, созданных на основе инженерных проработок и проверенных практикой. Использование этих решений позволяет достичь лучших значений определенных показателей ХТС. К таким решениям (концепциям) относятся вопросы максимального использования сырьевых и энергетических ресурсов, минимизации отходов, эффективного использования оборудования.

## КОНЦЕПЦИИ СИНТЕЗА ХТС

### **Концепция оптимального использования сырьевых ресурсов**

В большинстве химических производств затраты на сырье составляют значительную часть себестоимости продукции. Концепция оптимального использования сырьевых ресурсов направлена на максимальный выход целевого продукта, максимальное превращение сырья в используемые, полезные продукты.

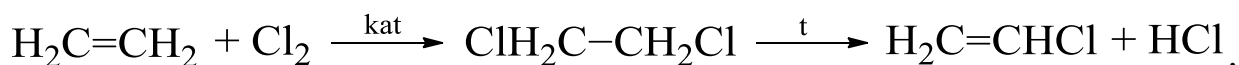
Наилучшее использование сырья происходит:

- а) при увеличении полноты переработки сырья (степени превращения);
- б) комплексном использовании сырья;
- в) минимизации отходов.

Выполнить эти задачи на практике можно, используя следующие приемы:

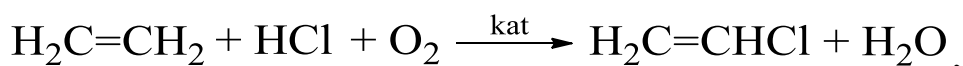
1. *Выбор химической схемы процесса* – важнейший этап, на

котором можно добиться улучшения использования сырьевых ресурсов. Например, винилхлорид получают в две стадии – хлорирование этилена и дальнейший пиролиз образовавшегося дихлорэтана:



Выход винилхлорида по этилену 90 %, по хлору 50 %. В результате проведения процесса в качестве отхода образуется HCl.

Перейдя к одностадийной схеме окислительного гидрохлорирования:



удалось разработать процесс с 95 % выходом продукта по обоим исходным реагентам и значительно снизить количество отходов.

**2. Избыток одного из реагентов** – как правило более дешевого и доступного или образованный путем возврата непрореагировавшего реагента в процесс. При этом рассматриваются два фактора влияния избытка реагента на увеличение выхода продукта.

Термодинамический фактор заключается в том, что избыток одного из реагентов увеличивает максимальное, равновесное превращение другого. Так, в паровой конверсии метана ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) при соотношении реагентов  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  равновесная степень превращения метана составляет 0,58. При соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$  равновесная степень превращения метана 0,96.

Кинетический фактор обусловлен особенностями механизма и кинетики протекающего процесса. При окислении аммиака согласно реакции  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  и стехиометрическому соотношению реагентов  $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,25:1$  реакция протекает во внешнедиффузионной области и лимитируется переносом аммиака и наличием кислорода на поверхности катализатора, концентрация которого ( $\text{O}_2$ ) мала. В этих условиях  $\text{NH}_3$  окисляется в основном до азота. Необходим избыток кислорода, чтобы он вытеснил аммиак с поверхности катализатора, и тогда при соотношении  $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,8:1$  реакция идет селективно с образованием NO.

**3. Фракционный рецикл** используют при неполном превращении исходных реагентов. Идея этого приема заключается в том, что после реактора реакционная смесь отделяется от продуктов и снова направляется на переработку. Типичный пример – синтез аммиака, в котором после конденсации и выделения аммиака остав-

шуюся азотоводородную смесь снова направляют в реактор. В этих случаях при неполном превращении реагентов в реакторе общее превращение исходного компонента в системе будет полным.

**4. Регенерация с рециклом** организуется с целью восстановления первоначальных свойств абсорбентов, адсорбентов или других веществ, которые могут использоваться многократно.

Например, в схеме очистки азотоводородной смеси от  $\text{CO}_2$  в производстве аммиака используют поглотитель – моноэтаноламин (МЭА) (рис. 1.16).

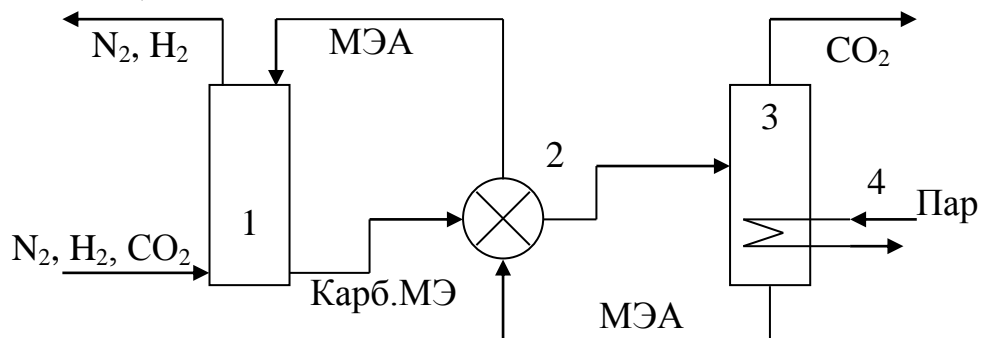


Рис. 1.16. Схема абсорбции  $\text{CO}_2$  из азотоводородной смеси:

- 1 – абсорбционная колонна; 2 – рекуперативный теплообменник;  
3 – десорбционная колонна; 4 – подогреватель; Карб.МЭА – карбонизированный моноэтаноламин

После абсорбции  $\text{CO}_2$  раствором МЭА последний подогревают и направляют в десорбер. В нем выделяется  $\text{CO}_2$ , а регенерированный раствор возвращают на абсорбцию в колонну 1.

В процессах умягчения воды ионообменным методом после «проскока» солей жесткости ионообменные смолы регенерируют с целью восстановления их обменной способности.

**5. Противоточный контакт фаз** – решение, обеспечивающее максимальную движущую силу массообменных и гетерогенных химических процессов в диффузионной области.

**6. Утилизация отходов** позволяет получить дополнительные полезные продукты из побочных продуктов реакции, практически всегда образующихся вместе с целевым продуктом. Например, в производстве экстракционной фосфорной кислоты много отходов от минеральных составляющих апатита в виде сульфата кальция, называемого фосфогипсом. Его часто складировать в отвалы, занимающие большое пространство. Этот фосфогипс значительно загрязнен и имеет кристаллическую структуру, неудобную для его

дальнейшего использования. Перекристаллизация и обработка паром этого отхода производства фосфорной кислоты позволяет получить различные строительные материалы.

### **7. Альтернативное сырье**

Использование невозобновляемого сырья заставляет искать не только способы его полного использования, но и другие сырьевые источники. Использование отходов других производств – одно из направлений расширения сырьевых источников. Другое направление – альтернативные источники первичного сырья.

Уголь является наиболее распространенным углеродсодержащим полезным ископаемым. Интерес к нему как к альтернативному источнику сырья за последние годы все возрастает. Наибольшее значение опять приобретают гидрогенизация и газификация угля с целью получения жидких углеводородов и синтез-газа.

### **8. Комбинированное (совмещенное) производство**

Важное значение при проектировании (синтезе) производств имеет комплексная переработка сырьевых ресурсов и возможность создания комбинированных химико-технологических схем (производств). Характерным примером является совместное производство карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и аммиака  $\text{NH}_3$ . Исходным сырьем для обоих продуктов является природный газ и воздух. Целесообразно использовать комбинированные схемы в тех случаях, когда продукты одного производства являются сырьем для другого.

### **Концепция оптимального использования энергии**

Концепция оптимального использования энергетических ресурсов направлена на минимизацию энергетических и тепловых затрат.

Рассмотрим некоторые приемы реализации этой концепции.

**1. Регенерация тепла** – использование тепла отходящих потоков в том же производстве.

В ряде случаев для проведения процесса в реакторе необходимо нагреть поток. При проведении экзотермических реакций входящий поток может быть нагрет теплом выходящего из реактора потока, т.е. в подобных случаях необходимо учитывать возможность использования перекрестных схем (рис. 1.17).

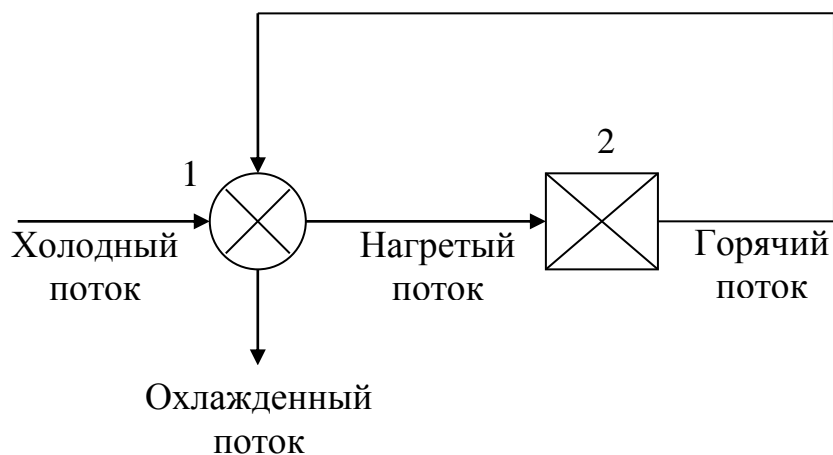


Рис. 1.17. Перекрестная схема организации тепловых потоков:  
1 – теплообменник; 2 – реактор

**2. Регенерация энергии** – использование энергии отходящих потоков в том же производстве.

Регенерацию энергии можно осуществлять в процессах, протекающих под давлением. Оставшийся после проведения процесса газ под давлением сбрасывают на газовую турбину, находящуюся на одном валу с компрессором. Расходы энергии для привода компрессора в этом случае будут значительно уменьшены.

**3. Утилизация тепла или энергии** – использование тепла или энергии отходящих потоков не для нужд данного производства.

Речь идет о тепле или энергии потоков, применяемых для выработки тепловых, электрических и других энергетических ресурсов, применяемых не в самом производстве.

Так, при проведении сильно экзотермических процессов (химических реакций), тепловую энергию потоков можно использовать для выработки пара высокого давления в котлах-утилизаторах, а потом и электрической энергии.

**4. Альтернативные источники энергии** – источники энергии, не основанные на сжигании топливных ресурсов.

Традиционные источники энергии основаны на потреблении топливных ресурсов. Перспективными (альтернативными) являются легко возобновляемые и более дешевые источники, такие, например, как тепло, вырабатываемое атомными станциями, солнечная энергия, энергия ветра и др.

**5. Энерготехнологическая схема** – производство, не потребляющее энергию извне, а использующее выделяющуюся энергию

химического процесса и энергию сжигания топлива.

Такая химико-технологическая схема включает энергетический узел, потребляющий топливо и вырабатывающий энергию для компенсации необратимых потерь с целью поддержания технологического режима и обеспечения функционирования ХТС.

Так, в современном производстве азотной кислоты под давлением один из сырьевых компонентов – воздух – сжимается в компрессоре и направляется в технологические аппараты. После всех превращений остается практически только азот как отходящий газ под давлением. Потенциал отходящего газа недостаточен, чтобы полностью компенсировать затраты на сжатие исходного воздуха, хотя его можно использовать для частичного возмещения затрат. Увеличить энергию отходящего газа как рабочего тела турбины можно повышением его температуры. Для этого в линию отходящего газа подают топливо (природный газ) и сжигают его с остатками кислорода. Это и есть энергетический узел.

#### ***6. Использование вторичных энергетических ресурсов.***

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) это энергетический потенциал продукции, отходов, промежуточных продуктов, который образуется в технологических агрегатах и не используется в этом же производстве, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других производств. Вторичные энергетические ресурсы не уменьшают потребления энергии (теплоты) в самом производстве, однако экономия достигается в других энергопотребляющих установках.

В зависимости от вида запасенной потоком энергии выделяют следующие виды ВЭР:

**- Горючие (топливные) ВЭР** – химическая энергия отходящих технологических потоков, способных гореть.

Топливные вторичные продукты и отходы, получаемые в технологическом процессе, которые, как правило, содержат  $H_2$ ,  $CO$  и другие горючие компоненты. Примерами могут служить производства аммиака и метанола (продувочные газы содержат 70–85 %  $H_2$ ), многие производства в нефтепереработке и нефтехимии (отходящие газы содержат углеводороды, водород).

Горючие ВЭР часто применяют как печное топливо, добавляемое к основному. Основные трудности возникают из-за наличия примесей, которые могут загрязнять окружающую среду, корродировать аппаратуру, осаждаться на поверхности водонагревательных

труб.

- **Тепловые ВЭР** – энергия отходящих потоков с высокой температурой.

Это теплота отходящих газов, рабочих тел систем охлаждения, отработанного пара и горячей воды, а также теплота попутно вырабатываемого газа и нагреваемой воды (например, в котлах – утилизаторах и экономайзерах). Их используют для получения непосредственно теплоты, передавая ее соответствующим теплоносителям (подогревают потоки, вырабатывают пар). В зависимости от температуры их подразделяют на высоко- и низкопотенциальные.

Высокопотенциальные тепловые ВЭР с температурой выше 120 °С применяют для выработки пара в котлах-утилизаторах.

Низкопотенциальные тепловые ВЭР с температурой 50–120 °С используют в основном для работы энергетических установок (например, подогрев воды для котельных установок).

- **Силовые ВЭР (ВЭР избыточного давления)** – потенциальная энергия отходящих газов, имеющих избыточное давление.

Газы и жидкости, покидающие тепловые агрегаты и обладающие потенциальной энергией (под давлением), как правило, используют в турбинах для привода рабочих машин и для выработки энергии.

### **Концепция оптимального использования оборудования**

Концепция направлена на минимизацию капитальных затрат на технологическое оборудование путем создания условий протекания в нем процессов с максимально возможной интенсивностью.

1. **Выбор оптимальной схемы проведения процесса.** Из нескольких вариантов проведения процесса выбирается более интенсивный, протекающий с большей скоростью. Например, переход от алюмосиликатного катализатора гидрокрекинга углеводородов к цеолитному позволил повысить скорость процесса более чем в 300 раз. Вместо процесса в реакторе большого объема с псевдооживленным слоем организован процесс в режиме вертикального пневмотранспорта катализатора реакционной смесью. Реактор представляет собой трубу диаметром 250 мм и высотой несколько десятков метров.

2. **Выбор способа организации процесса в аппарате.** Речь идет о выборе способа проведения процесса: теплообмен и контакт фаз могут быть организованы в противотоке или прямотоке; гете-



рогенно-каталитическая реакция с неподвижным и движущимся слоем катализатора; разделение жидкостей ректификацией или дистилляцией и т.д.

3. **Выбор оптимальных условий проведения процесса** приводит к повышению интенсивности работы аппаратов за счет ускорения химических реакций и интенсификации процессов тепло- и массообмена.

4. **Оптимальные конструктивные решения аппарата**, позволяющие уменьшить объем непроизводительных частей.

5. **Увеличение единичной мощности агрегата.** Практика показывает, что увеличение размеров оборудования при неизменной интенсивности его работы, приводящее к удвоению производительности, уменьшает удельные капитальные затраты примерно на 11 %. Но бесконечно наращивать мощности невозможно. Появляются ограничения, диктуемые машиностроительными предприятиями, связанные с созданием и транспортировкой крупногабаритного оборудования. Временная остановка крупнотоннажного производства приводит к большим потерям продукции и затратам на восстановление режима. Крупное производство вносит значительное возмущение в экологическое равновесие региона. Тем не менее увеличение мощности до разумных пределов рационально для сокращения затрат на оборудование.

6. **Совмещение процессов** – осуществление разного типа химико-технологических процессов в одном аппарате. Так, в производстве азотной кислоты, окисление аммиака осуществляется на платиновом катализаторе с очень большим выделением тепла, после чего реакционные газы охлаждаются в котле-утилизаторе. Поставив реактор непосредственно на котел-утилизатор, можно уменьшить расходы на аппараты, что и используется в современном производстве.

7. **Перестраиваемая химико-технологическая система** позволяет на одном и том же оборудовании после его перенастройки (изменении некоторых связей и режима процессов в аппаратах) реализовать различные химико-технологические процессы и перерабатывать несколько видов сырья, производить различные продукты.

### **Концепция минимизации отходов**

Эта концепция направлена на защиту окружающей среды, она связана с экологической обстановкой в регионе, где расположено

производство, и с санитарно-гигиеническими условиями работы обслуживающего персонала. Реализация этой концепции, в первую очередь, связана с улучшением использования сырьевых и энергетических ресурсов, а также включает в себя следующие специальные мероприятия.

1. **Санитарная очистка и обезвреживание выбросов** предполагает установку подсистем ХТС, в которых вредные (токсичные) примеси удаляются из выбрасываемых потоков или переводятся в нетоксичное состояние.

2. **Уменьшение или замена вспомогательных потоков.** Например, при охлаждении потоков до температуры окружающей среды используют водяные холодильники. Они подвержены коррозии, что приводит к возникновению аварийных ситуаций. Кроме того, для охлаждающего агента (воды) требуется сложная система очистки и отвода тепла от нее (утилизировать теплоту чуть теплой воды нерационально). Замена водяных холодильников на воздушные значительно упрощает схему охлаждения и уменьшает вредные выбросы.

3. **Использование замкнутого водооборота.** Вода в большом количестве используется как вспомогательный материал в химических производствах. Проходя через технологическую аппаратуру, трубопроводы, она загрязняется и требует дорогостоящей очистки. Используя замкнутый водооборот, исключают отходы загрязненной воды.

4. **Повышение надежности оборудования и элементов ХТС** позволяет исключить потери в виде утечек и выбросов любых компонентов.

5. **Совершенствование технологии**, в частности, создание малоотходных технологий.

### СИСТЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ХТС

При синтезе и анализе ХТС необходимо учитывать, что система может обладать свойствами, не присущими отдельным ее элементам. Рассмотрим некоторые из них.

#### ***Зависимость режима одного аппарата от режимов других***

Изменение режима работы аппарата, то есть изменение состояния потоков, выходящих из него и входящих в последующий, изменяет условия работы последнего, а, следовательно, и всей схемы.

Режим аппарата может зависеть от режимов не только в

предыдущем, но и в последующем аппаратах. Это возможно, например, при наличии рециклов, когда поток, согласно схеме, передается в предыдущий аппарат.

### ***Оптимальный режим работы одиночного аппарата и аппарата в схеме могут отличаться***

В производстве азотной кислоты первая стадия – окисление аммиака:  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  идет в газовой фазе с большой скоростью и с небольшим увеличением объема. Повышение давления в этом случае, казалось бы, нецелесообразно. Однако следующая стадия:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  протекает значительно медленнее и с уменьшением объема. Для ее ускорения и более глубокого превращения NO в NO<sub>2</sub> повышение давления явно целесообразно. Поэтому реальное производство часто проводят при повышенном давлении для интенсификации наиболее медленной стадии процесса и всего процесса в целом.

### ***Неоднозначность режимов и их устойчивость***

Обратные связи, имеющиеся в системе, могут привести к появлению неоднозначности режимов и неустойчивости некоторых из них. Рассмотрим систему – реактор с внешним теплообменником (рис. 1.18).

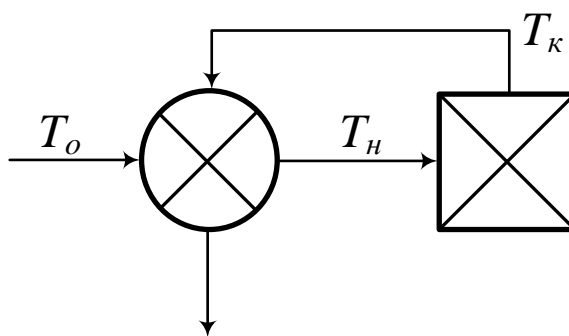


Рис. 1.18. Схема реактора с внешним теплообменником

Исходная реакционная смесь нагревается в теплообменнике и поступает в реактор, где проводится экзотермическая реакция. Выходящий из реактора более горячий поток охлаждается, отдавая свое тепло исходной реакционной смеси. Пусть по каким-то причинам температура на выходе из реактора  $T_k$  повысилась. Это может произойти из-за увеличения концентрации, или увеличения входной температуры  $T_o$ , или другой внешней причины. Источник возмущения может быть кратковременный, и условия процесса быстро восстанавливаются. Однако увеличение  $T_k$  приведет к дополни-

тельному нагреву исходной реакционной смеси, и температура на входе в реактор  $T_n$  возрастет. Последнее приведет к увеличению скорости реакции, тепловыделению в реакторе и дальнейшему возрастанию  $T_k$ , что еще больше усилит нагрев исходной смеси, и  $T_n$  станет еще выше. Температура на выходе  $T_k$  увеличится дополнительно, и такая круговая последовательность взаимного нагрева входного и выходного потоков может продолжаться далее со значительным нарастанием температуры, даже если источник первоначального возмущения убран. Если же возмущение режима привело к понижению температуры  $T_k$ , то будет происходить охлаждение системы. Описанная круговая последовательность взаимного нагрева или охлаждения обусловлена связью входящего и выходящего потоков – обратной связью между ними, то есть обусловлена внутренней структурой схемы и является ее свойством.

### ***Возможность возникновения нестационарных режимов***

Наличие обратных связей в ХТС может приводить к тому, что некоторые режимы невозможно осуществить. Это характерно, в частности, для схемы с фракционным рециклом, состоящей из реактора и аппарата выделения продукта (например, ректификационной колонны (рис. 1.19).

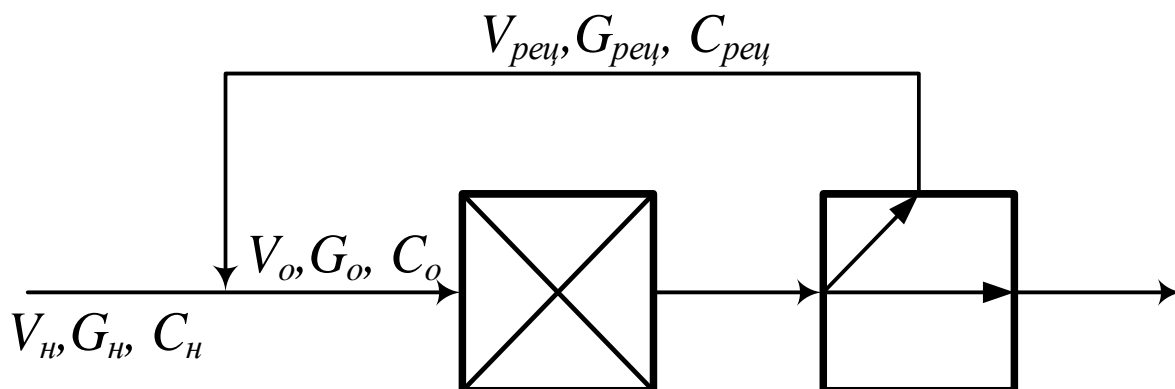


Рис. 1.19. Система с фракционным рециклом

На вход подается исходное вещество в количестве  $G_n$ . После реактора продукты полностью отделяются, а непрореагировавшее вещество возвращается в реактор  $G_{rec}$ . Общее массовое количество вещества на входе  $G_o = G_n + G_{rec}$ , суммарный объемный расход  $V_o = V_n + V_{rec}$ , а степень превращения в реакторе  $X$ . Схема будет работать в стационарном режиме в том случае, если  $V_o$  постоянно, а  $C_o = C_n = C_{rec}$ . В противном случае стационарного режима существовать не будет.

Например, в РИС-Н протекает реакция первого порядка, идущая без изменения объема. Тогда

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{C_o X}{k C_o (1-X)}, \quad (1.3)$$

откуда

$$X = \frac{k\bar{\tau}}{1 + k\bar{\tau}}, \quad (1.4)$$

т.е. при постоянном объемном расходе ( $V_o = const$ ) степень превращения реагента в реакторе определенного объема постоянна.

1. Если на стадии разделения продукта и исходного вещества в рецикл уходит поток с концентрацией реагента меньше, чем в прямом потоке ( $C_{рец} < C_n$ ), то концентрация на входе в реактор ( $C_o$ ) понижается, что при известном значении степени превращения приводит к понижению концентрации реагента на выходе из реактора, а следовательно, и на стадии разделения, т.е.  $C_{рец}$  понижается еще больше, и т.д. Все это приводит к затуханию процесса.

б) Если в результате разгонки продукта и реагента, состоящего из дисперсной и дисперсионной среды, концентрация реагирующего компонента  $C_{рец}$  возрастет (это может произойти в результате удаления с продуктом значительной части дисперсной среды – растворителя или инертного компонента), то после смешения потоков  $C_n$  и  $C_{рец}$  концентрация  $C_o$  возрастет. При постоянном значении  $X$  это приведет к росту концентрации реагента на выходе из реактора, а затем и к очередному росту  $C_{рец}$  и т.д. Схема будет работать в нестационарном режиме. При этом надо учитывать сложность получения и стационарного теплового режима работы схемы.

Рассмотренные случаи взаимодействия элементов в схеме, приводящие к появлению качественно новых свойств ХТС, свидетельствуют о необходимости анализа функционирования ХТС.

## 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### 2.1. Промышленная водоподготовка

Химическая промышленность является крупнейшим потребителем воды. Современные химические предприятия расходуют до 1 млн м<sup>3</sup> воды в сутки. Расходные коэффициенты по воде (м<sup>3</sup>/т) в

производстве: азотной кислоты – до 200, аммиака – 1500, вискозного шелка – 2500 и т.д.

Потребление воды зависит:

- от мощности предприятия;
- характера выпускаемой продукции;
- типа применяемого оборудования;
- совершенства производства;
- общей культуры производства и т.д.

Используемая в производстве техническая вода делится на охлаждающую, технологическую и энергетическую.

*Охлаждающая вода* служит для охлаждения веществ в теплообменных аппаратах. Она не соприкасается с материальными потоками.

*Технологическая вода*, в свою очередь, подразделяется на средообразующую, промывную и реакционную. Средообразующая вода используется для растворения, образования суспензий, перемещения продуктов и отходов (гидротранспорт); промывающая вода – для промывки оборудования, газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов; реакционная вода – в качестве реагента, а также агента при азеотропной отгонке. Технологическая вода непосредственно контактирует с материальными потоками.

*Энергетическая вода* используется при получении пара (для питания парогенераторов) и как рабочее тело при передаче теплоты от источника к потребителю (горячая вода).

Приблизительно 75 % воды, используемой в химической промышленности, расходуется на охлаждение технологической аппаратуры. Остальная вода применяется главным образом в качестве химического реагента, экстрагента, абсорбента, растворителя, реакционной среды, транспортирующего агента, питательной воды в котлах-утилизаторах, для образования пульп и суспензий, для промывки продуктов и оборудования.

Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды – удаление из нее примесей, находящихся в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Основные требования, которые предъявляются к воде, зависят от того, где и для чего она будет использоваться. Вредность тех или иных видов загрязнений связана со спецификой производства.

Примеси воды различаются по химическому составу и дис-

перности. Грубодисперсные взвеси засоряют трубопроводы и аппараты, образуют пробки, которые могут вызвать аварии. Примеси, находящиеся в воде в коллоидном состоянии, засоряют мембраны электролизеров, вызывают вспенивание воды и перебросы в аппаратах. Огромный вред производственному циклу наносят растворенные в воде соли и газы, образующие накипи и вызывающие поверхностное разрушение металлов вследствие коррозии.

Основным источником, удовлетворяющим технические и бытовые потребности в воде, являются природные воды.

### **2.1.1. Характеристика природных вод и их примесей**

Природные воды представляют собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии.

Примеси, содержащиеся в воде, классифицируются:

1. *По химическому составу* на органические (гуминовые кислоты, лигнин, бактерии и др.) и неорганические (минеральные соли, газы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и др.);

2. *По дисперсности* на четыре группы:

– взвеси в воде нерастворимых веществ. Размер этих примесей колеблется от тонких взвесей до крупных частиц, т. е. от 0,1 и более микрометров (песок, глина, некоторые бактерии);

– коллоидные системы, высокомолекулярные вещества с величиной частиц от 0,01 до 0,1 мкм;

– молекулярные растворы в воде газов и органических веществ с величиной частиц от 0,001 до 0,01 мкм. Эти вещества находятся в воде в виде недиссоциированных молекул;

– ионные растворы веществ, диссоциирующих в воде на ионы и имеющих величину частиц менее 0,001 мкм. В истинно растворенном состоянии находятся в основном минеральные соли, обогащающие воду катионами  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и анионами  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и др.

Состав и количество примесей зависят главным образом от происхождения воды. По происхождению различают атмосферные, поверхностные и подземные воды.

*Атмосферные воды* – вода, выпадающая в виде снега, дождя. Характеризуется сравнительно небольшим содержанием примесей. В этих водах содержатся в основном растворенные газы ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,

O<sub>2</sub>, газы промышленных выбросов) и почти полностью отсутствуют растворенные соли. Атмосферная вода используется как источник водоснабжения в безводных и засушливых районах.

*Поверхностные воды* – вода открытых водоемов: рек, озер, морей, каналов, водохранилищ. В состав этих вод входят растворенные газы, минеральные и органические вещества в зависимости от климатических, почвенно-геологических условий, агротехнических мероприятий, развития промышленности и других факторов.

Морская вода отличается высоким солесодержанием и содержит практически все элементы, имеющиеся в земной коре. Больше всего в морской воде содержится хлорида натрия (до 2,6 % от всех солей).

*Подземные воды* – вода артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров. Характеризуется значительным содержанием минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и небольшим количеством органических веществ. Фильтрующая способность почв обуславливает высокую прозрачность подземных вод.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяют на пресную воду (солесодержание до 1 г/л); солоноватую (от 1 до 10 г/л) и соленую (более 10 г/л).

Воды различают также по преобладающему в них аниону: гидрокарбонатные воды (с преобладающим анионом HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> или суммой анионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>); сульфатные воды; хлоридные воды. Реки средней полосы европейской части России в основном относятся к гидрокарбонатному типу.

### **2.1.2. Показатели качества воды**

В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на промышленную и питьевую. Содержание примесей в них регламентируется соответствующими стандартами.

Качество воды определяется физическим, химическим и бактериологическим анализами.

Важнейшими показателями качества воды являются:

1. *Сухой остаток* – масса остатка, полученного путем выпаривания 1 л профильтрованной воды и высушивания осадка при температуре 105 °С до постоянной массы. Выражается в граммах на литр. Показывает содержание в воде минеральных и нелетучих органических примесей.



2. **Общее солесодержание** – масса остатка, полученного путем выпаривания 1 л профильтрованной воды, высушивания осадка и прокаливания его при температуре не ниже 150 °С до постоянной массы. Выражается в граммах на литр. Показывает содержание в воде минеральных примесей.

3. **Жесткость** – количество катионов кальция и магния в 1 л воды, выраженное в миллиграмм-эквивалентах на литр или миллимолях на литр. С 1 января 2014 года в России введен межгосударственный стандарт ГОСТ 31865-2012 «Вода. Единица жесткости». По новому ГОСТу жесткость выражается в градусах жесткости (°Ж). 1 °Ж соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его миллимоля на литр (1 °Ж = 1 мг-экв/л).

Жесткость воды поверхностных источников существенно колеблется в течение года. Она максимальна в конце зимы, минимальна – в период паводка (например, жесткость волжской воды в марте – 4,3 °Ж, в мае – 0,5 °Ж). В подземных водах жесткость обычно выше (до 8–10, реже до 15–20 °Ж) и меньше изменяется в течение года.

Жесткость является одним из важнейших показателей качества. Использование жесткой воды приводит к образованию накипи в котлах и отопительных приборах.

По жесткости вода классифицируется:

менее 1,5 мг-экв/л – очень мягкая;

от 1,5 до 3 мг-экв/л – мягкая;

от 3 до 6 мг-экв/л – умеренно жесткая;

от 6 до 10 мг-экв/л – жесткая;

более 10 мг-экв/л – очень жесткая.

Различают виды жесткости:

а) карбонатная (временная) жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении выпадает осадок карбонатов. Определяется титрованием раствором соляной кислоты;

б) некарбонатная (постоянная) жесткость обусловлена наличием других растворимых солей кальция и магния;

в) общая жесткость, представляющая собой сумму временной и постоянной. Определяется путем титрования трилоном Б.

4. **Окисляемость** – масса кислорода (в миллиграммах), необходимая для окисления примесей, содержащихся в 1 л воды.

Показывает содержание органических и некоторых неорганических (соединения закисного железа, сероводород, сульфиты, нитриты) веществ. Окисляемость определяют обработкой исследуемой воды кислородом или перманганатом калия с последующим пересчетом на кислород.

Окисляемость артезианских вод 1–3 мг/л, чистых озерных вод 5–8 мг/л, речных вод – до 60 мг/л, болотных вод – до 400 мг/л.

5. **Содержание взвешенных частиц** – масса отфильтрованных от 1 л воды частиц (миллиграмм на литр). Определяется путем взвешивания осадка на фильтре. Взвешенными веществами называются крупные частицы (диаметром более 1 мкм), задерживающиеся бумажными фильтрами.

6. **Прозрачность** воды – величина, косвенно обозначающая количество взвешенных частиц и коллоидов в воде. Определяется визуально по глубине (толщине слоя воды) на которой видно стандартный шрифт, либо крест, либо диск.

7. **Мутность** воды – отношение интенсивности света, прошедшего через слой воды, к интенсивности света, входящего в воду. Определяется при помощи фотоколориметра, зависит от содержания взвешенных и коллоидных частиц.

8. **Цвет** воды как правило обусловлен наличием органических примесей и промышленных отходов. Цветность определяется при помощи фотоколориметра или стандартных растворов. Выражается в градусах стандартных цветовых шкал (платиново-кобальтовая, кобальто-бихроматная шкалы).

9. **Органолептические показатели** – вкус, запах – зависят от состава и количества растворенных солей и органических веществ.

Природные воды, используемые для водоснабжения, могут обладать соленым и горьким вкусом, что связано с присутствием избытка растворенных солей. В частности, избыток  $MgSO_4$  вызывает горький вкус, избыток  $NaCl$  – соленый. Однако вкусовая гамма воды может быть значительно расширена. Например, некоторые соли железа и марганца придают воде чернильный или железистый привкус. Основной причиной запаха воды является наличие сложных смесей ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры). Они летучи, разрушаются сильными окислителями и хорошо поглощаются активированным углем. Характер и интенсивность запаха и вкуса воды определяются органолептически, т.е. при помощи органов

чувств.

10. **Бактериологические показатели** – количество бактерий в определенном объеме воды (варьируется для разных бактерий).

Отдельно устанавливается наличие в воде кишечной палочки.

Количественно присутствие ее характеризуют коли-индексом – числом кишечных палочек, находящихся в 1 л воды, или колититром, численно равным объему воды в миллилитрах, содержащему одну кишечную палочку.

11. **Содержание тяжелых металлов и наиболее токсичных веществ** в миллиграммах на литр (мышьяк, свинец и т.д.).

Допускается содержание в воде санитарно-бытового использования, не более мг/л: Co, Cu, Zn – 1,0; Fe – 0,5; Pb – 0,1; As – 0,05; Cd – 0,01 и т.д.

12. **Активная реакция воды (pH)** – показатель активности ионов водорода. Характеризует степень кислотности или щелочности воды. Для нейтральных растворов  $pH = 7$ , для кислых меньше 7, для щелочных больше 7. Для большинства природных вод величина pH изменяется в пределах 6,5–8,5. Определение pH производят потенциометрическим методом с использованием стеклянного электрода и pH-метра.

13. **Щелочность** воды – концентрация в воде веществ, реагирующих с сильными кислотами, выраженная в моль (моль-экв) на литр. Щелочность могут создавать:

а) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, раствор аммиака), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при  $pH > 8,4$  (карбонат, сульфид, фосфат, силикат и др.). Создают так называемую *свободную щелочность*. Свободная щелочность определяется количеством сильной кислоты, израсходованной на нейтрализацию воды до значений pH 8,0–8,2 с фенолфталеином в качестве индикатора.

б) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (гидрокарбонат, ди- и моно-гидрофосфат, ацетат, гидросульфид, анионы гуминовых кислот и др.).

При нейтрализации воды кислотой до значений pH 4,2–4,5 с метиловым оранжевым в качестве индикатора получают *общую щелочность*. При pH = 4,5 проба воды имеет нулевую щелочность.

В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную, карбонатную, гидратную, си-

ликатную и др. щелочности. Щелочность природных вод в силу их контакта с атмосферным воздухом и известняками обусловлена, главным образом, содержанием в них гидрокарбонатов и карбонатов, которые вносят значительный вклад в минерализацию воды.

14. **Кислотность** – концентрация в воде веществ, реагирующих с гидроксид-анионами, выраженная в моль (моль-экв) на литр. К таким соединениям относятся:

а) сильные кислоты: соляная, азотная, серная. Создают так называемую *свободную кислотность*. Свободная кислотность определяется количеством сильной щелочи, израсходованной на нейтрализацию воды до значений рН 4,3–4,5 с метиловым оранжевым в качестве индикатора.

б) слабые кислоты: уксусная, сернистая, угольная, сероводородная и т.д.; катионы слабых оснований: аммоний, катионы органических аммонийных соединений.

При нейтрализации воды щелочью до значений рН 8,2–8,4 с фенолфталеином в качестве индикатора получают *общую кислотность*.

Естественная кислотность воды обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

### 2.1.3. Стадии водоподготовки

Рассматривают обычно следующие основные стадии водоподготовки:

- 1) осветление – удаление взвешенных и коллоидных частиц;
- 2) умягчение – удаление ионов кальция и магния;
- 3) деминерализация (обессоливание) – удаление ионов всех солей;
- 4) дегазация – удаление растворенных газов;
- 5) дезинфекция – удаление патогенных микроорганизмов;
- 6) нейтрализация – удаление кислотности или щелочности (применяется достаточно редко, так как природные воды обычно нейтральны);
- 7) дистилляция – испарение воды с последующей конденса-

цией (применяется только при необходимости использования особо чистой воды, например, для производства реактивов).

## ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ

Осветление воды, как правило, включает в себя:

- отстаивание (удаление крупных взвешенных частиц);
- коагуляцию (удаление мелких коллоидных частиц);
- фильтрацию (окончательное осветление).

### *Отстаивание*

При заборе воды из источника ее процеживают через решетки и сита с целью извлечения крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы. Для дальнейшего удаления грубодисперсных примесей применяют метод отстаивания, при этом осаждение частиц происходит за счет действия силы тяжести. Скорость осаждения твердых частиц зависит от их формы, размера, плотности и физических свойств среды.

Для проведения данного процесса используют аппараты, которые называются отстойниками и песколовками.

*Песколовки* применяют для предварительного выделения грубодисперсных частиц. Наиболее распространены горизонтальные песколовки глубиной до одного метра при скорости движения воды через них около 2 м/мин. Они представляют собой резервуары с поперечным сечением в виде треугольника или трапеции.

*Отстойники* отличаются от песколовок большими размерами (до 200 м<sup>3</sup>) и разнообразием конструкций. Они бывают горизонтальные (рис. 2.1), вертикальные (рис. 2.2), радиальные (рис. 2.3), трубчатые, пластинчатые. Некоторые из них снабжены скребковыми механизмами и имеют несколько камер.

Отстойники из-за низкой скорости разделения имеют большие размеры и способны обрабатывать до 50000 кубометров воды в сутки. Отстойники малоэффективны при осаждении частиц, имеющих диаметр меньше 5 мкм, или если плотность частиц близка к плотности воды. Значительно увеличивается эффективность процесса разделения с применением центробежных сил в центрифугах и гидроциклонах.

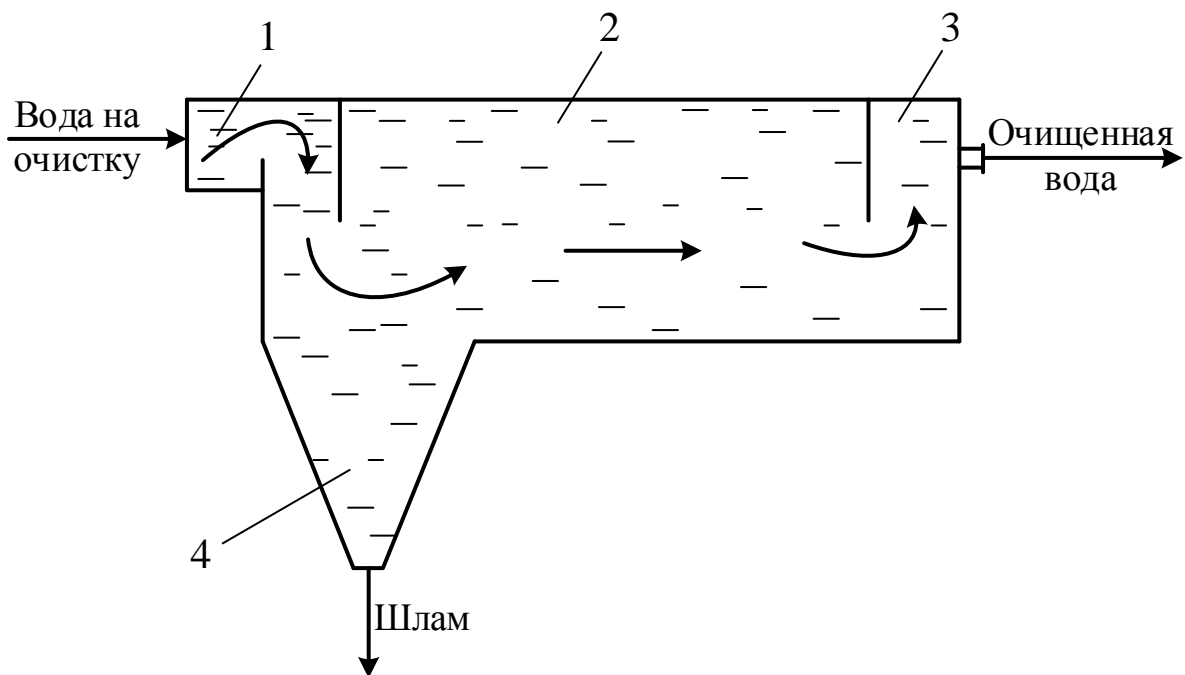


Рис. 2.1. Горизонтальный отстойник: 1 – входной лоток; 2 – отстойная камера; 3 – выходной лоток; 4 – приямок

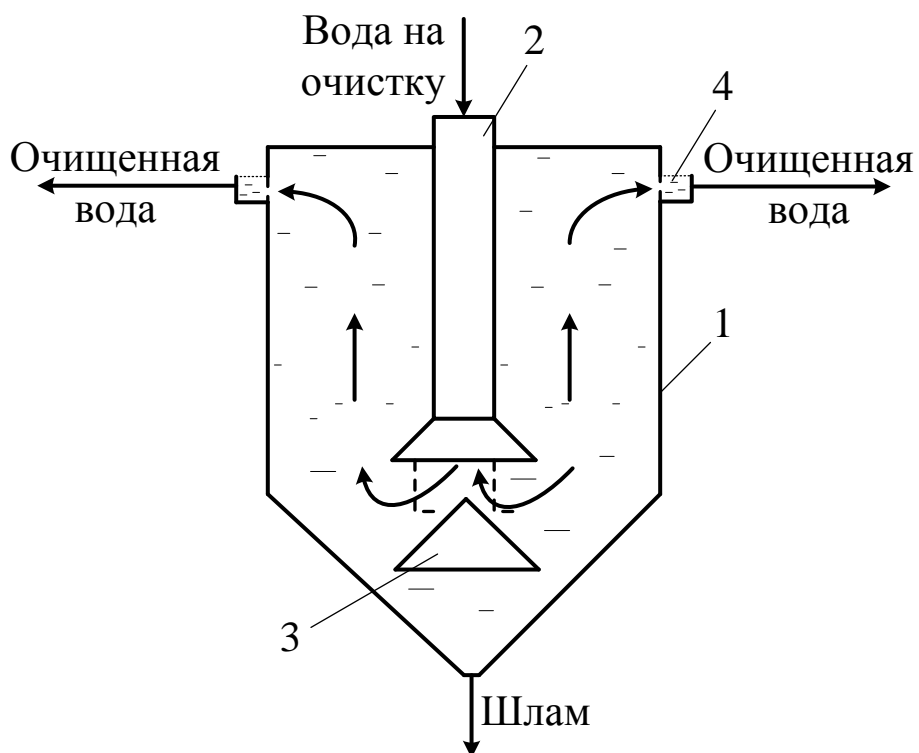


Рис. 2.2. Вертикальный отстойник: 1 – корпус отстойника; 2 – центральная труба; 3 – отражатель; 4 – желоб

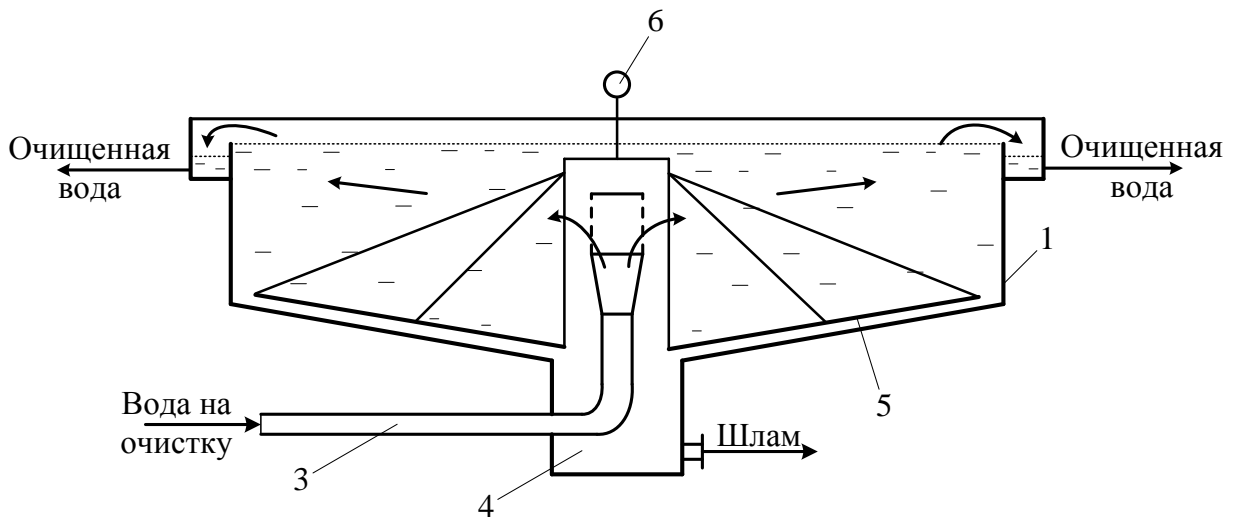


Рис. 2.3. Радиальный отстойник: 1 – корпус отстойника; 2 – желоб для сбора очищенной воды; 3 – центральная труба; 4 – сборник шлама; 5 – скребки; 6 – привод вращения скребков

### **Коагуляция**

**Коагуляция** – удаление из воды мелкодисперсных коллоидных частиц путем их укрупнения (слипания) под действием сил межмолекулярного притяжения или кулоновских и последующего осаждения или фильтрования.

Коллоидные частицы обладают агрегативной устойчивостью, обусловленной наличием гидратированной оболочки (гидрофильные частицы) или двойного электрического слоя (гидрофобные частицы).

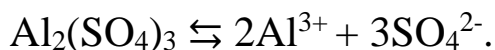
На поверхности гидрофильных частиц удерживается значительное количество воды в виде гидратной оболочки. Они несут небольшой заряд и, как правило, под действием электролитов не коагулируют. Слипание частиц возможно при преодолении ими потенциального барьера отталкивания. Для преодоления этого барьера частицы должны иметь достаточную скорость, что достигается повышением температуры или действием магнитного поля.

Гидрофобные примеси лишены гидратных оболочек, но имеют двойной электрический слой и несут значительный электрический заряд. Уменьшение заряда частиц приводит к нарушению агрегативной устойчивости и коагуляции гидрофобных примесей.

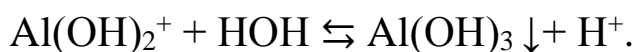
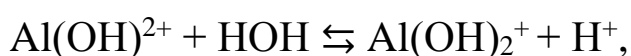
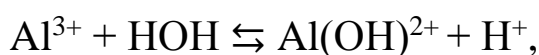
Большинство коллоидных частиц природных вод имеют в грануле отрицательный заряд. Его нейтрализация, разрушение диффузионного слоя и гидратной оболочки достигаются введением электролита и золь с противоположным зарядом частиц.

Чем выше заряд ионов электролита, тем меньшая концентрация его необходима для коагуляции. В качестве коагулянтов используют различные соли алюминия и железа, чаще всего  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$ . Выбор реагента зависит от концентрации примесей, pH, температуры и солевого состава воды.

При попадании коагулянта в воду он диссоциирует на ионы, внедряющиеся в мицеллу и нейтрализующие ее заряд:



Затем происходит ступенчатый гидролиз:



Гидролиз полнее протекает в слабощелочной среде, которая создается бикарбонатом кальция или содой.

Коагулянты в воде образуют труднорастворимые рыхлые осадки гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Эти рыхлые осадки обладают способностью сорбировать коллоидные и взвешенные частицы и удерживать их на своей поверхности (взвеси ила, клетки планктона, остатки растений, бактерии, гуминовые вещества, некоторые растворенные соединения, например, ионы тяжелых металлов и т.п.).

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и крупность образующихся хлопьев; способность устранять вредные запахи и привкусы. Однако имеются и недостатки: образование окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры. Наилучший результат может быть достигнут при совместном использовании солей железа и алюминия. При этом происходит ускорение процессов коагуляции и осаждения хлопьев.

Кроме названных коагулянтов для обработки воды могут быть использованы различные глины, алюмосодержащие отходы производства, шлаки, содержащие диоксид кремния.

Коагуляцию проводят в специальных аппаратах – осветлителях.

**Электрокоагуляция** заключается в пропускании воды через

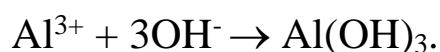
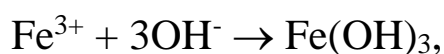
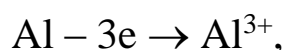
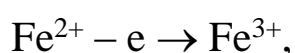
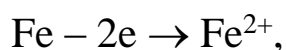


электролизер. При этом протекают следующие процессы: электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы и т.д.

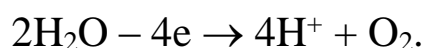
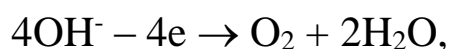
Для электрокоагуляционной очистки воды могут применяться растворимые и нерастворимые электроды, что зависит от агрегативной устойчивости примесей. Нерастворимые используют при малом содержании коллоидных примесей и их низкой агрегативной устойчивости.

Коагуляция на нерастворимых электродах происходит в результате разряда на них заряженных частиц и осуществляется при невысоком содержании коллоидных примесей. Материалом для изготовления электродов служат титан или двуокись свинца. Во время электрокоагуляции на электродах образуются газообразные вещества: хлор, кислород, водород, которые разрушают сольватные слои на поверхности частиц, и они начинают слипаться. Пузырьки газообразных веществ способны также захватывать небольшие частицы примесей и поднимать их на поверхность – этот процесс называется электрофлотацией.

При высокой агрегативной устойчивости примесей применяют растворимые электроды (стальные, алюминиевые). Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов:



Одновременно возможен разряд гидроксильных ионов или молекул воды:



Образующийся на аноде кислород, участвует в окислении ионов двухвалентного железа, а ионы железа соединяются с анионами, образуя в слабокислой и щелочной среде труднорастворимые

основные соли и гидраты окислов железа.

На катоде протекает электрохимическая реакция образования газообразного водорода:



На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения воды, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. Уменьшение расстояния между электродами приводит к понижению расхода энергии на анодное растворение металла. Теоретический расход энергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт·ч, а для 1 г алюминия 12 Вт·ч. Процесс рекомендуется проводить в нейтральной и слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м<sup>2</sup>, расстоянии между электродами не более 20 мм, скорости движения воды между электродами не менее 0,5 м/с.

Достоинства метода электрокоагуляции: компактность установок, отсутствие потребности в реагентах, низкая чувствительность к внешним условиям проведения процесса, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостатки: повышенный расход металла и энергии.

На практике широко используют безнапорные пластинчатые электрокоагуляторы, направление движения жидкости в которых может быть горизонтальным и вертикальным. Электрокоагуляторы изготавливаются однопоточными, многопоточными и смешанными. При многопоточной схеме движения вода проходит одновременно через промежутки между всеми электродами. При однопоточной схеме вода проходит между электродами последовательно, что уменьшает пассивацию электродов.

Один из вариантов схем промышленных электрокоагуляционных установок представлен на рис. 2.4.

Очищаемые сточные воды поступают в усреднитель 1, куда из смесителя 2 добавляется небольшое количество раствора хлористого натрия для улучшения электропроводности воды. Затем сточные воды направляются в электрокоагулятор 4, где проходит растворение железных или алюминиевых электродов и процесс хлопьеобразования. Полученная смесь поступает в отстойник 5, из которого выводится осветленная и очищенная вода, а шлам с остатками воды

направляется в аппарат для обезвоживания осадка 6.

Обезвоживание полученного осадка проводят в фильтре-прессе или центрифуге. Выделяющийся в процессе электрокоагуляции газообразный водород флотирует часть образовавшихся осадков. Поэтому в схемах очистки используют электрокоагуляторы-флотаторы.

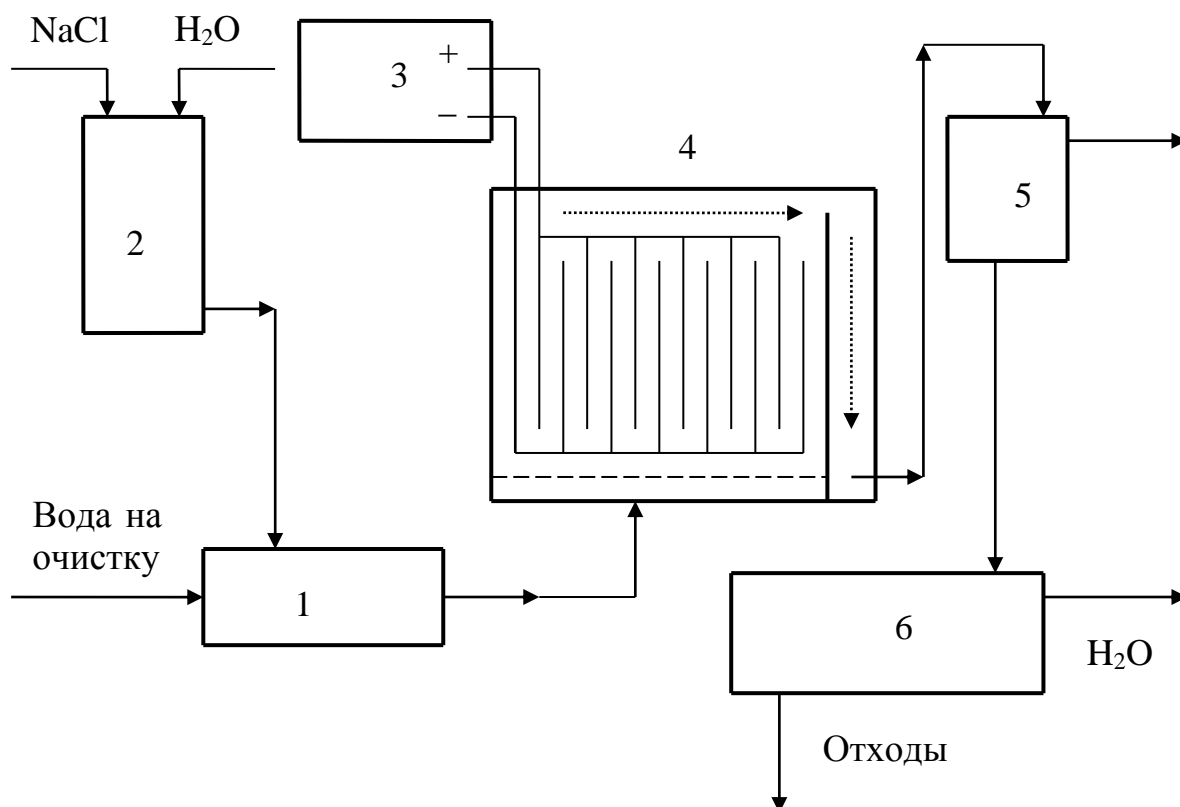


Рис. 2.4. Промышленная электрокоагуляционная установка:

- 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора;
- 3 – источник постоянного тока; 4 – электрокоагулятор;
- 5 – отстойник; 6 – аппарат для обезвоживания осадка

Замена отстойника на флотаторы позволяет значительно уменьшить габариты установки, сократить капитальные затраты.

**Электрофлотационная очистка** воды от взвешенных частиц происходит при помощи газа, выделяющегося при электролизе воды. Поднимаясь, пузырьки газа флотируют взвешенные частицы.

Для проведения электрофлотации могут использоваться как растворимые, так и нерастворимые электроды.

При использовании нерастворимых электродов основную роль играют электрофоретические явления, разряд заряженных частиц на электродах, образование в растворе веществ, разрушающих сольватный слой на поверхности частиц.

В случае использования растворимых электродов, в межэлектродном пространстве образуются одновременно хлопья коагулянта и пузырьки газа. Пузырьки закрепляются на хлопьях и флотируют их.

Поверхность электродов очищают, меняя полярность или добавляя в воду реагент, препятствующий отложению на электродах карбонатов (соду, известь, фосфат натрия).

Глубина резервуара, в котором находятся электроды, обычно составляет 1 м, поскольку при больших глубинах скорость всплытия уменьшается, а длина резервуара увеличивается пропорционально увеличению высоты, которую должны пройти частицы. Электрофлотационные установки делают одно- и двухкамерными. При небольшой производительности используют однокамерные установки, в которых и электродная система, и отстойник находятся в одной емкости. Двухкамерные установки применяют при большей производительности. Как правило, это аппараты горизонтального типа, состоящие из последовательно соединенных камер электродной и отстойной, в которой происходит всплытие частиц. Часть осадка, тем не менее, выпадает на дно в виде шлама, который удаляется через устройство в донной части отстойника. Схема горизонтального электрофлотатора дана на рис. 2.5.

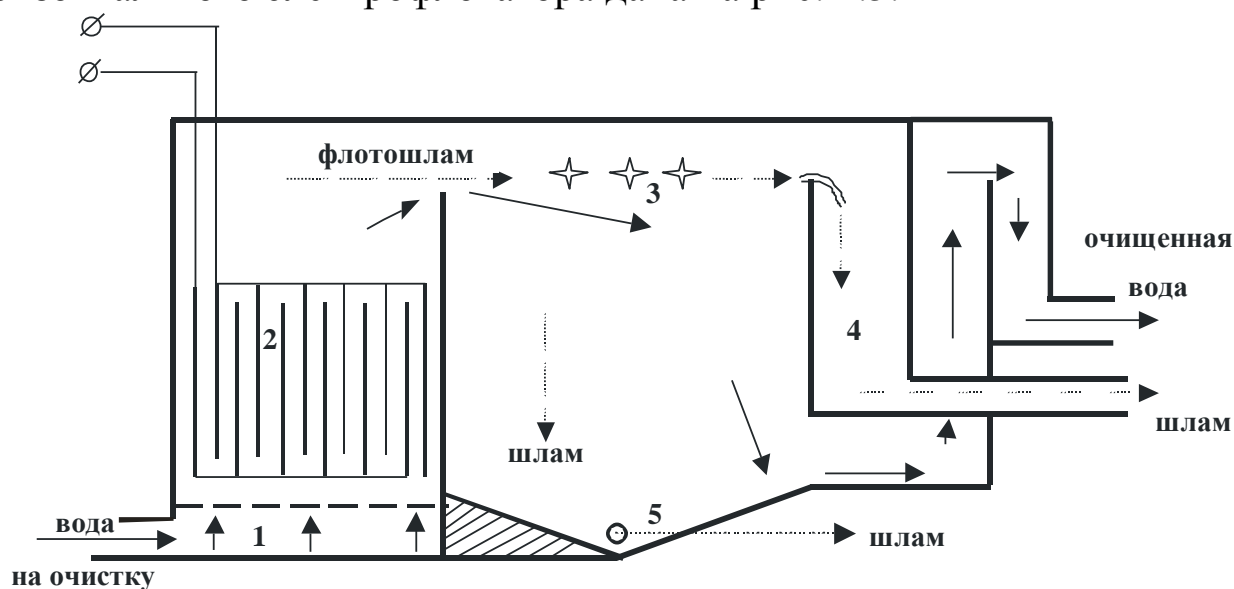


Рис. 2.5. Схема горизонтального электрофлотатора:

- 1 – впускная камера; 2 – электроды;
- 3 – скребок для удаления флотошлама;
- 4 – шламоприемник; 5 – патрубок выпуска осадка

Он состоит из электродного отделения и отстойной части. Сточная вода поступает в усреднитель 1, который отделен от электродного пространства решеткой. Проходя через межэлектродное пространство, вода насыщается пузырьками газа. Всплывший шлам перемещается скребком 3 в шлакоприемник 4. Оставшиеся тяжелые частицы отделяются от раствора в отстойной камере и удаляются через патрубок выпуска осадка 5.

*Флокуляция* – вид коагуляции, представляющий собой процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в воду флокулянтов. Как правило, используется если в воде находятся не коллоидные частицы, а тонкодисперсные взвеси, которые имеют очень слабый заряд.

Флокулянты – растворимые в воде высокомолекулярные вещества, образующие мостиковые соединения между отдельными частицами дисперсной фазы. Получаемый осадок удаляется отстаиванием или фильтрацией.

Флокуляция происходит обычно очень быстро, а расход флокулянта невелик.

### ***Фильтрация***

Одним из методов освобождения воды от мелкодисперсных и взвешенных примесей является фильтрование ее через пористую среду. Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений над и под фильтрующей перегородкой.

В качестве фильтрующего материала обычно используют твердые мелкодисперсные вещества (например, кварцевый песок).

По принципу действия фильтры бывают:

- 1) самотечные (движущая сила создается массой воды);
- 2) напорные (движущая сила создается давлением над фильтрующей перегородкой);
- 3) вакуумные (движущая сила создается вакуумом под фильтрующей перегородкой).

Работу самотечного песчаного фильтра периодического действия можно разделить на следующие периоды:

#### **1. Подготовительный**

Взвешенные частицы, содержащиеся в воде, оседают на поверхности песчаного слоя и образуют илистую пленку. В этот период фильтр не полностью очищает воду от взвешенных частиц, способных пройти через слой песка и несформировавшуюся пленку. Воду после фильтра вновь необходимо подвергнуть

фильтрации. Фильтр готов к работе тогда, когда созреет илистая пленка, т.е. толщина ее достигнет нескольких миллиметров.

## 2. Рабочий

Вода полностью очищается от взвешенных частиц. Диаметр пор в илистой пленке меньше, чем в слое песка. До 95% взвешенных частиц задерживается этой пленкой. По мере работы фильтра толщина илистой пленки растет, возрастает сопротивление току воды, уменьшается производительность фильтра. Поэтому переходят к третьему периоду работы.

## 3. Промывка

Илистую пленку удаляют обратным током воды. После чего периоды работы фильтра повторяются.

## УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

Умягчение воды – это удаление из нее растворимых солей кальция и магния. Соли жесткости образуют накипь – плотный осадок, который обладает малой теплопроводностью. Это приводит к увеличению расхода топлива и местным перегревам, вплоть до взрыва котлов. В трубопроводах образование накипи увеличивает гидравлическое сопротивление току воды.

Методы умягчения воды можно разделить на три группы: физические, химические и физико-химические.

### 1. Физические методы:

а) термический метод – удаление гидрокарбонатов кальция и магния (то есть временной жесткости) вследствие их перехода в карбонаты при нагревании:



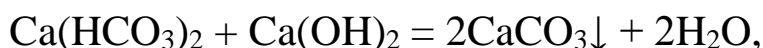
Термический метод также частично устраняет сульфат кальция, растворимость которого снижается с ростом температуры. Недостатки метода: энергоемкость, дороговизна;

б) магнитная обработка – пропускание воды через сильное магнитное поле. Методом умягчения, по сути, не является, служит для предотвращения образования накипи. Магнитная обработка изменяет структуру образующейся в теплообменной аппаратуре накипи от твердой корки до шлама, удаляемого потоком воды. Недостатки метода: невысокая эффективность, энергоемкость, дороговизна.

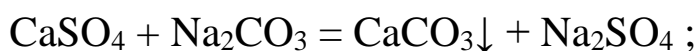
## 2. Химические методы

Для устранения временной жесткости применяют реагенты, переводящие гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Для устранения постоянной жесткости применяют реагенты, образующие с ионами кальция и магния нерастворимое соединение.

а) известковый метод – обработка воды известковым молочком. Известкование – наиболее дешевый метод реагентного умягчения воды. Устраняет временную жесткость:

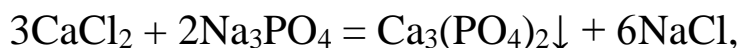


б) содовый метод – обработка воды раствором кальцинированной соды (карбоната натрия). Используется для устранения постоянной жесткости:



в) известково-содовый метод – обработка воды известью и содой. Устраняет общую (и временную и постоянную) жесткость. Полностью удалить жесткость известково-содовым методом не удастся из-за некоторой растворимости солей, выпадающих в осадок.

г) фосфатный метод – обработка воды фосфатом натрия. Устраняет общую жесткость:



В результате применения реактива ионы кальция и магния переходят в почти нерастворимые фосфаты. Данный метод обеспечивает наиболее полное умягчение воды, однако его применение ограничено вследствие дороговизны.

Все химические методы умягчения воды можно интенсифицировать посредством перемешивания реагентов с водой, увеличением температуры и взятием небольшого избытка реагента.

## 3. Физико-химические методы:

метод ионного обмена – пропускание воды через иониты. *Иониты* – это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать ионы, входящие в их состав, на ионы, растворенные в воде. Иониты, обменивающие катионы, называются *катионитами*, а

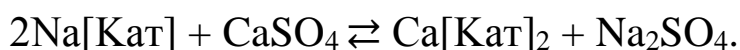
анионы – *анионитами*. При наличии в воде нескольких разных ионов первыми поглощаются ионы, имеющие больший заряд. При совпадении зарядов ионов первыми поглощаются ионы с большим радиусом.

В промышленности в качестве ионитов используют синтетические вещества, которые называют ионообменными смолами. У зерен ионитов нет стабильных геометрических размеров. Они способны набухать в воде благодаря наличию гидрофильных ионогенных групп. Однако бесконечному набуханию препятствуют поперечные связи между молекулами ионита. Иониты, как правило, используются в специальных ионообменных фильтрах, в которых вода фильтруется через слой зерен ионита.

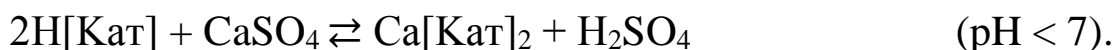
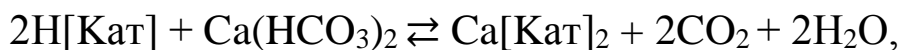
Наибольшее распространение в промышленной водоподготовке получили катионообменные смолы Na[Кат] и H[Кат] и анионообменные смолы [Ан]ОН. При применении катионообменных смол происходит замещение ионов, находящихся в воде на ионы натрия (Na-катионирование) или ионы водорода (H-катионирование).

Для умягчения воды обычно применяют Na-катионит, так как при использовании H-катионитов вода становится кислой. Применение кислой воды в большинстве случаев в промышленности нецелесообразно, так как вызывает коррозию аппаратуры. Использование для умягчения совместно Na- и H-катионитов позволяет получить воду с заданным значением рН.

В случае Na-катионита протекают обменные реакции типа:



В случае H-катионирования протекают реакции:



На рис. 2.6 приведена схема проведения процесса Na- и H-катионирования по параллельному варианту.

После анализа исходной воды на содержание солей временной и постоянной жесткости (операция 1), она делится на два потока, один из которых фильтруется через H-катионит (2) и становится умягченной и кислой, другой поток фильтруется через Na-катионит (3) и становится умягченным и щелочным.

Смешение потоков в определенном соотношении приводит к



нейтрализации воды.

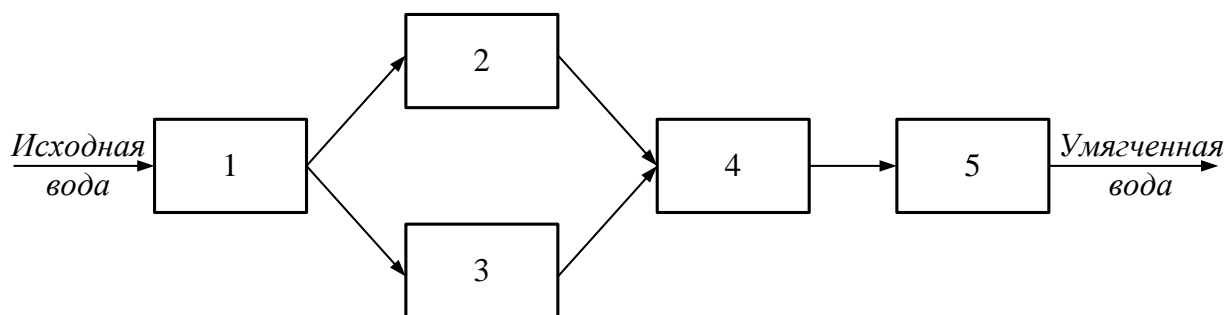


Рис. 2.6. Схема параллельного Na- и H-катионирования:  
1 – анализ на содержание солей жесткости; 2 – H-катионит;  
3 – Na-катионит; 4 – смешение и нейтрализация фильтратов;  
5 – анализ умягченной воды

Важной характеристикой ионитов является обменная емкость (мг-экв/л). Различают полную динамическую обменную емкость, динамическую обменную емкость и статическую обменную емкость.

Статическая (полная, равновесная) обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита до полного его насыщения (до состояния равновесия).

Полная динамическая обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита в потоке воды до выравнивания концентраций на входе в ионит и на выходе из него.

Динамическая обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита в потоке воды до проскока ионов на выходе из ионита.

При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят его восстановление. Реакции ионного обмена протекают в эквивалентных количествах и обратимы, что позволяет проводить регенерацию ионитов избытком соответствующего им иона. Регенерацию Na-катионитов осуществляют слабым раствором поваренной соли (NaCl), а H-катионитов – введением 1–1,5 % раствора минеральной кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Регенерацию OH-анионитов проводят обычно 4 % раствором щелочи (KOH, NaOH).

## ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

Процесс удаления солей из воды в зависимости от степени их извлечения называется обессоливанием или опреснением. При

обессоливании воды снижают концентрацию растворенных солей до предела, близкого к содержанию их в дистиллированной воде, а при опреснении воды – до концентрации, допустимой при использовании воды для хозяйственно-питьевых или других нужд.

Методы обессоливания воды можно условно разделить на две группы: физические и физико-химические. **Химических методов обессоливания воды не существует.**

*1. Физические методы:*

а) дистилляция – последовательное испарение и конденсация воды. При использовании метода дистилляции воду нагревают до кипения, пары проходят через холодильник, конденсируются, и дистиллят собирается в приемник. Этим способом можно освободиться от всех растворенных нелетучих веществ;

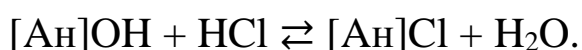
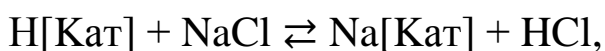
б) вымораживание основано на разной температуре плавления воды и солевого раствора. Температура замерзания рассола ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от концентрации солей. Поэтому в твердое состояние вначале переходит чистая вода, при этом некоторое количество рассола оказывается включенным в массу пресного льда.

С увеличением температуры окружающей среды первыми в жидкое состояние переходят включения рассола, которые с частью растаявшего пресного льда идут в сброс. Когда температура окружающей среды повышается до 4 °С, остается рыхлая масса пресного льда, при таянии которого и получается пригодная для использования пресная вода.

*2. Физико-химические методы:*

а) ионный обмен (сущность см. в разделе «Умягчение воды»).

Для обессоливания воду последовательно пропускают сначала через Н-катионит, а затем через ОН-анионит. Химизм процесса обессоливания можно выразить следующими уравнениями:



На рис. 2.7 представлена схема обессоливания воды с последовательным применением Н-катионирования и ОН-анионирования. Вода последовательно проходит через катионитовый 1, затем анионитовый 2 фильтры и попадает в дегазатор 3, где освобождается от кислорода и диоксида углерода. Далее обработанная вода через сборник 4 направляется к потребителю;

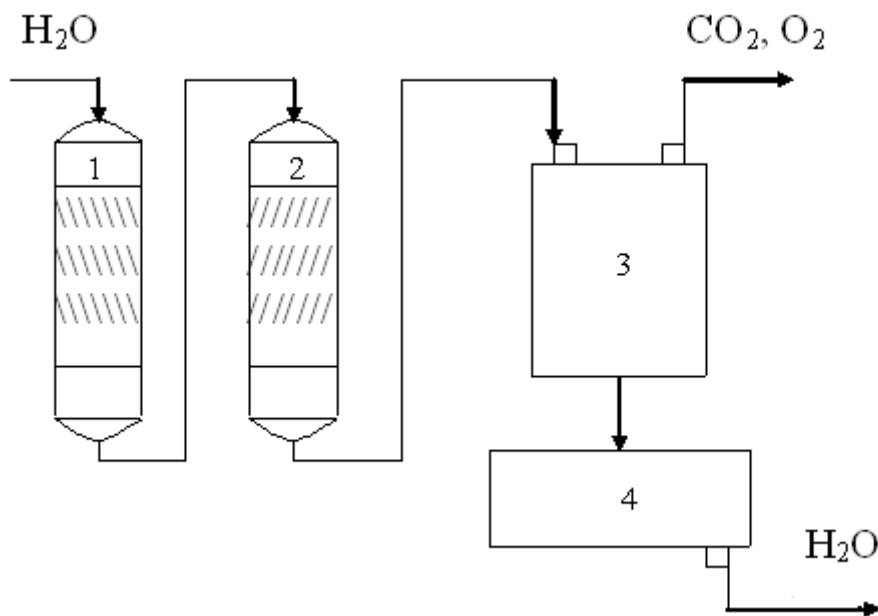


Рис. 2.7. Схема установки для обессоливания воды методом ионного обмена: 1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр; 3 – дегазатор; 4 – сборник воды

#### б) обратный осмос или гиперфльтрация

Обратный осмос это процесс разделения растворов фильтрованием через мембраны с порами примерно 1 нм, которые проницаемы для молекул воды, но непроницаемы для гидратированных ионов.

Как известно, самопроизвольный переход воды в раствор через полупроницаемую перегородку (осмос) обусловлен движущей силой, называемой осмотическим давлением. Если в растворе повысить давление сверх осмотического, то наблюдается переход растворителя в обратном направлении – обратный осмос. Давление, необходимое для проведения процесса составляет 6–10 МПа. Обратный осмос широко используется для обессоливания в системах водоподготовки ТЭЦ и предприятий различных отраслей промышленности (полупроводников, кинескопов, медикаментов). В последнее время гиперфльтрация начала применяться и для умягчения воды.

Достоинствами метода являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, возможность проведения процесса при комнатных температурах без применения реагентов, простота конструкций аппаратуры. Недостаток метода – возникновение концентрационной поляризации, которая заключается в росте концен-

трации растворенного вещества у поверхности мембраны. Это приводит к уменьшению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран;

в) электродиализ – процесс отделения ионов от воды под действием электрического поля. Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из камер, отделенных одна от другой мембранами (рис. 2.8).

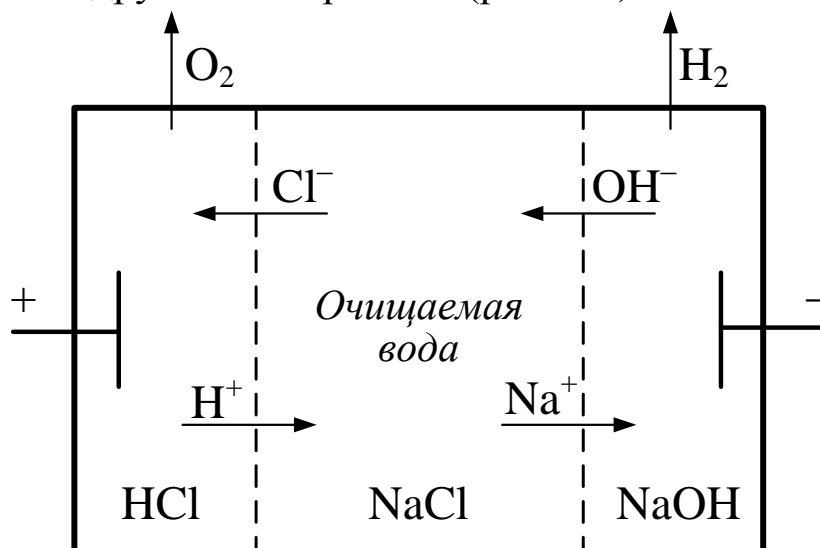


Рис. 2.8. Схема электродиализатора с пористыми диафрагмами

В среднюю камеру электродиализатора подается обессоливаемая вода, а в боковые – чистая вода. Анионы током переносятся в анодное пространство. На аноде выделяется кислород, а в анодном пространстве образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород, а в катодном пространстве образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается, стремясь к минимальному значению.

Кроме простых пористых мембран также используют электрохимически активные (ионообменные) мембраны. В этом случае повышается эффективность процесса и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

Для обессоливания воды применяют гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные мембраны состоят только из одной ионообменной смолы и имеют малую механическую прочность. Гетерогенные диафрагмы представляют собой порошок ионита, смешанный со связующим веществом – каучуком, полистиролом и

др. Из этой смеси вальцеванием получают пластины с малым электрическим сопротивлением. На эффективность работы электролизатора оказывает влияние расстояние между мембранами (как правило, 1–2 мм).

## ДЕГАЗАЦИЯ ВОДЫ

Во многих случаях низкое качество продукции и износ оборудования связаны с наличием в воде газов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Они обуславливают или усиливают процессы коррозии металлов.

Комплекс мероприятий, связанный с удалением из воды растворенных в ней газов, называется дегазацией воды. Существуют физические и химические методы дегазации.

### 1. Физические методы

Растворимость газов в воде уменьшается с ростом температуры и с уменьшением парциального давления газа над раствором.

Для уменьшения парциального давления газа над раствором необходимо либо снизить общее давление в системе (создать вакуум), либо снизить концентрацию газа над раствором, продувая другой газ (чаще всего воздух). Скорость удаления газов из воды определяется главным образом поверхностью раздела жидкой и газообразной фаз.

а) **термический метод** заключается в нагревании воды. Растворимость газов в воде уменьшается с ростом температуры. Недостаток метода – большой расход энергии;

б) **вакуумирование** – создание вакуума над поверхностью воды. Растворимость газов в воде уменьшается с уменьшением давления в системе;

в) **увеличение поверхности контакта воды с газовой средой, не содержащей удаляемый из воды газ** (как правило, с воздухом или паром): дождевание, фонтанирование, распыление, пропускание через градирни, разбрызгивание в вакууме, барботаж.

При дождевании вода тонкими струями стекает из дырчатой емкости.

Фонтанирование воды производится в железобетонных или бетонных бассейнах, над которыми на высоте 1,2–1,5 м расположена сеть распределительных труб с установленными над ней разбрызгивающими насадками.

Для дегазации воды в градирнях используют обтекание водой

насадки на которую снизу подается воздух или пар.

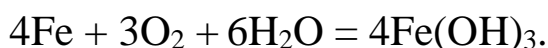
Следует учитывать, что при продувке воздухом нельзя удалить кислород, азот и двуокись углерода;

г) **термическая деаэрация** – удаление из воды растворенных газов, входящих в состав воздуха. Заключается в создании поверхности контакта воды с паром, чаще всего под вакуумом и при повышенной температуре.

### *2. Химические методы*

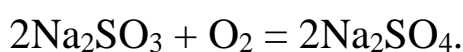
Химические методы дегазации воды состоят в том, что к воде добавляют вещества, количественно реагирующие с газообразными загрязнениями. Применяемые реагенты зависят от удаляемого газа.

Например, для удаления кислорода применяется фильтрование воды через легко окисляющиеся вещества, например, стальные стружки:



Образующиеся в результате коррозии продукты удаляют обратной промывкой.

Также используют обработку воды сульфитом натрия:



Для удаления из воды сероводорода химическими методами его окисляют кислородом воздуха или хлором.

При связывании двуокиси углерода используют  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ .

## ДЕЗИНФЕКЦИЯ ВОДЫ

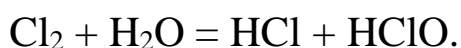
Дезинфекция (обеззараживание) воды – это освобождение ее от находящихся в ней патогенных (болезнетворных) микроорганизмов. Существует две группы методов дезинфекции: химические и физические методы.

### *1. Химические методы:*

а) **хлорирование** – обработка воды хлором или хлорсодержащими соединениями.

Эффект действия хлора на микроорганизмы зависит от его начальной дозы, продолжительности сохранения его в воде и рН среды.

Хлор при растворении в воде образует две кислоты – соляную и хлорноватистую:



Хлорноватистая кислота очень слабая, и ее диссоциация зависит от активной реакции среды. Чем ниже значение рН системы, тем выше содержание в ней хлорноватистой кислоты. Поэтому обеззараживание воды желательно производить до введения в воду щелочных реагентов.

Применение хлора в качестве дезинфицирующего средства имеет ряд недостатков. Во-первых, хлор – ядовитый газ, и работать с ним трудно; во-вторых, во время обработки вода загрязняется хлоридами. В-третьих, процесс идет медленно, и создается кислая среда, что способствует коррозии аппаратуры.

Поэтому для обеззараживания воды лучше использовать гипохлориты  $\text{NaClO}$  или  $\text{Ca(ClO)}_2$ ;

**б) озонирование** – обработка воды озоном.

Бактерицидное действие озона связано с его высоким окислительным потенциалом и легкостью его диффузии через клеточные оболочки микробов. Он окисляет органические вещества микробной клетки и приводит ее к гибели. Доза озона, необходимая для обработки воды, зависит от степени загрязнения воды и обычно лежит в пределах от 0,5 до 4,0 мг/л. Чем больше мутность воды, тем хуже обеззараживается и обесцвечивается вода и тем выше расход озона.

Озонирование воды имеет ряд преимуществ по сравнению с хлорированием: озон улучшает органолептические свойства воды и не загрязняет ее дополнительно химическими веществами; озонирование не требует дополнительных операций для удаления из очищенной воды избытка реагента; озон вырабатывается на месте; для его получения требуется лишь электроэнергия.

В технике озон получают в озонаторах. Очищенный и сухой воздух, пропускаемый через озонатор под постоянным давлением, подвергается действию тлеющего разряда (электрического разряда без искр). Образующаяся при этом озоновоздушная смесь смешивается с водой в специальных смесителях. В современных установках для этого применяют барботирование или смешение в струйных насосах;

**в) обработка перманганатом калия и другими окислителями.**

*2. Физические методы:*

**а) кипячение воды.** Этот метод применяется для очистки небольших количеств воды. Его используют для обеспечения питье-

вой водой столовых, лечебных и административных учреждений. Однако вследствие высокой стоимости и громоздкости необходимых установок кипячение воды не применяется даже на малых водопроводах. Термическим методом нельзя удалить из воды споры, поэтому вода из сомнительных источников не может обеззараживаться кипячением;

б) **ультрафиолетовое излучение.** Ультрафиолет также с успехом применяют для обеззараживания воды. Бактерицидное действие излучения объясняется его влиянием на протоплазму и ферменты микробных клеток, что вызывает их гибель. Наибольшим воздействием на бактерии обладают лучи с длинами волн от 200 до 295 нм.

Эффективность этого метода зависит от количества поданной энергии, наличия взвеси, оптической плотности воды или ее поглощающей способности. Источником ультрафиолетовых лучей служат ртутные лампы, изготовленные из кварцевого стекла. Лампы имеют форму трубки диаметром 15–20 см с оксидными электродами на концах. Под действием электрического тока ртутные лампы дают яркий зеленовато-белый свет, богатый ультрафиолетовыми лучами.

Обеззараживание воды поверхностных источников ультрафиолетовыми лучами следует производить после всех стадий ее обработки, чтобы она содержала как можно меньше различных примесей, повышающих величину коэффициента поглощения.

Вода, обработанная этим методом, не изменяет своих свойств, в том числе и вкусовых качеств. Недостатком этого метода является высокая стоимость и возможность последующего заражения воды;

в) **ультразвук.** Под влиянием ультразвуковых волн гибнут животные и растительные клетки. Эффект разрушения зависит от интенсивности волн и от морфологической особенности объектов. Полагают, что гибель бактерий обусловлена механическим разрушением клеток под влиянием ультразвука. Нарушение жизненных функций клетки вызывается главным образом распадом белкового вещества протоплазмы.

#### **2.1.4. Водооборотные циклы**

Создание водооборотных циклов является одним из основных направлений охраны и рационального использования водных



ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без сброса загрязненных стоков в водоемы, а расходы свежей воды связаны только с восполнением затрат на технологические превращения и компенсацию потерь. Обычно химическое предприятие имеет дело с тремя типами воды: свежей, оборотной и сточной. Естественно необходимо стремиться к уменьшению объема сбрасываемой сточной воды и ограничению потребления свежей воды. Чистая свежая вода используется в ряде технологических процессов полимеризации, производстве фармацевтических и косметических препаратов.

В настоящее время применяют три основные схемы водооборотных циклов: с охлаждением, с очисткой, с очисткой и охлаждением (рис. 2.9). В первом случае воду только охлаждают в градирне или другом аппарате (рис. 2.9, а), во втором – подвергают очистке (рис. 2.9, б), а в третьем – очищают и охлаждают (рис. 2.9, в), после чего она вновь поступает в производство.

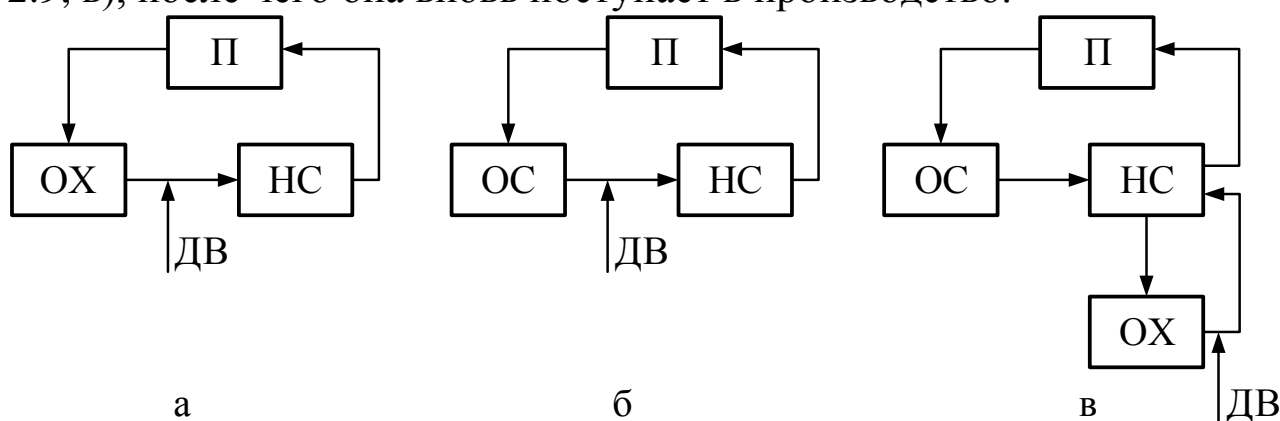


Рис. 2.9. Схемы оборотного водоснабжения: а – с охлаждением воды; б – с очисткой воды; в – с очисткой и охлаждением воды.

П – производство; НС – насосная станция; ОХ – охлаждение воды; ОС – очистка сточной воды; ДВ – добавочная вода

В процессе многократной циркуляции вода оборотных систем теряет часть своих первоначальных свойств: становится более коррозионно-активной, способной к отложению минеральных солей и бактерий. Поэтому оборотная вода со временем нуждается в соответствующей обработке.

В настоящее время применяются локальные очистные сооружения, позволяющие выделить наиболее ценные или токсичные компоненты из воды, чтобы затем снова использовать ее в производстве.

Водооборот позволяет:

- 1) экономить средства на очистку воды;
- 2) экономить средства на закупку свежей воды;
- 3) снизить плату за сброс загрязненной воды в водоемы;
- 4) извлекать из сточной воды полезные компоненты.

Недостатки водооборота:

- 1) сложность очистки смешанных стоков;
- 2) необходимость подпитки свежей водой;
- 3) высокие капиталовложения для создания.

## **2.2. Сырье химической промышленности**

Сырье – вещества и материалы, прошедшие незначительную первичную переработку и предназначенные для дальнейшей переработки.

Для производства продукта может использоваться природное сырье, полупродукты, вторичные материальные ресурсы.

Полупродукты – это вещества и материалы, прошедшие промышленную переработку и являющиеся сырьем для других производств. Например, продукт производства – аммиак может выступать в качестве продукта потребления – удобрения, непосредственно вносимого в почву, и полупродукта – сырья для производства азотной кислоты. В свою очередь, азотная кислота может быть продуктом потребления в текстильной промышленности и полупродуктом в производстве селитры. Продукты нефтепереработки – исходные вещества для многочисленных технологических процессов нефтехимической промышленности и производств органического синтеза. В абсолютном большинстве производств исходными веществами являются полупродукты.

Вторичные материальные ресурсы – это отходы производства, побочные продукты, отходы потребления. Химическая промышленность, таким образом, выступает не только как потребитель природных ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырье.

Отходы производства – остатки сырья и вспомогательных материалов, которые частично или полностью утратили свои полезные свойства. Побочные продукты – это вещества, образующиеся наряду с основным продуктом. Отходы потребления – это бывшие в употреблении вещества, материалы, изделия, утратившие свои полезные свойства.

Например, на нефтехимических предприятиях вторичными ресурсами являются различные углеводородные компоненты, отработанные катализаторы и реагенты. В результате их использования экономия сырья составляет до 25 % общего потребления. К числу крупнотоннажных отходов производства и потребления относятся фосфогипс, пиритные огарки, шлаки черной металлургии, зола и шлаки тепловых электростанций и др. Необходимо отметить, что энергоемкость производства алюминия из вторичного сырья в 20 раз, а стали в 10 раз ниже, чем энергоемкость их производства из первичного сырья. Капитальные вложения при переработке вторичного сырья примерно в 4 раза меньше, чем при переработке первичного.

В зависимости от свойств и состава выделяют три основные группы отходов предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности:

- близкие к исходному сырью,
- близкие к целевым продуктам,
- близкие к сырью других производств и отраслей.

К первой группе относятся отходы, из которых можно извлечь непрореагировавшее сырье или промежуточные продукты и вернуть их обратно в цикл после регенерации. К второй группе относятся отходы, которые определенными операциями могут быть доведены до товарных кондиций. Третья группа включает в себя отходы, пригодные для переработки в других отраслях. В особую группу выделяют безвредные или обезвреженные в ходе дополнительных технологических процессов отходы, направляемые непосредственно в окружающую среду.

Основные пути использования отходов производства и потребления в промышленном производстве следующие:

- 1) регенерация непрореагировавшего сырья и материалов с последующим возвратом в производство;
- 2) извлечение ценных компонентов как продуктов производства;
- 3) выделение компонентов и придание им с помощью специальных операций товарной ценности;
- 4) использование отходов в качестве вторичного сырья в других производствах или других отраслях промышленности.

Вопросы оптимального использования сырья и минимизации отходов на производстве подробно рассмотрены в разделе «Химико-технологическая система».

### 2.2.1. Классификация сырьевых ресурсов

Промышленные сырье классифицируют:

1) по происхождению:

а) *минеральное*:

- рудное (металлические руды);
- нерудное (соли, песок, сера);
- горючее (торф, уголь, природный газ).

Минеральное сырье – добываемые из земных недр полезные ископаемые для их дальнейшей переработки в промышленности в требуемые продукты.

*Рудное* минеральное сырье представляет собой горные породы и минералы, содержащие извлекаемые металлы. К рудным ресурсам относятся железная и марганцевая руда, бокситы, хромиты, медные, свинцово-цинковые, никелевые, вольфрамовые, молибденовые, оловянные и т.д. руды. В ходе переработки многих видов рудного сырья, наряду с металлами, производят также химические продукты. Классическим примером является получение серной кислоты при производстве меди, цинка, никеля из серосодержащих руд.

*Нерудное* минеральное сырье – это не содержащие металлы горные породы, или содержащие их в количествах, не пригодных для получения этих металлов заводским путем (например, апатиты, фосфориты, поваренная и калийная соли, сера). Поваренная соль (NaCl) или галит используются в производстве каустической соды NaOH и хлора; серный колчедан (пирит  $\text{FeS}_2$ ) и сера – в производстве серной кислоты; апатит и фосфит (группа фосфорсодержащих минералов, например,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – в производстве фосфорной кислоты.

*Воздух и вода.* Компоненты воздуха – азот (его содержание составляет около 79 %) и кислород (около 21 %) используют для производства аммиака, а также во многих окислительных процессах. Воде отведена многоплановая роль в химических технологиях. Вода является не только реагентом во многих химических процессах, но и служит источником получения водорода и кислорода, воду применяют как вспомогательный материал для приготовления растворов твердых, жидких и газообразных веществ, используют в качестве сорбента при очистке газов и др. Подробнее об использовании воды на производстве описано в разделе «Промышленная водоподготовка».

*Горючее* минеральное сырье содержит в своем составе углерод, поэтому его также называют углеродсодержащим. К этому виду сырья относятся угли, нефть, горючие сланцы, природный газ. Они способны сгорать в кислородсодержащей среде и поэтому служат источниками тепловой энергии, поэтому их также называют топливным сырьем. Горючее минеральное сырье – основа для очень широкой гаммы продуктов химических производств. Так, например, нефть, представляющая собой смесь углеводородов, является сырьевой базой для группы химических производств, производящих бензин, мазут, моторное и дизельное топливо, обобщенно называемых нефтепереработкой. Природный газ как сырье используется в производстве удобрений, пластических масс и других продуктов химической промышленности. Уголь, природный газ, сланцы перерабатывают в разнообразные промежуточные продукты для процессов органического синтеза;

б) *растительное* (древесина, хлопок, лен, картофель, сахарная свекла).

К категории растительного сырья относятся древесина, картофель, подсолнечник, сахарная свекла, хлопок, лен, отходы первичной обработки сельскохозяйственной продукции. Растительное сырье претерпевает следующие превращения: переработка его высокомолекулярных компонентов в неизменном или модифицированном виде (производство пластмасс и волокон), пиролиз с получением газообразных и жидких продуктов (оксид углерода, водород, масляные фракции); каталитическое расщепление полимерных компонентов с образованием органических продуктов (этанол, фурфурол, фенолы, кормовой белок и др.);

в) *животное* (шерсть, шелк, кожа, жиры).

Растительное и животное сырье перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье), в бытовые и технические продукты.

2) **по запасам:**

а) *возобновляемые* (вода, воздух, растительное и животное сырье);

б) *невозобновляемые* (полезные ископаемые).

Возобновляемое сырье включает в себя и растительное и животное, некоторые виды минерального сырья (соли, осаждающиеся в озерах). Восстановление возобновляемого сырья идет с разной скоростью, однако темпы его восстановления должны соответствовать темпам его расходования.

Невозобновляемое сырье не восстанавливается совсем или восстанавливается значительно медленнее, чем расходуется. К нему относится минеральное сырье, использование которого неизбежно приводит к его исчезновению.

3) **по химическому составу:**

а) *неорганическое* (руды, минералы);

б) *органическое* (нефть, уголь, природный газ).

4) **по агрегатному состоянию:**

а) *твердое* (руды, минералы);

б) *жидкое* (нефть, вода);

в) *газообразное* (природный газ, воздух).

5) **по источнику:**

а) *первичное* (природное сырье, полупродукты);

б) *вторичное* (отходы производства и потребления).

Химический состав и агрегатное состояние сырья определяют направления и способы его переработки. Однако, добываемое сырье кроме целевых компонентов содержит также пустую породу (бесполезные компоненты) и вредные примеси. В большинстве случаев содержание примесей относительно велико, поэтому необходимо проводить обогащение сырья, то есть отделение от него пустой породы.

### **2.2.2. Подготовка сырья к переработке**

Сырье, предназначенное для переработки в готовую продукцию в химико-технологических процессах, должно удовлетворять определенным требованиям. Подготовка химического сырья к переработке необходима, чтобы обеспечить:

- минимальное число стадий переработки в конечный продукт;
- минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению и в целом на осуществление процесса;
- минимальное рассеяние исходной энергии;
- возможно более низкие температуры, давления, расход энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ;
- максимальную концентрацию целевого продукта в реакционной смеси.

Это достигается комплексом операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Подготовка химического сырья к переработке позволяет:

- увеличить промышленные запасы минерального сырья за счет использования месторождений бедных полезных ископаемых с низким содержанием полезных компонентов;

- повысить продуктивность труда на горных предприятиях и снизить стоимость добываемой руды за счет механизации горных работ и сплошной выемки полезного ископаемого вместо выборочной;

- повысить технико-экономические показатели предприятий при переработке обогащенного сырья за счет снижения затрат топлива, электроэнергии, флюсов, химических реактивов, улучшения качества готовых продуктов и снижения потерь полезных компонентов с отходами;

- осуществить комплексное использование полезных ископаемых, потому что предварительное обогащение позволяет извлечь из них не только основные полезные компоненты, но и сопутствующие, которые содержатся в малых количествах;

- снизить затраты на транспортировку к потребителям продукции горного производства за счет транспортирования более богатых продуктов, а не всего объема добытой горной массы, содержащей полезное ископаемое;

- выделить из минерального сырья вредные примеси, которые при дальнейшей их переработке могут ухудшать качество конечной продукции, загрязнять окружающую среду и угрожать здоровью людей.

Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. Если в сырье содержится несколько полезных составляющих, то его делят на составные части, обогащенные тем или иным компонентом. Методы обогащения зависят от фазового состояния вещества, физических или физико-химических свойств отдельных компонентов полезного ископаемого.

В комплекс операций по подготовке сырья входят: **классификация, дробление и измельчение, обезвоживание, обогащение**. Большая группа методов предназначена для обогащения твердых материалов.

## ДРОБЛЕНИЕ ИЛИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Перед обогащением горная порода дробится и измельчается.

Дробление или измельчение – процессы разрушения полезных ископаемых под действием внешних сил до заданной крупности. Условно принято считать дроблением такой процесс разрушения, в результате которого получаются продукты крупностью более 5 мм, измельчением – менее 5 мм. Дробление и измельчение производят методами удара, раздавливания и истирания (рис. 2.10).

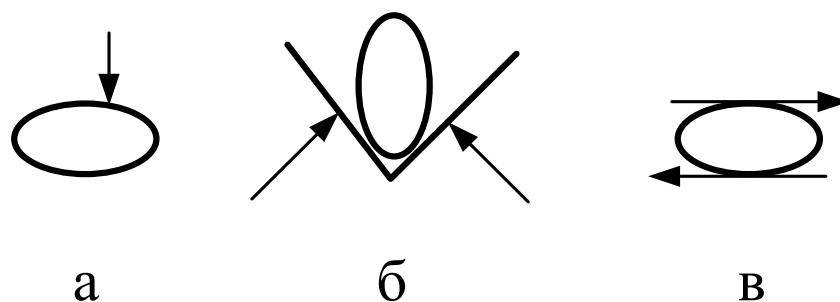


Рис. 2.10. Основные схемы дробления:  
а – удар, б – раздавливание, в – истирание

Мерой измельчения является степень измельчения, определяемая как

$$I = \frac{D_n}{D_k}, \quad (2.1)$$

где  $D_n$  и  $D_k$  – средние размеры частиц до измельчения и после измельчения соответственно.

Измельчение обычно проводят в мельницах (рис. 2.11).

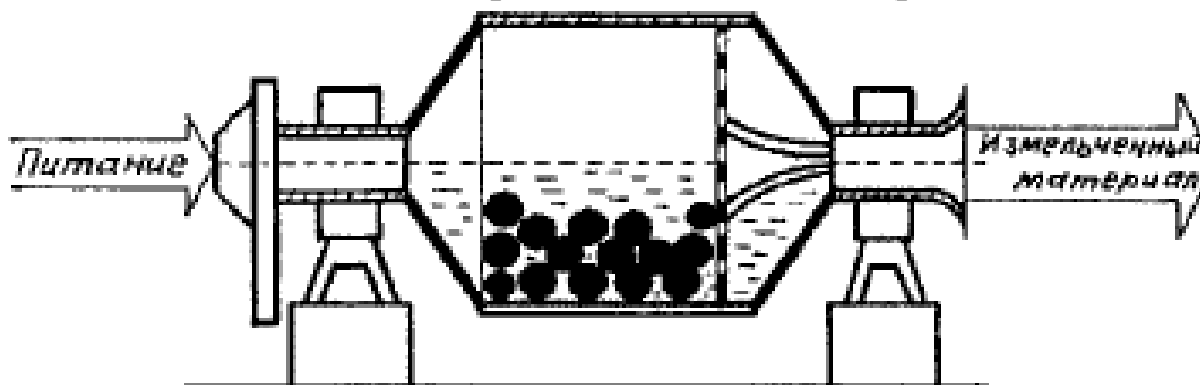


Рис. 2.11. Принципиальная схема и внешний вид барабанной мельницы

После дробления проводят классификацию или рассеивание материала.



## КЛАССИФИКАЦИЯ (РАССЕИВАНИЕ)

Классификацией называется процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц. Рассеивание осуществляется методом грохочения на металлических ситах, называемых грохотами.

Можно пропустить материал через несколько грохотов с уменьшающимися отверстиями и получить несколько фракций. Рассеивание применяется и для сортировки по крупности зерен более или менее однородного состава.

Помимо грохочения классификацию можно осуществить 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).

## ОБОГАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО СЫРЬЯ

Обогащение сырья – это совокупность физических и физико-химических методов повышения концентрации полезного компонента в сырье и удаления пустой породы. Продукт процесса обогащения – сырье с повышенным содержанием полезного компонента, называемое *концентратом*. Отходы (пустая порода) называют *хвостами*.

При обогащении возможно получение как конечных товарных продуктов (асбест, графит и др.), так и концентратов, пригодных для дальнейшей химической или металлургической переработки. Обогащение – важнейшее промежуточное звено между добычей полезных ископаемых и использованием извлекаемых веществ.

Обогащение позволяет существенно увеличить концентрацию ценных компонентов. Содержание важных цветных металлов – меди, свинца, цинка – в рудах составляет 0,3–2 %, а в их концентратах 20–70 %. Концентрация молибдена увеличивается от 0,1–0,05 % до 47–50 %, вольфрама – от 0,1–0,2 % до 45–65 %, зольность угля снижается от 25–35 % до 2–15 %. В задачу обогащения входит также удаление вредных примесей минералов (мышьяк, сера, кремний и т.д.). Извлечение ценных компонентов в концентрат в процессах обогащения составляет от 60 до 95 %.

Количественными показателями процесса обогащения являются:

1. *Выход концентрата* – отношение массы полученного кон-

концентрации  $m_k$  к массе обогащаемого сырья  $m_c$ :

$$\eta_k = \frac{m_k}{m_c} \cdot \quad (2.2)$$

2. Коэффициент (степень) извлечения полезного компонента – отношение массы полезного компонента в концентрате  $m_{kk}$  к его массе в обогащаемом сырье  $m_{kc}$ :

$$X_{изв} = \frac{m_{kk}}{m_{kc}} \cdot \quad (2.3)$$

3. Степень обогащения – это отношение концентрации полезного компонента в концентрате  $\omega_{kk}$  к его концентрации в обогащенном сырье  $\omega_{kc}$ :

$$X_{об} = \frac{\omega_{kk}}{\omega_{kc}} \cdot \quad (2.4)$$

### ***Основные методы обогащения твердого сырья***

1. **Гравитационные методы** основаны на различной скорости осаждения частиц в потоке жидкости или газа. Гравитационные способы широко применяются для обогащения сырья в производстве силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии. Существует множество типов машин мокрого гравитационного обогащения, основанного на оседании частиц в потоке: гидравлические классификаторы, гравимойки, концентрационные столы, отсадочные машины (рис. 2.12).

Очень эффективно применение центробежных гидравлических классификаторов. Примером такого классификатора может служить гидроциклон.

Разновидностью гравитационного метода является осаждение в тяжелых средах. **Обогащение в тяжелых средах** – метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различной плотности разделяемых компонентов и тяжелой среды (плотность которой больше плотности воды). Применяется для всех видов твердых горючих ископаемых (углей, антрацитов, сланцев), руд черных и цветных металлов, фосфатных руд и строительного щебня.

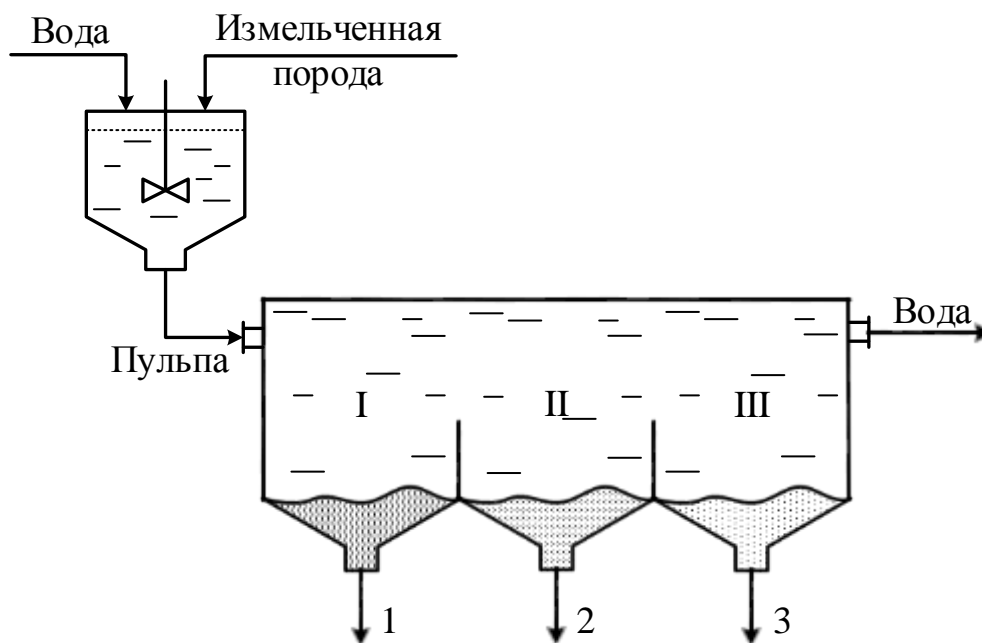


Рис. 2.12. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения: I, II, III – осадительные камеры; 1 – выпуск тяжелой (крупнозернистой) фракции; 2 – выпуск средней фракции; 3 – выпуск легкой (мелкозернистой) фракции

Сущность процесса обогащения в тяжелых средах заключается в том, что если компоненты обогащаемых полезных ископаемых (например, угольная и минеральная части) различаются по плотности, то при погружении этих полезных ископаемых в среду промежуточной плотности получают две фракции (осевшая и всплывшая), в одной из которых сосредотачиваются полезные минералы, а в другой – пустая порода. Частицы, плотность которых выше плотности суспензии, погружаются на дно, менее плотные всплывают на поверхность и удаляются гребками. Достаточно четкое разделение компонентов достигается даже при небольшом различии их плотности. Другим преимуществом является возможность обогащать крупный материал (до 300 мм). Суспензии готовят из смеси тонкоизмельченных твердых частиц и воды. Твердые частицы (утяжелитель) являются дисперсной фазой, дисперсионной средой – вода. В качестве утяжелителей применяются минералы или продукты различных производственных процессов. Наиболее распространены при обогащении углей магнетит (магнетитовый концентрат, плотность 4500–5000 кг/м<sup>3</sup>), при обогащении руд и неметаллических полезных ископаемых – гранулированный ферросилиций (плотность 6900–7000 кг/м<sup>3</sup>) и их смесь. Плотность суспензии регу-

лируется концентрацией в ней утяжелителя. Для снижения вязкости и улучшения свойств суспензий изготавливается гранулированный ферросилиций, а также вводятся специальные химические реагенты-стабилизаторы или пептизаторы.

Аппараты для обогащения в тяжелых средах – сепараторы, которые для обогащения крупного материала (от 6 до 300 мм) представляют собой ванны различных конфигураций (конусные, пирамидальные, барабанные и др.) с устройствами для вывода продуктов обогащения. Перспективы развития обогащения в тяжелых средах связаны с поиском новых недорогих и нетоксичных тяжелых сред и с расширением использования этого метода обогащения для углей и руд.

**2. Электромагнитный метод** – разделение по магнитной проницаемости, используется для разделения магнитных и немагнитных пород. Например, отделение магнитного железняка, хромистого железа, рутила и других магнитновосприимчивых материалов от пустой породы. Электромагнитное обогащение происходит в магнитных сепараторах (рис. 2.13).

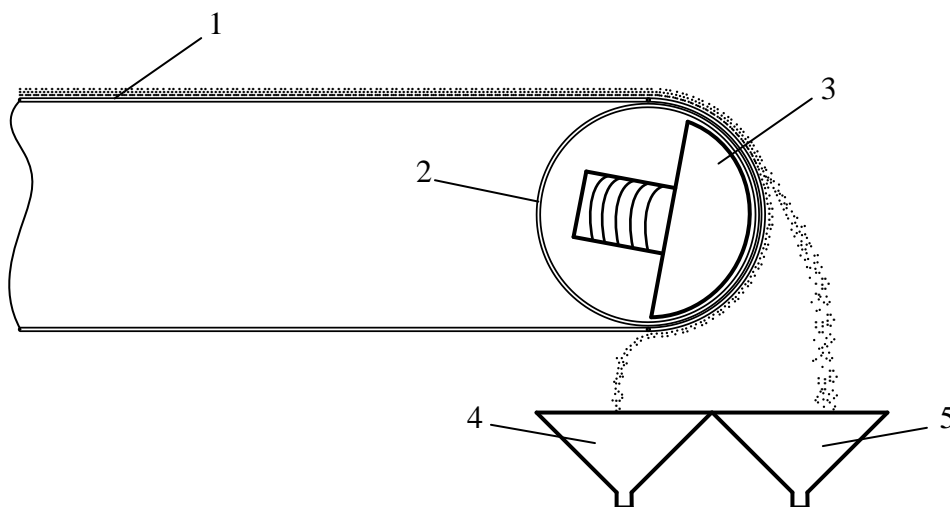


Рис. 2.13. Схема электромагнитного сепаратора:

1 – лента транспортера; 2 – барабан транспортера; 3 – электромагнит; 4 – бункер магнитной породы; 5 – бункер немагнитной породы

**3. Электростатический метод** – разделение по электрической проводимости, в зависимости от которой под действием электростатического поля изменяется траектория движения частиц. Процесс электростатической сепарации происходит в электростатических сепараторах и применяется для отделения электропроводных руд от диэлектрических пород: известняка, гипса и др. Электроста-

тические сепараторы вместо магнита снабжены электродом, соединенным с отрицательным полюсом выпрямителя электрического тока.

4. **Флотация** основана на различной смачиваемости полезного компонента и пустой породы. Основным показателем смачиваемости минералов служит величина краевого угла смачивания, образующегося на твердой поверхности вдоль периметра смачивания, т.е. вдоль линейной границы раздела «твердое тело–жидкость–воздух». Жидкость образует с несмачиваемой частицей тупой угол, а со смачиваемой – острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять поверхность жидкости, в результате этого несмачиваемая частица выталкивается, а смачиваемая погружается. Результат флотации зависит от различия в гидрофобности компонентов обогащаемого сырья.

Виды флотации:

а) масляная флотация – закрепление частиц на границе раздела масло – воздух. Полезный компонент избирательно смачивается маслом и всплывает вместе с ним на поверхность воды;

б) пленочная флотация – закрепление частиц в поверхностном слое жидкости. Гидрофобные частицы всплывают, а гидрофильные тонут;

в) пенная флотация – закрепление частиц на пузырьках газа, образующих пену.

Чтобы флотация была эффективной необходимо тонкое измельчение частиц с целью увеличения поверхности соприкосновения.

Для улучшения процесса флотации вводят флотагенты:

1) собиратели (коллекторы) – это гетерополярные соединения, которые полярной частью прикрепляются к частице, а неполярной частью – наружу. Поверхность частицы становится неполярной и легче прикрепляется к пузырьку воздуха;

2) активаторы – вещества, улучшающие работу собирателя. Они разрушают пассивирующую пленку на поверхности частиц и способствуют более прочному закреплению собирателя;

3) пенообразователи (ПАВ) – гетерополярные соединения, содержащие группы ОН, СООН. Они способствуют образованию густой устойчивой пены;

4) регуляторы кислотности – кислоты, щелочи – создают

оптимальное значение рН раствора;

5) подавители – вещества, увеличивающие смачиваемость твердых частиц (вводятся, как правило, при повторной флотации).

Флотация является наиболее универсальным и совершенным способом обогащения. Методом флотации извлекаются из минерального сырья почти все минералы. Например, флотационным методом разделяют на несколько фракций полиметаллические сульфидные руды (рис. 2.14), отделяют апатит от нефелина, обогащают каменные угли.

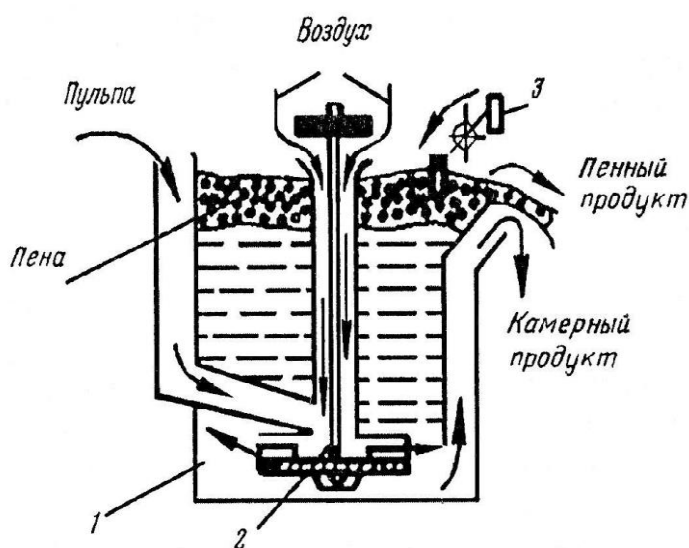


Рис. 2.14. Принципиальная схема пенной флотации:  
1 – корпус; 2 – блок перемешивания и аэрации; 3 – пеногон

**5. Рассеивание (грохочение)** используется для разделения твердой породы, содержащей минералы различной прочности и образующей при измельчении зерна различного размера. После измельчения руду пропускают через грохоты – сита с отверстиями различного диаметра. Это позволяет выделять фракции, обогащенные целевыми материалами. Подробнее процесс рассейвания описан в разделе «Классификация (рассейвание)».

**6. Химическое обогащение** – технологии переработки полезных ископаемых по схемам, включающим химические процессы. При этом используются следующие процессы: гидрохимические, термохимические, гидрометаллургические, хлоридо- и фторидовозгонка и др. Наибольшее промышленное распространение получили гидрохимические процессы.

Гидрохимическим обогащением называются процессы извле-

чения ценных компонентов или удаления вредных примесей из руд и продуктов обогащения путем селективного растворения их водными растворами химических реагентов. При последующем выделении из растворов ценных компонентов получают высококачественные продукты, часто называемые химическими концентратами. При этом выделяют физическое и химическое растворение.

**7. Термическое обогащение** основано на различии в температуре плавления компонентов твердого сырья. При нагревании легкоплавкие материалы вытекают из породы в жидком виде. Таким методом выплавляют серу из известняка, гипса.

## ОБОГАЩЕНИЕ ЖИДКОГО СЫРЬЯ

К жидкому сырью, применяемому в химической промышленности, относят воду, нефть, растворы солей.

Вода является самым дешевым и доступным сырьем. Вода не только служит источником непосредственного получения из нее водорода и кислорода, но и участвует в разнообразных химических процессах, а также применяется для растворения твердых, жидких и газообразных веществ. Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды – удаление из нее вредных примесей, находящихся в растворенном, молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов. Наличие в нефти нескольких полезных компонентов предполагает, что ее делят на отдельные фракции, обогащенные тем или иным компонентом и являющиеся сырьем для различных производств.

Обогащение растворов различных веществ заключается как правило в концентрировании природных рассолов.

Перед подачей жидкого сырья на обогащение технически и экономически целесообразно подвергать его первичной подготовке с целью удаления взвешенных примесей (фильтрованием, отстаиванием).

Для концентрирования и фракционного разделения природного жидкого сырья используют следующие методы:

**1. Выпаривание растворителя.** В результате выпаривания растворителя повышается концентрация растворенных веществ. Выпаривание воды применяется в производстве минеральных солей и щелочей, в цветной металлургии, для концентрирования

труднолетучих кислот.

**2. Донасыщение раствора полезным компонентом** (добавление полезного компонента). Растворение дополнительных количеств твердых или газообразных компонентов в жидком сырье широко распространено в химических производствах. Например, в содовом производстве донасыщается природный рассол за счет растворения твердой поваренной соли. Донасыщение осуществляется также во многих производствах с циркулирующими растворами, например, при электролизе раствора поваренной соли.

**3. Осаждение из жидкостей примесей.** Для этого в раствор добавляют такие вещества, которые реагируют с примесями с образованием нерастворимых соединений, затем осадок отделяют.

**4. Кристаллизация (осаждение) примесей.** Примеси из раствора кристаллизуют, уменьшая их растворимость физическими и физико-химическими факторами: изменение температуры, добавка электролитов, добавка растворителя с другими свойствами и т.д. В органической технологии для кристаллизации из органических растворителей в качестве добавки часто используется вода, резко снижающая растворимость кристаллизуемых веществ.

**5. Десорбция (выделение) примесей.** Таким методом могут быть удалены газообразные примеси из жидкого сырья. Десорбция – выделение веществ из жидкой фазы при изменении технологических параметров, в основном давления и температуры. Десорбция активно протекает при интенсивном перемешивании и нагреве.

**6. Вымораживание.** Этот метод используют для концентрирования природных рассолов в зимнее время, путем частичного удаления из них растворителя в виде льда. Процесс включает кристаллизацию растворителя (воды) при понижении температуры. При вымораживании водных растворов растворенные вещества практически не входят в состав образующихся кристаллов льда, в результате исходный раствор концентрируется.

**7. Экстракция полезного компонента или примесей.** Экстракция – процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из растворов или твердых веществ с помощью жидкого растворителя, называемого экстрагентом. Если вещества извлекаются из жидких систем, то процесс называется жидкостной экстракцией. При этом экстрагент и жидкость, содержащая извлекаемые компоненты, должны обладать различной плотностью и не растворяться друг в друге, т.е. жидкости должны быть несмешива-



ющиеся. Благодаря этим свойствам образованная однородная система легко разделяется. В качестве экстрагента для извлечения компонентов из водной фазы обычно используют органические жидкости. После разделения фаз последующей рекстракцией извлекаемый компонент вновь переводят в водную фазу в более концентрированном виде и одновременно регенерируют экстрагент.

**8. Дистилляция и ректификация.** Оба метода представляют собой разделение жидких смесей на фракции путем перегонки. Дистилляция – это перегонка (испарение жидкости), ее последующее охлаждение и конденсация паров. Предполагает в основном разделение смесей двух веществ. **Ректификация** – процесс разделения жидких смесей, основанный на многократном испарении жидкостей с конденсацией паров. Процесс ректификации за счет многократной перегонки позволяет разделять многокомпонентные (три компонента и более) смеси на два и более целевых компонента (продукта или фракции). Ректификацию используют для разделения нефти на отдельные компоненты. Перегонку осуществляют в ректификационных колоннах, где нагретая до 300–325 °С нефть разделяется на отдельные продукты. При этом пары легколетучих наиболее ценных компонентов (газы и бензин) отводятся с верха колонны, ниже конденсируются пары углеводородов, кипящих при 200–250 °С (керосин), в кубовом остатке остаются менее ценные тяжелые фракции (мазут) с температурой кипения выше 300 °С.

### ОБОГАЩЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

К газообразному сырью химической промышленности относится прежде всего воздух, природный и попутный нефтяной газ.

Воздух – недорогой и доступный вид сырья, является практически неисчерпаемым источником дешевого азота и кислорода.

Природный газ, содержащий 92–98 % метана, является одним из основных видов сырья химической промышленности.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – природный углеводородный газ (смесь газов и парообразных углеводородных и неуглеводородных компонентов), растворенный в нефти или находящийся в так называемых «шапках» нефтяных месторождений. ПНГ является побочным продуктом нефтедобычи. В отличие от природного газа попутный нефтяной газ содержит в своем составе кроме метана и этана большую долю пропанов, бутанов и паров более тяжелых углеводородов. Во многих попутных газах в зависимости от место-

рождения содержатся также неуглеводородные компоненты: сероводород и меркаптаны, углекислый газ, азот, гелий и аргон.

Газовые смеси разделяют на отдельные компоненты следующим образом:

**1. Последовательной конденсацией** газов т.е. переводением газов в жидкое состояние при понижении температуры газовой смеси. Этот метод разделения основан на различии температур конденсации компонентов газовой смеси. Понижение температуры сочетают с предварительным сжатием (компрессией) газовой смеси, так как давление повышает температуру конденсации газа. В промышленности последовательной конденсацией природного газа выделяют из него отдельные фракции (бутан, пропан, этан), а также извлекают гелий из гелиеносных природных и попутных газов. Из коксового газа, содержащего 53 – 60 %  $H_2$ , получают газообразный водород, последовательно конденсируя и отделяя содержащиеся в газе углеводороды, оксид углерода, кислород и азот.

**2. Последовательным испарением** газов из предварительно сжиженной их смеси. В методе используется различие компонентов смеси в температурах кипения. Газовую смесь сжижают при низких температурах и высоком давлении, а затем разделяют на компоненты перегонкой в ректификационных колоннах. Применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты.

**3. Абсорбционно-десорбционным методом.** Абсорбцией называют процесс поглощения газов жидкостью. Для большинства случаев этот процесс обратимый, т.е. в определенных условиях, например при нагревании, можно выделить газ из жидкости. Такой процесс называют десорбцией. Абсорбционно-десорбционный метод разделения основан на различии в растворимости газов в жидкости, в результате чего растворитель (абсорбент) способен избирательно абсорбировать отдельные компоненты газовой смеси, а при нагревании выделять их.

Смесь газов поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны, в которой противотоком сверху вниз стекает растворитель. Конструкция абсорбера обеспечивает хороший контакт газа с растворителем, который селективно абсорбирует один из компонентов газовой смеси. Освобожденная от этого компонента газовая смесь идет в верхнюю часть абсорбера, абсорбционный раствор выходит из нижней части колонны, подогревается и поступает в десорбер, где поглощенный компонент выделяется из жидкой фазы. Освобо-

дившийся от этого компонента растворитель перекачивается через холодильник в верхнюю часть абсорбера для повторения цикла.

Абсорбционно-десорбционный метод используется, например, для извлечения двуокиси серы из дымовых газов, для очистки газовых смесей от двуокиси углерода и сероводорода, для разделения газов пиролиза и крекинга нефти, для извлечения тяжелых углеводородов из газов поглотительным маслом и т.д.

**4. Адсорбционно-десорбционным методом.** Адсорбция – процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси поверхностью твердого вещества. Адсорбция обладает избирательностью и обратимостью. Благодаря этому возможно поглощение из парогазовых смесей одного или нескольких компонентов, а затем в других условиях, например, при нагревании – десорбирование, т.е. выделение нужного компонента из твердой фазы в более или менее чистом виде.

Адсорбентами являются твердые пористые вещества с большой удельной поверхностью. В качестве адсорбента для извлечения и разделения компонентов газа применяются активированный уголь, силикагель и др.

Поглощенные компоненты выделяют (процесс десорбции) нагреванием, обработкой водяным паром и т.п. Для восстановления адсорбционной активности угля, силикагеля их надо просушить и охладить.

Метод применяется для разделения смесей газообразных углеводородов, а также как один из промышленных способов извлечения жидких компонентов из природного газа.

## ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СЫРЬЯ

Обезвоживание – процесс удаления избыточной влаги из продуктов обогащения. Основными процессами обезвоживания являются: дренирование, центрифугирование, сгущение, фильтрование и сушка.

### **2.3. Энергетическая база химической промышленности**

#### **2.3.1. Энергопотребление в химической промышленности**

Химическая промышленность является одной из энергоемких отраслей. В химических производствах энергия расходуется на подготовку сырья, осуществление химических превращений, выделение продукта, транспортировку веществ, физические операции (дробление, фильтрация, смешение, сжатие) и др. Энергоемкость

химического производства, т. е. расход энергии на единицу получаемой продукции (расходный коэффициент по энергии) – один из важнейших показателей эффективности производства.

Химическая технология использует почти все виды энергии: электрическую, тепловую, ядерную, химическую, световую и др. Современная химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей топлива и электроэнергии. Наиболее широко она использует *тепловую, электрическую и механическую* энергию.

**Тепловая энергия** применяется для осуществления самых разнообразных процессов. Тепловые процессы расходуют теплоту различных температурных потенциалов. По температурному потенциалу тепловая энергия классифицируется на энергию высокого, среднего и низкого потенциала.

По видам используемой тепловой энергии тепловые процессы бывают:

- высокотемпературные;
- среднетемпературные;
- низкотемпературные;
- криогенные.

Высокотемпературные процессы расходуют энергию высокого потенциала. Они протекают при температуре выше 500 °С и используются главным образом для изменения физико-химических свойств сырья или полуфабрикатов их обжигом, а также для интенсификации химических реакций. Эту энергию получают при сжигании различных видов топлива (угля и продуктов его переработки: кокса, доменного и коксового газа, жидкого топлива и природного газа) непосредственно в технологических устройствах.

Среднетемпературные (150–500 °С) процессы расходуют энергию среднего потенциала и используются для реализации химических, физико-химических процессов, изменения физико-химических свойств обрабатываемых материалов, для осуществления которых требуются повышенные температуры и давления. Это термический пиролиз и крекинг, выпарка, дистилляция, конверсия, сушка и обогрев в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и ряде других отраслей; очистка и сортировка обрабатываемых материалов (мокрое обогащение железных руд, промывка материалов в химической, целлюлозно-бумажной, легкой промышленности и т. п.).

Низкотемпературные (100–150 °С) процессы используют с той же целью, что и среднетемпературные процессы, но для этого расходуют

энергию низкого потенциала. Низкопотенциальную энергию используют также для создания комфортных условий труда и быта в помещениях производственного и непромышленного назначения, бытового и коммунального горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода. Их доля в составе энергоносителей достигает 80–85 % потребления тепловой энергии среднего и низкого потенциалов. Более 80 % потребляемой химической промышленностью тепловой энергии расходуется на технологические нужды.

Криогенные процессы протекают при температуре ниже  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (сжижение и отверждение газов), их используют для осуществления процессов криохимической технологии (процессы криокристаллизации, криоэкстрагирования, криоизмельчения и криозакалки, а также комбинирования влияния низких температур с другими физическими воздействиями).

**Электрическая энергия** применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтезы при высоких температурах и др.) процессов. В химической промышленности есть также процессы, связанные с электромагнитными (в дуговых и индукционных печах, отделение магнитопроницаемых веществ от непроницаемых и т. п.) и электростатическими явлениями (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.). Электронно-ионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля процессов, телеуправления ими, сигнализации. Автоматизация химико-технологических процессов требует широкого использования электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

**Механическая энергия** необходима главным образом для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортировка грузов и т. п.).

Из массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоемкими являются аммиак, пластмассы и синтетические смолы, метанол, каустическая сода, кальцинированная сода, искусственные волокна, желтый фосфор, серная кислота, синтети-

ческий каучук, апатитовый концентрат. На производство их расходуется до 55 % электро- и теплоэнергии и 95 % топлива.

На расход энергоресурсов оказывает влияние правильный выбор сырья и методов его подготовки.

Так, при получении аммиака на основе газификации бурого угольного полукокса удельный объем энергии составляет 1780 кВт·ч/т азота; при переходе на газификацию тяжелых нефтяных остатков он снизился до 1310 кВт·ч/т азота. На новейших энерготехнологических установках, использующих в качестве исходного сырья природный газ, конвертируемый с водяным паром, удельный расход энергии может быть доведен до 60 кВт·ч/т. Тщательно подготовленное сырье (по химическому и агрегатному составу, содержанию примесей), как правило, обеспечивает снижение энергозатрат на процесс в целом.

В химической промышленности проводится последовательная работа по расширению масштабов применения прогрессивных технологических процессов, поиску новейших технических решений, позволяющих экономить топливно-энергетические ресурсы.

### **2.3.2. Классификация топливно-энергетических ресурсов**

Основными источниками энергетических ресурсов в современных условиях являются: горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы); продукты переработки горючих ископаемых (кокс, керосин, солярка, мазут и т.д.); гидроэнергия (энергия воды); биомасса (древесина и другое растительное сырье); атомная энергия; геотермальная энергия (глубинная теплота Земли); энергия солнца, ветра, морских приливов и отливов.

Энергетические ресурсы разделяют по трем классификациям:

#### **1. Топливные и нетопливные.**

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

#### **2. Возобновляемые и невозобновляемые.**

*Возобновляемые* энергетические ресурсы в целях удобства классифицированы по следующим категориям: солнечная энергия; гидроэнергетические ресурсы; энергия ветра и волн; биомасса (растительного и животного происхождения). К практически неисчерпаемым относят геотермальные и термоядерные энергетические ре-

сурсы. В геотермальные ресурсы включена глубинная теплота Земли, которая может быть использована для теплоснабжения и выработки электроэнергии.

К *невозобновляемым* энергетическим ресурсам относятся те, запасы которых по мере их добычи необратимо уменьшаются. Например, уголь, сланцы, нефть, битуминозные пески и природный газ. Нефть, газ и уголь являются главными видами невозобновляемых энергетических ресурсов литосферы. В совокупности с энергией АЭС и ГЭС они составляют весь рынок коммерческих энергетических ресурсов.

### **3. Первичные и вторичные.**

*Первичные* энергоресурсы – это потенциал различных видов топлива и природных источников энергии.

*Вторичные* энергоресурсы (ВЭР) – энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других агрегатов.

Так, вторичными энергоресурсами производства аммиака, наиболее энергоемкого в химической промышленности, являются жидкие углеводороды, танковые и продувочные газы, физическая теплота дымовых газов трубчатых печей и огневых подогревателей природного газа, физическая теплота конвертированных газов и физическая теплота синтез-газа.

#### **2.3.3. Топливо, его характеристика**

Энергетика химической промышленности базируется в основном на топливных невозобновляемых ресурсах.

Топливом называют природные или искусственные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем химической промышленности.

Различают **энергетическое** и **технологическое** топливо. *Энергетическое* топливо сжигают на электростанциях и в котельных для выработки электрической и тепловой энергии. *Технологическое* топливо непосредственно используется в промышленных установках и в печах для проведения технологических процессов и операций, например, для обжига силикатных материалов, в процессах сушки, выпарки, термообработки и др.

В зависимости от агрегатного состояния топливо подразделяют на

**твердое, жидкое и газообразное.** К *твердым* топливам относятся бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, а также продукты их переработки: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь; к *жидким* – нефть, газовый конденсат и продукты их переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смолы и т. п.; к *газообразному* – природный, нефтепромысловый (попутный) и шахтный газы, а также сжиженный нефтезаводской, коксовый, полукоксовый, генераторный, водяной, доменный и ваграночный газы, водород и газы процессов брожения.

По происхождению все топливо разделяют на **естественное** и **искусственное**. К *естественному* топливу относятся природные горючие вещества: бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, нефть, газовый конденсат, природный газ и др. *Искусственное* топливо – это продукты переработки естественных топлив: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь, бензин, керосин, дизельное топливо, мазут и др.

### ***Технологические характеристики топлива***

Сжигание топлива обеспечивает энергией тепловые электростанции, промышленные предприятия, транспорт, быт. Различные виды естественного и искусственного топлива используются в качестве ценного сырья химической, нефтехимической и других смежных отраслей экономики.

Основными технологическими характеристиками топлива являются теплота сгорания и жаропроизводительность. Важное значение при использовании топлива имеет его состав.

**Теплота сгорания (теплотворность)** – это теплота реакции горения топлива, то есть количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива (кДж/кг) или 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива (кДж/м<sup>3</sup>) и при охлаждении продуктов горения до начальной температуры процесса.

Различают *низшую* и *высшую* теплоту сгорания топлива. Низшей теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг (1 м<sup>3</sup>) топлива с образованием водяного пара (без учета теплоты конденсации пара); высшей теплотой – количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг (1 м<sup>3</sup>) топлива с образованием воды (учитывает теплоту конденсации пара). В практических расчетах обычно пользуются низшей теплотой сгорания топлива.

**Жаропроизводительность** – максимальная температура горения,



развиваемая при полном сгорании топлива без избытка воздуха, в условиях, когда вся выделяющаяся при сгорании теплота полностью расходуется на нагрев образующихся продуктов сгорания. При подсчете жаропроизводительности температуру исходных топлива и воздуха принимают равной нулю. Жаропроизводительность топлива прямо пропорциональна его теплоте сгорания и обратно пропорциональна расходу теплоты на нагрев продуктов сгорания до температуры  $T_{max}$ .

Жаропроизводительность положена в основу энергетической классификации топлива. В зависимости от жаропроизводительности топливо подразделяют на две группы: высокой ( $T_{max} > 2300$  К) и пониженной ( $T_{max} < 2300$  К) жаропроизводительности. К первой группе относятся природный, нефтезаводской, нефтепромысловый, сжиженный, коксовый, водяной, полуводяной газы, каменный уголь, кокс, антрацит, полукокс и древесный уголь, ко второй группе – дрова, торф, бурые угли, сланцы, доменный воздушный, смешанный генераторный газы и газ подземной газификации углей.

### *Состав топлива*

Твердое и жидкое топливо состоит из горючей массы и балласта. Основными балластными компонентами являются влага, азот и неорганические соединения – силикаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты металлов – кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. Состав горючей массы топлива и содержание в нем балласта обуславливают теплотехнические и технологические характеристики топлива.

В состав твердых и жидких топлив входят углерод, водород, сера, кислород, азот, зола и влага. Состав газообразного топлива характеризуется наличием индивидуальных газов.

Сера, входящая в топливо, снижает его ценность и является источником загрязнения атмосферы. В твердом топливе сера содержится в виде сульфидов, сульфатов и органических соединений. При горении топлива сульфиды и сероорганические соединения окисляются с образованием диоксида серы, а сульфатная часть переходит в золу. В жидком топливе сера содержится преимущественно в виде органических соединений, а в газообразном – в виде сероводорода, частично углесероводорода и других соединений.

Наиболее ценные углеводородные топлива – природный газ и легкое жидкое топливо (бензин и т. п.) – содержат в своей горючей массе только два элемента (углерод и водород) и обладают наибольшей теплотворной способностью.

Важной задачей современной промышленности является повышение коэффициента полезного использования топлива. Средний мировой уровень полезного использования первичных энергоресурсов составляет всего 33 % (при сжигании угля – 20 %, нефти – 24 % и природного газа – 48 %). Должны также предусматриваться меры, направленные на экономию топлива и энергии, прежде всего совершенствование технологии, снижение материалоемкости производства, создание и внедрение энергосберегающего оборудования, машин и аппаратов, повышение уровня использования вторичных энергетических ресурсов, изменение структуры всей экономики в направлении снижения удельной энергоемкости общественного производства.

#### **2.3.4. Вторичные энергетические ресурсы**

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) – это энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью использован для энергоснабжения других агрегатов.

Используя вторичные энергетические ресурсы, само производство, являющееся источником ВЭР, не уменьшает свой расход энергии (тепла), но экономия энергии достигается в других энергопотребляющих установках.

Рациональное использование вторичных энергетических ресурсов является одним из крупнейших резервов экономии топлива в промышленности, способствующим снижению топливо- и энергоемкости промышленной продукции.

Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, газовой промышленности, тяжелого машиностроения и некоторых других отраслей экономики.

Вторичные энергетические ресурсы могут использоваться непосредственно без изменения вида энергоносителя для удовлетворения потребности в топливе или теплоте либо с изменением энергоносителя выработкой теплоты, электроэнергии, холода или механической работы в утилизационных установках.

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) разделяют на три группы:

**1. Горючие (топливные) ВЭР** – топливные побочные продукты и

отходы, получаемые в технологическом процессе. Они содержат, как правило,  $H_2$ ,  $CO$  и другие горючие вещества. Примеры: продувочные газы производств аммиака и метанола (содержат 70 – 85 %  $H_2$ ), отходящие газы производства термического фосфора (80 – 85 %  $CO$ ), отходящие газы многих производств в нефтепереработке и нефтехимии (содержат углеводороды,  $H_2$ ).

**2. Тепловые ВЭР** – тепло отходящих газов, основной, побочной, промежуточной продукции, отходов производства, рабочих тел систем охлаждения технологических агрегатов и установок, горячей воды и пара, отработанных в технологических и силовых установках.

**3. Силовые ВЭР (ВЭР избыточного давления)** – газы и жидкости, выходящие из технологических агрегатов с избыточным давлением.

В зависимости от видов и параметров рабочих тел различают четыре основных направления использования вторичных энергетических ресурсов:

– *топливное* (непосредственное использование горючих компонентов в качестве топлива);

– *тепловое* (использование теплоты, получаемой непосредственно в качестве вторичных энергетических ресурсов или теплоты и холода, вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов в утилизационных установках, а также в абсорбционных холодильных установках);

– *силовое* (использование механической или электрической энергии, вырабатываемой в утилизационных установках (станциях) за счет вторичных энергетических ресурсов);

– *комбинированное* (использование теплоты, электрической или механической энергии, одновременно вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов).

Одной из важнейших задач совершенствования технологических процессов в любой отрасли экономики является по возможности полное выявление резервов вторичных энергетических ресурсов и экономически обоснованное их использование для целей производства и удовлетворения бытовых нужд. Направление преобразования вторичных энергетических ресурсов зависит от трех факторов: количества вторичной энергии, образующейся в единицу времени; степени непрерывности ее получения; температурного уровня.

Вторичные энергетические ресурсы могут быть использованы непосредственно как топливо, а также преобразуются в другие энерго-

носители утилизационными установками.

## УТИЛИЗАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ

Оборудованием для использования тепловых ВЭР, а также ВЭР избыточного давления являются котлы-утилизаторы, установки сухого тушения кокса, газовые утилизационные бескомпрессорные турбины, абсорбционные холодильные машины.

Наиболее распространенными в различных отраслях экономики утилизационными установками являются котлы-утилизаторы и экономайзеры.

*Котлы-утилизаторы* используют теплоту дымовых и технологических газов и устанавливаются для выработки водяного пара различных параметров.

Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива благодаря генерированию энергетического или технологического пара, а также нагреву воды вследствие использования вторичной теплоты.

Так, например, при обжиге серосодержащего сырья и переработке диоксида серы в серную кислоту выделяется большое количество теплоты (7,1 млн кДж при получении 1 т  $H_2SO_4$  из колчедана, 5,77 млн кДж – из серы и 8,03 млн кДж — из сероводорода). Температура газа на выходе из печей сжигания достигает 1073–1273 К.

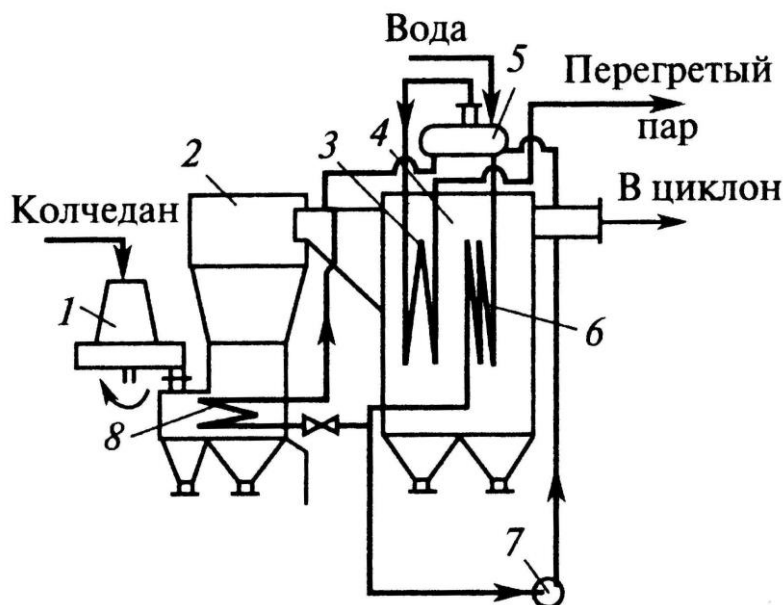


Рис. 2.15. Схема установки котла-утилизатора:

- 1 – бункер-питатель; 2 – печь кипящего слоя; 3 – пароперегреватель;  
4 – котел-утилизатор; 5 – барабан-сепаратор;  
6, 8 – охлаждающие элементы; 7 – циркуляционный насос

В применяемой при производстве серной кислоты утилизационной установке (рис. 2.15) основным технологическим аппаратом является печь кипящего слоя 2, в которую поступает колчедан из бункера 1. Котел-утилизатор снабжен барабаном-сепаратором 5, куда подается паро-водяная эмульсия из охлаждающих элементов 6, 8. Пар из барабана-сепаратора 5 направляется в пароперегреватель 3, откуда при температуре 703 – 723 К передается потребителям. Горячая вода, отделенная в барабане-сепараторе, вновь направляется циркуляционным насосом 7 в охлаждающие элементы 6, 8. Поступающая в барабан-сепаратор 5 вода предварительно очищается, нагревается и деаэрируется. В таких котлах вследствие использования теплоты реакции горения в печах кипящего слоя получают до 1,5 т пара на 1 т сжигаемого колчедана.

Рассмотрим котел-утилизатор (рис. 2.16), используемый при производстве азотной кислоты под давлением нитрозных газов до 0,68 МПа. На входной камере 1 имеется конус, в котором располагаются трубки пароперегревателя 8; к этому же конусу присоединяется нижняя часть контактного аппарата. Пароперегреватель работает в зоне нитрозных газов при температуре 1153 – 1273 К.

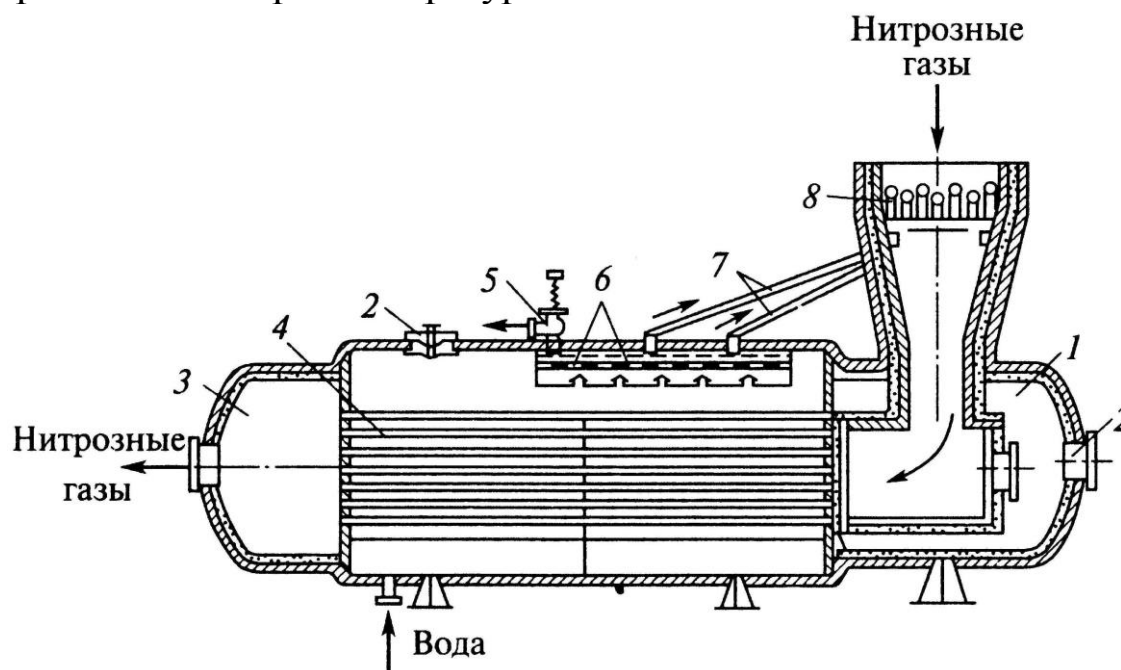


Рис. 2.16. Котел-утилизатор:

- 1 – входная камера; 2 – лазы; 3 – выходная камера;  
 4 – испарительные трубки; 5 – предохранительный клапан;  
 6 – паросборник; 7 – трубки насыщенного пара; 8 – пароперегреватель

Испарительная часть котла представляет собой трубчатый теплообменник, по трубкам 4 которого проходят нитрозные газы. Вода нахо-

дится в межтрубном пространстве. Давление газов составляет 0,68 МПа, воды – 1,27 МПа. Влажный газ собирается в паросборнике 6 и по трубкам 7 поступает в пароперегреватель 8, откуда выходит при температуре 503 К. Котел снабжен лазами 2, предохранительным клапаном 5 и выходной камерой 3.

Для нагрева воды на нужды технологического и бытового горячего водоснабжения, приготовления питательной воды котлов, а также для воздушного и низкотемпературного отопления и кондиционирования применяют *контактные экономайзеры*, в которых газы непосредственно соприкасаются с нагреваемой водой. Контактные экономайзеры обеспечивают весьма глубокое охлаждение дымовых газов (до 313 К) и конденсацию 70 – 80 % водяных паров, содержащихся в газе. Они отличаются сравнительно малой металлоемкостью, простотой конструкции и обслуживания.

*Установки сухого тушения кокса* применяют для охлаждения раскаленного кокса инертными газами, которые нагреваются при этом до 1073 К и используются для выработки пара в котлах-утилизаторах.

В *газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах* используют избыточное давление отходящих газов для производства электроэнергии или для привода компрессоров.

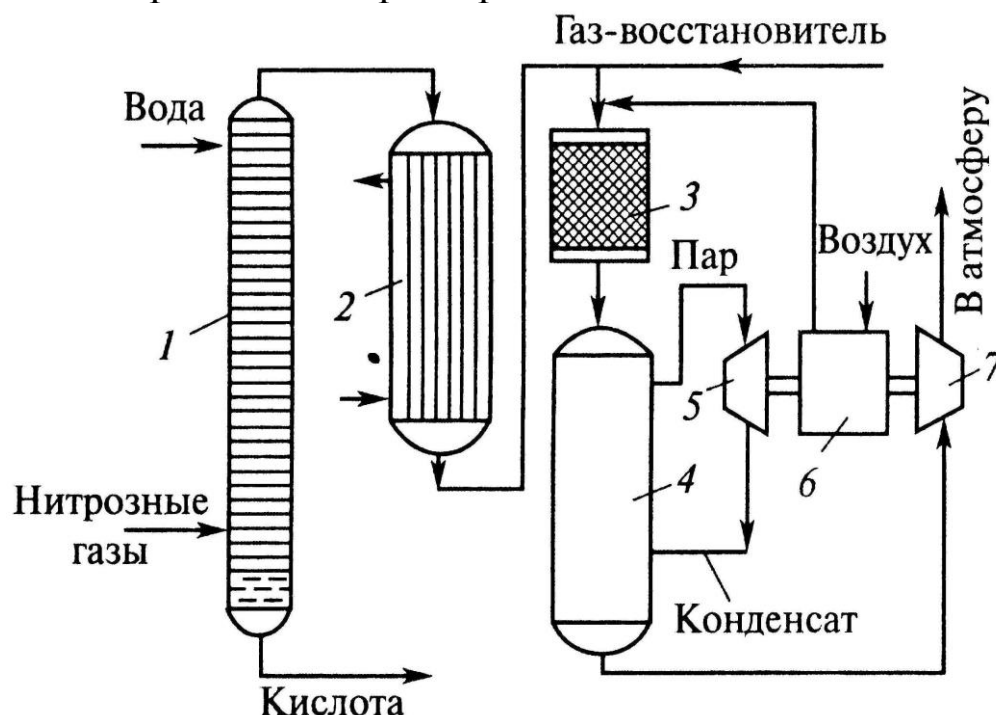


Рис. 2.17. Схема установки каталитической очистки газов от оксидов азота: 1 – абсорбционная колонна; 2 – подогреватель; 3 – контактный аппарат; 4 – котел-утилизатор; 5 – паровая турбина; 6 – воздушный компрессор; 7 – газовая турбина

Большой интерес представляют также системы, вырабатывающие при использовании ВЭР электроэнергию, пар и сжатый воздух. Одна из схем энерготехнологического агрегата, предназначенного для восстановления оксидов азота с использованием энергии контактных газов в производстве азотной кислоты, приведена на рис. 2.17.

Отходящие из абсорбционной колонны 1 газы с содержанием оксидов азота до 0,11 % во избежание загрязнения окружающей среды восстанавливают до азота. Для этого газы направляют в подогреватель 2, где они нагреваются до температуры 383–418 К и после смешения с газом-восстановителем (природный газ) поступают в реактор – контактный аппарат 3. Очистка происходит при температуре 1033 К. Очищенные газы проходят котел-утилизатор 4 и поступают в газовую турбину 7. Пар из котла-утилизатора 4 направляют в паровую турбину 5. Энергия, вырабатываемая турбинами за счет теплоты хвостовых газов и пара, используется для работы компрессора 6, подающего на производство сжатый воздух.

*Низкопотенциальные вторичные энергетические ресурсы в производстве холода.* Перспективным является использование ВЭР в абсорбционных холодильных машинах для производства искусственного холода, широко применяемого в химической, пищевой, нефтехимической технологии, в других отраслях экономики и для кондиционирования воздуха. Использование ВЭР отбросных источников низкотемпературной теплоты (до 273 К и ниже) – отходящие газы различных технологических печей и котлоагрегатов, вторичные пары, промышленные сточные воды, воды охлаждения оборудования, охлаждения продуктовых потоков и т.п. – значительно снижает стоимость получения холода и позволяет экономить до 50 млн т условного топлива в год.

Действие абсорбционных холодильных машин основано на поглощении (абсорбции) паров холодильного агента каким-либо абсорбентом (при давлении испарения) и последующем его выделении (при давлении конденсации) нагреванием. В качестве холодильного агента применяют водоаммиачный раствор, водный раствор бромида лития и фреоны.

### **2.3.5. Структура внутризаводского снабжения и использования энергии**

Система внутризаводского энергоснабжения включает:

1) источники энергии – ТЭЦ, котельные, машинокомпрессорные, холодильные и воздуходелительные станции, источники

водоснабжения;

2) хранилища топлива и преобразователи энергии – топливные склады, мазутохранилища, газгольдеры, газораспределительные станции, электрические трансформаторы, установки осушки воздуха, станции водоподготовки;

3) энергетические коммуникации – электросети, трубопроводы мазута, газа, пара, воды, воздуха и др.;

4) энергоносители, подводимые к потребителям – топливо, тепловая и электрическая энергия, холод, сжатые воздух и газы, вода.

В систему внутриводского энергоиспользования входят:

1) энергоприемники технологических установок – горелки, топki, теплообменники, двигатели и др.;

2) устройства для передачи энергии из энергоприемников в технологические аппараты – дымо- и газоходы, воздухопроводы, трубопроводы растворов, расплавов, а также валы, муфты, редукторы и т. д.;

3) технологические аппараты;

4) обрабатываемые технологические материалы, вещества.

### **2.3.6. Основные направления повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов**

Для повышения эффективности развития экономики немаловажное значение имеют рациональное использование и экономия топливно-энергетических ресурсов. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области химической технологии и химического машиностроения развиваются в двух основных направлениях:

1) разработки по совершенствованию действующих технологических процессов, направленные на снижение удельных расходов сырья, материалов, энергозатрат, а также повышение качества и экологичности выпускаемых продуктов и технологических процессов;

2) разработки конкурентоспособных на мировом рынке принципиально новых видов химической и нефтехимической продукции, а также способов их получения.

Во многих отраслях экономики внедряются эффективное генерирующее и энергоиспользующее оборудование, технологические процессы, установки и машины, обеспечивающие высокий технический уровень производства при минимальных затратах сырьевых и энергетических ресурсов. Увеличивается доля комбинированной



выработки электрической и тепловой энергии на теплофикационных электростанциях, создаются и осваиваются магнитогидродинамические установки на газообразном и твердом топливе.

Дальнейшее развитие получает централизованное теплоснабжение в результате строительства атомных теплоэлектроцентралей, атомных станций теплоснабжения и крупных котельных. Особое внимание уделяется сейчас повышению безопасности и экологической совместимости атомных реакторов. Экономии энергии можно добиться, повышая качество тепловой изоляции оборудования и трубопроводов.

Внедряются мощные энерготехнологические агрегаты и установки в химической промышленности.

К значительному снижению удельных расходов сырья, топлива, теплоты и электрической энергии приводят модернизация действующего оборудования, машин и механизмов, оптимизация режимов работы энергетических и технологических установок.

В химической промышленности и других отраслях экономики широко используют современные средства автоматизации для учета, контроля и оптимизации расхода топлива, теплоты и электрической энергии в химико-технологических процессах, котельных установках, тепловых и электрических сетях.

Значительная экономия энергии может быть достигнута при повышении уровня использования вторичных топливно-энергетических ресурсов, максимальном применении рекуперации теплоты в технологических агрегатах, а также при утилизации других видов низкопотенциальной теплоты с использованием тепловых насосов и абсорбционных холодильных машин.

Для решения этой задачи необходимо создание и совершенствование конструкций реакторов для экзотермических процессов в комбинации с малогабаритными теплообменными устройствами, обеспечивающими достаточно полное использование теплоты химических реакций, с одновременным приближением температурного режима процесса к оптимальному; создание и совершенствование конструкций малогабаритных реакторов для эндотермических процессов с максимальным использованием подводимой извне энергии и с заменой дефицитных видов топлива (нефти и газа) углем или сланцами; создание экономически эффективных установок, обеспечивающих использование низкопотенциальной теплоты технологических потоков химических производств.

Одним из важнейших направлений рационального использования энергии различных видов является создание комбинированных энерготехнологических установок, в том числе с использованием теплоты ядерных реакторов. Примером такого комбинирования может служить использование теплоты гелия, циркулирующего через ядерные реакторы, для проведения эндотермического процесса производства синтез-газов, диссоциации карбонатов, прямого восстановления оксидов железа и др.

Большое развитие получают мембранные методы, обладающие высокой экономичностью и малой энергоемкостью. В отличие от процессов ректификации, экстракции, выпаривания и сушки разделение смесей мембранными методами (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ) проводится без фазовых превращений и обычно при температуре окружающей среды. Использование этих методов позволит решить ряд хозяйственных проблем со значительным экономическим эффектом, создать ресурсо- и энергосберегающие технологические процессы и улучшить защиту окружающей среды.

Весьма перспективным является широкое использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии, в том числе солнечной, глубинной теплоты Земли, ветровой и приливной энергии, а также биомассы.

### **2.3.7. Основы энерготехнологии, ее значение и сущность**

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности потребления топлива в народном хозяйстве является переход к комплексным энерготехнологическим методам использования топлива, к извлечению всех ценных его составляющих при обязательном комбинировании энергетического процесса сжигания части топлива для производства энергоносителя с различного рода технологическими процессами.

Комбинирование энергетического и различных технологических процессов позволяет интенсифицировать все основные процессы, включенные в энерготехнологическую схему, значительно повысить коэффициент использования теплоты топлива, его высокого температурного потенциала, а также с максимальной эффективностью и высоким энергетическим КПД использовать органическую и минеральную (зольную) составные части топлива.

Энерготехнологическое комбинирование и комплексные методы использования топлива обуславливают более эффективное теплоис-

пользование в крупнотоннажных и энергоемких технологических процессах химической и нефтехимической промышленности, промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии и по своей значимости приобретают широкое межотраслевое значение.

В Российской Федерации и за рубежом уделяется большое внимание созданию высокоэффективных энерготехнологических установок.

*Энерготехнологическими установками* называют комплексы энергетических и технологических агрегатов, тесно связанных между собой и состоящих из энергоблока, блока термической переработки топлива, блоков разделения и очистки получаемых продуктов. В таких установках, наряду с процессами чисто энергетическими (полное сжигание очищенных от вредных примесей горючего газа и полукокса, преобразование теплоты в работу), осуществляются и процессы технологические (газификация, пиролиз или коксование топлива).

Основным назначением энерготехнологических установок является максимально эффективное комплексное использование топлива как источника получения тепловой и электрической энергии и сырья для химической и нефтехимической промышленности, металлургии и других отраслей экономики при одновременном предотвращении загрязнения окружающей среды.

По виду топлива, используемого в качестве источника для производства тепловой и электрической энергии, энерготехнологические установки делят на два типа: энерготехнологические на органическом топливе (твердое, жидкое, газообразное) и атомные, в которых органическое топливо используется лишь как сырье для производства химической продукции. Тепловая энергия для термической переработки топлива, а также тепловая и электрическая энергия для энергоснабжения вырабатываются на ядерном горючем. В свою очередь, атомные энерготехнологические установки подразделяют на установки, потребляющие ядерное топливо, и установки, вырабатывающие дополнительное ядерное топливо, например плутоний и другие продукты деления.

В широком смысле к энерготехнологическим установкам относятся комплексы, в которых дополнительные технологические процессы переработки топлива радикально влияют на показатели и схему производства тепловой и электрической энергии, а энергетические процессы существенным образом меняют технологические показатели основной продукции.

Разработка эффективных методов комплексного использования топлива неразрывно связана с развитием энерготехнологии.

*Энерготехнология* – раздел науки, базирующийся на глубоких исследованиях кинетики и механизма соответствующих химических реакций, изучении физических процессов переноса теплоты и вещества при фазовых превращениях в реагирующих системах и на исследовании качественных физико-химических, а также экономических характеристик исходного топлива.

Энерготехнология имеет два главных практических направления. Первым является изыскание путей повышения эффективности использования органической и минеральной частей топлива, применяемого на электростанциях и в промышленной энергетике. Второе направление – создание интенсивных химико-энерготехнологических методов производства важных видов промышленной продукции (химическое сырье, строительные материалы и т. п.) при потреблении дешевого энергетического топлива, снижении их удельного расхода, а также использовании теплоты химических реакций.

*Энерготехнологические системы использования топлива.* Основной энерготехнологической системой повышения эффективности использования составных частей топлива (первое направление энерготехнологии) является так называемая простейшая система, в которой топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определенных условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и ценных жидких продуктов. Простейшая система применима при потреблении большинства твердых, жидких и газообразных видов топлива, однако ее назначение зависит от конкретных условий.

Такие простейшие схемы служат для получения жидких смол и газового бензина, содержащих ценные виды химического сырья; высококалорийного газа, содержащего компоненты так называемого сжиженного газа и непредельные углеводороды (олефины) – этилен, пропилен, бутилен; редких и рассеянных элементов: германия, вольфрама, урана, молибдена, тория, ванадия, титана и др.; цементного клинкера и других строительных материалов типа шлаковойлока, шлаковаты и т. п.

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

Сочетание энергетики и технологии позволяет значительно полнее использовать энергию химических реакций и энергоресурсы, повысить качество продукта и производительность энерготехнологических агрегатов.

*Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций.* В современной химической технологии принципиальное значение имеет создание энерготехнологических процессов и систем, в которых использовалась бы теплота химических реакций.

Наиболее эффективными энерготехнологическими системами в химической промышленности являются системы крупнотоннажного производства аммиака, слабой азотной кислоты и карбамида.

В результате использования этих систем в производстве аммиака удельные расходы электроэнергии снизились почти в 8 раз (с 6840 до 900 МДж/кг); в установках производства карбамида на 40 % сократился расход пара, получаемого со стороны, на 35–40 % уменьшились удельные капитальные вложения, на 10 % снизилась себестоимость продукции; в производстве слабой азотной кислоты в несколько раз сократился расход электроэнергии, а также вырабатывается свыше 5 ГДж теплоэнергии, которая может быть передана другим потребителям.

### **3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА**

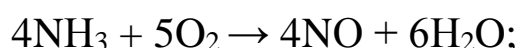
#### **3.1. Производство азотной кислоты**

Азотная кислота – один из важнейших многотоннажных продуктов химической промышленности. Она занимает второе место по объему производства после серной кислоты. Азотная кислота широко применяется для производства многих продуктов, используемых в промышленности и сельском хозяйстве, например, сложных и азотных удобрений, синтетических красителей, взрывчатых веществ, нитролаков, пластических масс, лекарственных синтетических веществ и др.

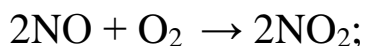
Первый завод по производству  $\text{HNO}_3$  из аммиака коксохимического производства был пущен в России в 1916 г. В 1928 г. было освоено производство азотной кислоты из синтетического аммиака.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота:



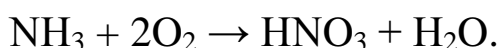
2) окисления оксида азота до диоксида азота:



3) абсорбции оксидов азота водой:



Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается уравнением:



### 3.1.1. Сырье производства азотной кислоты

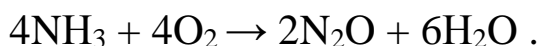
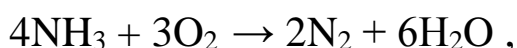
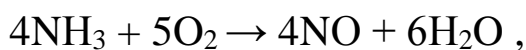
Азотную кислоту получают из аммиака, воздуха и воды. Синтетический аммиак в большей или меньшей степени загрязнен примесями катализаторной пыли и смазочного масла. Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака. Дальнейшая очистка происходит в фильтрах, состоящих из чечевицеобразных элементов, фильтрующим материалом в которых является хлопчатобумажная замша. Тонкой очистке аммиачно-воздушная смесь подвергается в фильтре с поролитовыми трубками.

Атмосферный воздух, применяемый в производстве азотной кислоты, забирается на территории завода или вблизи его. Этот воздух загрязнен газообразными примесями и пылью. Поэтому он подвергается тщательной очистке во избежание отравления катализатора окисления аммиака. Воздух очищают, как правило, в скруббере, орошаемом водой, затем в двухступенчатом фильтре.

Вода, используемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей. Для получения реактивной азотной кислоты требуется чистый паровой конденсат, который дополнительно очищают от возможных примесей.

### 3.1.2. Физико-химические основы конверсии аммиака

Окисление аммиака кислородом воздуха без катализатора возможно только до  $\text{N}_2$ . На катализаторе между аммиаком и кислородом протекают следующие параллельные реакции:



Реакции окисления аммиака сопровождаются значительной убылью свободной энергии, протекают с большой скоростью, практически необратимо (до конца). Теплоты, выделяющейся в результате реакции, вполне достаточно, чтобы процесс протекал автотермично.

Катализаторы, применяемые для окисления аммиака, должны обладать селективностью, т. е. *ускорять только одну из всех возможных реакций, а именно реакцию окисления аммиака до оксида азота.* Наиболее селективным и активным катализатором данной реакции оказался платиноидный катализатор, представляющий собой сплав платины с палладием и родием.

Каталитическое окисление аммиака – многостадийный гетерогенно-каталитический процесс, протекающий во внешнедиффузионной области и лимитируемый диффузией аммиака к поверхности катализатора. Ряд гипотез относительно механизма окисления аммиака на платиноидных катализаторах сводится к предположениям об образовании в процессе окисления  $\text{NH}_3$  нестойких промежуточных соединений, которые в результате распада и перегруппировки дают оксид азота(II) и элементарный азот.

Скорость каталитического окисления аммиака очень высока. За десятитысячные доли секунды степень превращения аммиака в оксид азота достигает 97 – 98 % при атмосферном давлении и 95 – 96 % под давлением до 0,88 – 0,98 МПа. Однако выход оксида азота (II) может быть различным на одном и том же катализаторе в зависимости от выбранных технологических параметров: температуры, давления, линейной скорости газа, содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, напряженности катализатора, числа сеток и некоторых других факторов.

**Влияние температуры.** Температура оказывает наибольшее влияние на выход оксида азота (II). При повышении температуры выход  $\text{NO}$  возрастает, причем существует оптимальная температура (900 – 920 °С для чистой платины в качестве катализатора), при которой достигается максимальный выход оксида азота.

Большое значение имеет температура зажигания катализатора, которая зависит от состава катализатора и в меньшей степени от состава аммиачно-воздушной смеси. На платине реакция окисления аммиака начинается при 195 °С.

Особенностью окисления является то, что сначала происходит так называемое мягкое окисление аммиака до молекулярного азота. Заметное количество оксида азота (II) начинает появляться при

300 °С. С повышением температуры выход оксида азота растет, достигая максимального значения 96 % на чистой платине и 99 % на сплавах Pt-Pd-Rh. Проведение процесса при высоких температурах помимо увеличения выхода оксида азота (II) имеет и другие преимущества: растет скорость реакции окисления аммиака и уменьшается время контактирования. Так, при повышении температуры с 650 до 900 °С время контактирования сокращается с  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,1 \cdot 10^{-4}$  с. Но с повышением температуры увеличиваются потери дорогостоящей платины, т.е. ухудшаются экономические показатели процесса. Для экономичного проведения окисления аммиака рекомендуются следующие условия:

|                 |         |            |            |
|-----------------|---------|------------|------------|
| Давление, МПа   | 0,1     | 0,304–0,51 | 0,71–1,011 |
| Температура, °С | 780–800 | 850–870    | 880–920    |

Повышение температуры с 780 до 850 °С приводит к увеличению прямых потерь катализатора почти вдвое.

При выборе температуры конверсии необходимо также учитывать наличие примесей в аммиачно-воздушной смеси. Температура должна быть тем выше, чем больше примесей содержится в исходной газовой смеси.

**Влияние давления.** С ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота(II). Поэтому проектирование и сооружение установок с использованием повышенного давления на стадии конверсии аммиака сдерживались. Вместе с тем использование высокого давления при окислении аммиака позволяет повысить производительность агрегата, уменьшить размеры аппаратов. Этот факт в связи со стремлением к увеличению единичной мощности агрегатов приобретает все большее значение.

Время контактирования или время соприкосновения реагирующей смеси с поверхностью сеток – это величина, обратная объемной скорости потока аммиачно-воздушной смеси. На современных крупных агрегатах производства азотной кислоты процесс окисления аммиака осуществляется под давлением 0,41–0,73 МПа.

Основным условием получения высоких выходов NO под давлением выше атмосферного является повышение температуры и времени контактирования (увеличение числа стенок).

**Влияние концентрации аммиака.** Для окисления аммиака, как указывалось, применяют воздух. Поэтому концентрация  $\text{NH}_3$  в аммиачно-воздушной смеси определяется в том числе содержанием кисло-



рода в воздухе. Согласно уравнению реакции  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ , для полного окисления 1 моль аммиака необходимо 1,25 моль кислорода.

Однако при соотношении  $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25 : 1$  даже при атмосферном давлении выход оксида азота (II) не превышает 60–80 %. Кроме того, при содержании в смеси 14,4 %  $\text{NH}_3$  пришлось бы работать в области взрывоопасных концентраций. Нижний предел взрываемости аммиачно-воздушной смеси при атмосферном давлении составляет 13,8 %  $\text{NH}_3$ . С увеличением соотношения  $\text{O}_2 : \text{NH}_3$  до 1,7, что соответствует содержанию в смеси 11,5 % аммиака, выход  $\text{NO}$  возрастает. С дальнейшим ростом соотношения  $\text{O}_2 : \text{NH}_3$  при снижении концентрации аммиака выход оксида азота (II) меняется незначительно.

Таким образом, при использовании воздуха максимально возможной концентрацией аммиака в аммиачно-воздушной смеси, при которой достигается высокий выход  $\text{NO}$ , является 11,0–11,5 %, и соотношение  $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,7$  при температуре 870–920 °С. Для получения высокого выхода  $\text{NO}$  необходим примерно 30 % избыток кислорода сверх стехиометрического. Это связано с тем, что поверхность платинового катализатора должна быть постоянно покрыта кислородом (в отсутствие кислорода аммиак уже при 500 °С начинает разлагаться на азот и водород).

**Катализаторы.** Обладая высокой активностью и селективностью, платина имеет низкую температуру зажигания 195 °С, хорошую пластичность, тягучесть. Недостаток платины – ее быстрое разрушение при высоких температурах под воздействием больших скоростных потоков реагентов и катализаторных ядов. Это приводит к потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода  $\text{NO}$ , что и явилось причиной поисков каталитически активных сплавов платины с другими металлами.

Проведенные промышленные испытания показали стабильную работу катализаторов из платины с добавками палладия, а также из тройного сплава  $\text{Pt} - \text{Pd} - \text{Rh}$ .

Используемые для контактного окисления  $\text{NH}_3$  катализаторы изготавливают в виде сеток. Такая форма катализатора удобна в эксплуатации, связана с минимальными затратами металла, позволяет применять наиболее простой и удобный в эксплуатации тип контактного аппарата. В нашей стране применяются сетки из проволоки диаметром 0,09 мм, размер стороны ячейки 0,22 мм, число ячеек на 1 см длины – 32, на 1 см<sup>2</sup> – 1024.

Платинородиевые (ГИАП-1) и платинородиевопалладиевые катализаторы весьма чувствительны к ряду примесей, которые содержатся в аммиаке и воздухе. К таким примесям относятся гидриды фосфора и мышьяка, фтор и его соединения, дихлорэтан, минеральные масла, ацетилен, диоксид серы, сероводород и др. Наиболее сильными ядами катализатора являются соединения серы и фтора. Примеси заметно снижают селективность катализатора, способствуют увеличению потерь платины. Для поддержания стабильной степени конверсии аммиака необходима тщательная очистка аммиачно-воздушной смеси и от механических примесей, особенно от оксидов железа и пыли железного катализатора синтеза аммиака. Пыль и оксиды железа, попадая на катализаторные сетки, засоряют их, уменьшая поверхность соприкосновения газов с поверхностью катализатора, и снижают степень окисления аммиака.

Чистоту исходных веществ в производстве азотной кислоты обеспечивают двумя путями – дальним забором воздуха и усовершенствованием систем очистки воздуха и аммиака.

В процессе реакции окисления аммиака поверхность платиноидных сеток сильно разрыхляется, эластичные нити сеток становятся хрупкими, поверхность сетки увеличивается примерно в 30 раз. Сначала это ведет к повышению каталитической активности катализатора, а затем к разрушению сеток.

### **3.1.3. Производство азотной кислоты под повышенным давлением в агрегате АК-72**

В основу схемы АК-72 положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и окислением нитрозных газов до  $\text{HNO}_3$  (рис. 3.1). Первый агрегат АК-72 мощностью 380 тыс. т/год был пущен в 1976 г.

Воздух забирают из атмосферы через трубу 25 (рис. 3.1), очищают от пыли в фильтре 24, сжимают воздушным компрессором 23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак (парожидкостная смесь) через ресивер 1 поступает в испаритель 2, где испаряется при температуре 10–16 °С и давлении 0,6 МПа. После испарителя газообразный аммиак очищают от масла и механических примесей фильтром 3 и направляют в подогреватель аммиака 4, где он нагревается до 80–120 °С воздухом.

Очищенный воздух и аммиак поступают в смесительную ка-

меру 22 контактного аппарата 20. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь содержит 9,6–10,0 %  $\text{NH}_3$ . Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, аммиачно-воздушная смесь поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из трех платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Нитрозные газы при температуре 840–860 °С подаются в котел-утилизатор 19, расположенный под контактным аппаратом, где вследствие их охлаждения получают пар давлением до 40 МПа и температурой 440 °С. Котел питают химически очищенной водой, деаэрированной в колонне 17. Деаэрированная вода проходит теплообменник 16, где нагревается нитрозными газами до 150 °С, экономайзер 18 и затем поступает в барабан с сепарационным устройством котла-утилизатора 21.

Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере 18, отдают свою теплоту в подогревателе 15 и затем поступают в водяной холодильник 14 для дальнейшего охлаждения до 55 °С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40–45% азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель 13. Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходят одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитрит-нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты.

Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну 10, а нитрозные газы сжимаются в компрессоре 12 до 1,1–1,26 МПа, нагреваясь до 210–230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждаются в холодильнике 18 второй ступени до 60–65 °С и попадают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены змеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат ( $\text{H}_2\text{O}$ ) с температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58–60 % азотная кислота. Она подается в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным газом и подогретый до 480 °С направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор 6. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2.

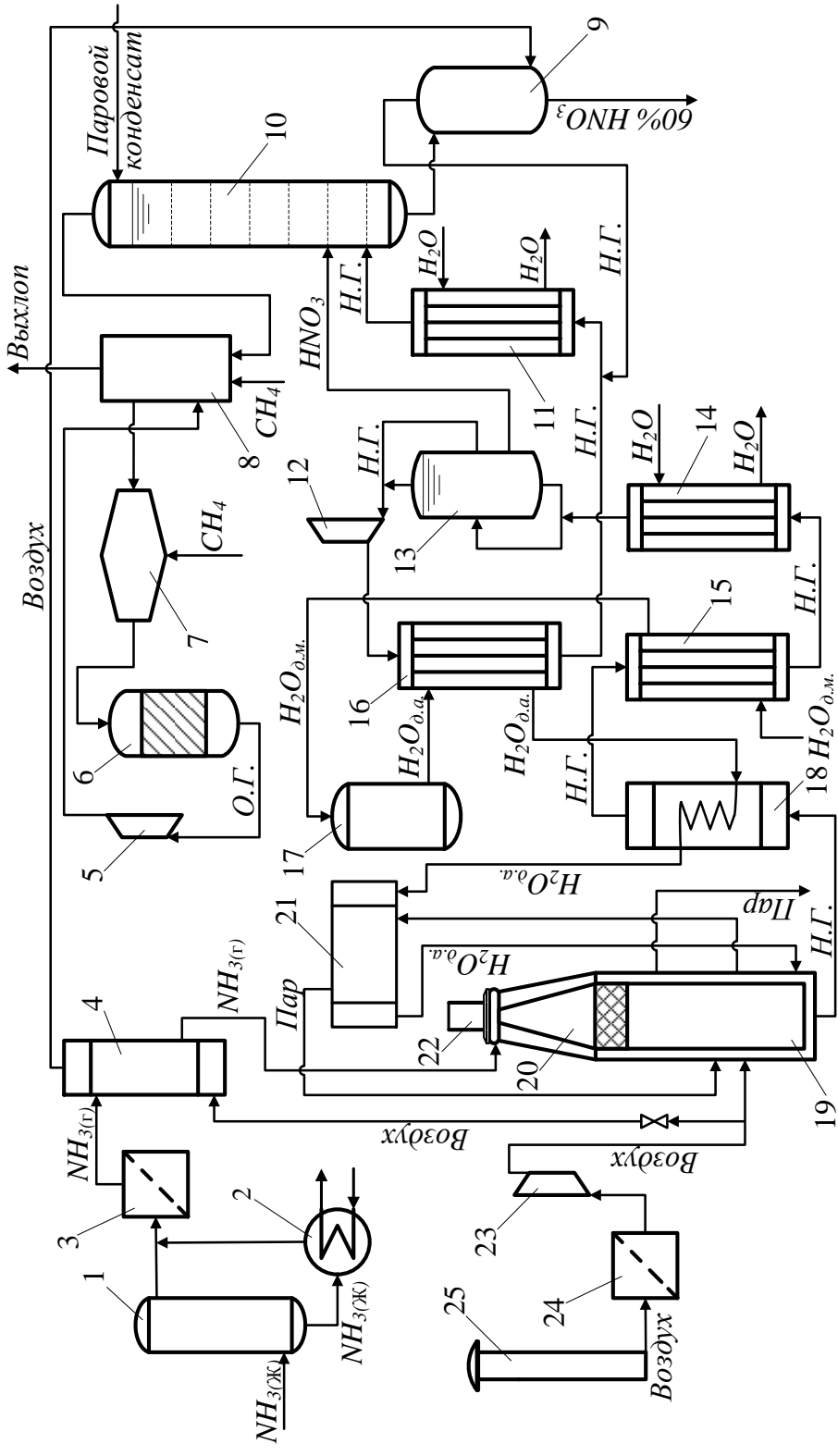


Рис. 3.1. Принципиальная схема производства азотной кислоты (АК-72): 1 – ресивер; 2 – испаритель; 3, 24 – фильтры; 4, 15 – подогреватели; 5 – recuperационная турбина; 6 – реактор каталитической очистки; 7 – смеситель; 8 – топливо устройство; 9 – продувочная колонна; 10 – абсорбционная колонна; 11 – водяные холодильники; 12, 23 – компрессоры; 13 – газовый промыватель; 16, 18 – холодильники нитрозных газов; 17 – деаэрационная колонна; 19 – котел-утилизатор; 20 – контактный аппарат, 21 – ба- рабан с сепарационным устройством; 22 – смешительная камера; 25 – труба для забора воздуха

После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008 % оксидов азота при температуре 750 °С, поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95–1,05 МПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

Таким образом, данный агрегат полностью автономен по энергии. Энергия рекуперирована в результате установки на одной оси с турбокомпрессором газовой турбины.

Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно. При перегонке и кипении разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4 %  $\text{HNO}_3$  (азеотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится. Концентрированная азотная кислота может быть получена с использованием водоотнимающих веществ.

В промышленности разбавленные водные растворы азотной кислоты перегоняют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Водоотнимающие вещества дают возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98 %  $\text{HNO}_3$ .

## **3.2. Производство серной кислоты**

### **3.2.1. Характеристика получаемого продукта**

Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота – тяжелая маслянистая жидкость без цвета и запаха с кислым «медным» вкусом. В технике серной кислотой называют ее смеси как с водой, так и с серным ангидридом  $\text{SO}_3$ . Если мольное соотношение  $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} < 1$ , то это водный раствор серной кислоты, если  $> 1$  – раствор  $\text{SO}_3$  в серной кислоте (олеум).

Серная кислота обладает очень сильными кислотными свойствами: при 18 °С  $\text{pK}_a(1) = -2,8$ ,  $\text{pK}_a(2) = 1,92$ . Серная кислота в концентрированном виде при нагревании является сильным окислителем: окисляет  $\text{HI}$  и частично  $\text{HBr}$  до свободных галогенов, уг-

лерод до  $\text{CO}_2$ , серу – до  $\text{SO}_2$ , окисляет многие металлы (медь, ртуть и др.). Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода с его выделением.

Серная кислота, отвечающая 100 % содержанию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имеет состав: 99,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,18 %  $\text{HSO}_4^-$ , 0,14 %  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , 0,09 %  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 0,04 %  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 0,05 %  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ . В водных растворах серная кислота практически полностью диссоциирует на  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$  и  $2\text{HSO}_4^-$ . Серная кислота смешивается с водой и  $\text{SO}_3$  в любых соотношениях. В водном растворе образует гидраты  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$  и 6,5. Растворы серного ангидрида  $\text{SO}_3$  в серной кислоте называются олеумом, они образуют два соединения  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ .

Физические свойства серной кислоты, такие как плотность, температура кристаллизации, температура кипения, зависят от ее состава.

Чистая 100 % серная кислота (моногидрат) застывает в кристаллическую массу при  $+10^\circ\text{C}$ . Реактивная серная кислота имеет обычно плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$  и содержит около 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затвердевает она лишь ниже  $-20^\circ\text{C}$ .

При нагревании серная кислота кипит, образуя азеотропную смесь (98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,7 %  $\text{H}_2\text{O}$  с температурой кипения  $336,5^\circ\text{C}$ ). При увеличении концентрации водных растворов серной кислоты общее давление пара над растворами понижается и при содержании 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  достигает минимума. С увеличением концентрации  $\text{SO}_3$  в олеуме общее давление пара над ним повышается. Состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз для кислоты азеотропной концентрации одинаков; у более разбавленных растворов кислоты в паровой фазе преобладают пары воды, в паровой фазе над олеумом высока равновесная концентрация  $\text{SO}_3$ .

Свойства серной кислоты необходимо учитывать, как при выборе технологического режима процесса, так и при проектировании отдельных аппаратов, трубопроводов и т.д. Учет диаграммы фазового равновесия паров и жидкости позволяет правильно выбрать условия проведения стадии абсорбции триоксида серы, обеспечивающие высокую степень абсорбции и предупреждающие побочные явления, такие, например, как образование сернокислотного тумана. При размещении цеха на открытой площадке необходимо предусмотреть теплоизоляцию трубопроводов, по которым цирку-

лируют растворы серной кислоты, имеющие достаточно высокие температуры кристаллизации. При перевозке и хранении, чтобы уменьшить возможность замерзания товарного продукта, концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температуру кристаллизации. Практически важно то обстоятельство, что очень крепкая (выше 75 %) серная кислота не действует на железо. Это позволяет хранить и перевозить ее в стальных цистернах. Напротив, разбавленная  $H_2SO_4$  легко растворяет железо с выделением водорода.

Серная кислота является одним из важнейших продуктов химической промышленности. По объему производства с серной кислотой можно сравнить лишь соду и связанный азот. Объясняется это тем, что она самая дешевая из всех кислот, а также ее свойствами. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот, в широком диапазоне температур (от  $-40\dots-20$  до  $260\dots336,5$  °С) находится в жидком состоянии.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны. Серную кислоту применяют не только в многочисленных химических, но и других отраслях народного хозяйства. Существенная ее часть используется как полупродукт в различных отраслях химической промышленности, прежде всего, для получения минеральных удобрений, а также солей, кислот (соляной, фосфорной, плавиковой и т.д.), взрывчатых и дымообразующих веществ. Серная кислота применяется при производстве химических волокон, красителей, синтетических моющих средств, пластических масс (реакции дегидратации и гидратации, алкилирования, сульфирования). Используется в нефтяной (очистка нефти), металлообрабатывающей (получение меди, цинка, кобальта, никеля, серебра), текстильной (отбелка тканей), кожевенной и др. отраслях промышленности; как электролит в свинцовых аккумуляторах; в пищевой промышленности – зарегистрирована в качестве пищевой добавки E513 (эмульгатор). На металлообрабатывающих заводах раствор серной кислоты применяют для удаления слоя оксида металла с поверхности металлических изделий, подвергающихся в процессе изготовления сильному нагреванию. Концентрированная серная кислота поглощает водяные пары, поэтому она применяется для сушки газов, а также жидкостей и твердых тел, например, в эксикаторах.

Серную кислоту выпускают нескольких сортов. Они отлича-

ются концентрацией и количеством примесей. Для производства медицинских препаратов, особо чистых реактивов, для заливки аккумуляторов требуется чистая кислота. При травлении металлов, в производстве суперфосфата можно воспользоваться кислотой, имеющей некоторые загрязнения, что экономически выгодно, поскольку такая кислота более дешевая. Наиболее распространенный сорт серной кислоты – купоросное масло. Купоросное масло – это 75 % или 92,5 % раствор серной кислоты (концентрация кислоты зависит от способа производства). Особо чистой можно назвать аккумуляторную кислоту, содержащую 92 % кислоты. При выпаривании такой кислоты сухой остаток (примеси) должен составлять не более 0,003 %. Вредное влияние на работу аккумуляторов оказывает примесь солей железа, при наличии которых аккумуляторы быстро разряжаются. Поэтому в аккумуляторной кислоте солей железа должно быть минимальное количество (считается, что не более 0,006 %). Сернокислотная промышленность выпускает также олеум, используемый при производстве некоторых органических препаратов, взрывчатых веществ. Сорты олеума различаются по концентрации серного ангидрида в серной кислоте. Для некоторых особых целей выпускают олеум, содержащий серного ангидрида до 60 %.

### **3.2.2. Сырье производства серной кислоты**

Исходным сырьем для получения серной кислоты могут быть элементная сера и серосодержащие соединения, из которых можно получить либо серу, либо диоксид серы. Традиционно основными источниками сырья являются сера и железный (серный) колчедан. Около половины серной кислоты получают из серы, треть – из колчедана. Значительное место в сырьевом балансе занимают отходящие газы цветной металлургии, содержащие диоксид серы. Отходящие газы – наиболее дешевое сырье, низки оптовые цены и на колчедан, наиболее же дорогостоящим сырьем является сера. Следовательно, для того чтобы производство серной кислоты из серы было экономически целесообразно, должна быть разработана схема, в которой стоимость ее переработки будет существенно ниже стоимости переработки колчедана или отходящих газов.

### **3.2.3. Технология производства серной кислоты**

Основные стадии получения серной кислоты:

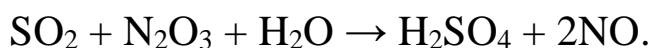
- 1) обжиг сырья с получением  $\text{SO}_2$ ;



- 2) окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  (конверсия);
- 3) абсорбция  $\text{SO}_3$ .

В промышленности применяют два основных метода получения серной кислоты, отличающихся способом окисления  $\text{SO}_2$ , – **контактный** с использованием твердых катализаторов (контактов) и **нитрозный** – с оксидами азота.

При проведении процесса по нитрозному (башенному) методу окисление диоксида серы осуществляется в жидкой фазе и конечным продуктом реакции является серная кислота:



Недостатком контактного способа производства серной кислоты является высокий расход серного колчедана на тонну моногидрата, а также большая по сравнению с нитрозным методом затрата средств на строительство контактного цеха. Однако контактный способ позволяет получать серную кислоту более концентрированную и олеум, в то время как по нитрозному способу обычно получают кислоту с концентрацией около 75 %, которая большей частью потребляется на месте производства для получения удобрений, солей серной кислоты и т.д. Кроме того, при контактном способе кислота получается более чистая, не содержащая соединений мышьяка, селена, железа и других примесей.

Контактным способом производится большое количество сортов серной кислоты, в том числе олеум, содержащий 20 % и 60 % свободного  $\text{SO}_3$ , купоросное масло (92,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), аккумуляторная кислота примерно такой же концентрации, как и купоросное масло, но более чистая.

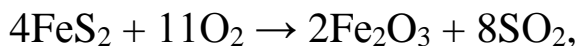
В настоящее время в промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, позволяющий получать кислоту более чистую и концентрированную, а также использовать аппараты с большей интенсивностью.

Рассмотрим процесс получения серной кислоты контактными методами из двух видов сырья: серного (железного) колчедана и серы.

По технологическому оформлению производство серной кислоты из железного колчедана является более сложным и помимо стадий химического превращения включает в себя стадию очистки обжигового газа перед подачей его в контактное отделение.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБЖИГОВОГО ГАЗА ИЗ КОЛЧЕДАНА

Суммарную реакцию обжига колчедана можно представить в виде:

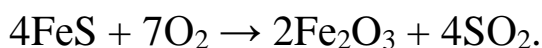
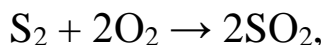


где  $\Delta H = -853,8$  кДж/моль  $\text{FeS}_2$  (или 7117 кДж/кг).

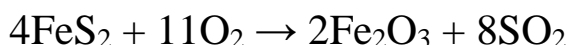
Фактически она протекает через несколько последовательно-параллельных стадий. Сначала происходит медленная эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа:



а затем начинаются сильно экзотермические реакции горения паров серы и окисления сульфида железа  $\text{FeS}$ :



Часть кислорода воздуха расходуется в реакции на окисление железа с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



и поэтому максимально возможная концентрация диоксида серы в обжиговом газе в этом случае ниже, чем при сжигании серы.

Колчедан, применяемый для обжига, предварительно обогащают флотацией.

Повышение содержания дисульфида железа в сырье, а также обогащение воздуха кислородом и применением избытка воздуха при обжиге до 30 % сверх стехиометрического количества увеличивает движущую силу процесса обжига. Флотационный колчедан помимо пирита  $\text{FeS}_2$  содержит ряд примесей (в частности, соединения мышьяка, селена, теллура, фтора), которые при обжиге переходят в состав обжигового газа в виде оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и фторсодержащих газообразных соединений  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ . Наличие этих соединений обуславливает необходимость последующей очистки газа.

В состав обжигового газа входит также небольшое количество триоксида серы  $\text{SO}_3$ , так как оксид железа при высоких температурах является катализатором окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .

Обжиг колчедана – типичный гетерогенный процесс в системе «газ – твердое», который можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. В соответствии с этой моделью про-

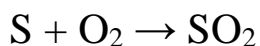
цесс включает ряд диффузионных стадий и саму химическую реакцию, также многостадийную. Для увеличения скорости процесса стремятся прежде всего уменьшить сопротивление диффузионных стадий, т.е. не проводить обжиг колчедана в диффузионной области. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и интенсивной турбулизацией потока. Наиболее удобным аппаратом для этой цели является печь с псевдоожиженным слоем колчедана (печь «кипящего слоя» – КС).

Температура процесса обжига колчедана должна быть достаточно большой для обеспечения высокой скорости реакции. При низких температурах (ниже 500 °С) не может протекать эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа. Однако проведение обжига при очень высоких температурах может вызвать нежелательный физический процесс спекания частиц горящего материала, приводящий к увеличению их размеров. Следствием этого является увеличение времени полного превращения твердых частиц и понижение производительности печи. Температура спекания колеблется в зависимости от состава (сорта) колчедана в пределах от 800 до 900 °С. Проведение процесса в адиабатическом режиме привело бы к разогреву до более высоких температур. Поэтому часть теплоты обжига приходится отводить внутри печи. Удобнее всего это сделать в печах КС, так как в псевдоожиженном слое твердого материала достаточно велик коэффициент теплоотдачи от колчедана к поверхности охлаждающих элементов [ $\sim 1000 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$ ] и в «кипящий» слой можно ввести змеевики охлаждения. К тому же печи кипящего слоя отличаются высокой интенсивностью [до  $10000 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ], обеспечивают более полное выгорание дисульфида железа (содержание серы в огарке не превышает 0,005 мас. долей) и контроль температуры, облегчают процесс утилизации теплоты реакции обжига. Отсутствие тормозящего влияния массо- и теплообмена позволяет проводить обжиг колчедана в таких печах с высокой скоростью. В настоящее время печи КС полностью вытеснили печи других типов (механические, пылевидного обжига) в производстве серной кислоты из колчедана. К недостаткам печей КС следует отнести повышенное содержание пыли в газе обжига, что затрудняет его очистку.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБЖИГОВОГО ГАЗА ИЗ СЕРЫ

При сжигании серы протекает необратимая экзотермическая

реакция:



с выделением очень большого количества теплоты: 362,4 кДж/моль или в пересчете на единицу массы:  $362,4 / 32 = 11,325$  кДж/т = 11325 кДж/кг серы.

Расплавленная жидкая сера, подаваемая на сжигание, испаряется (кипит) при температуре 444,6 °С; теплота испарения составляет 288 кДж/кг. Теплоты реакции горения серы вполне достаточно для испарения исходного сырья, поэтому взаимодействие серы и кислорода происходит в газовой фазе (гомогенная реакция).

Сжигание серы в промышленности проводят следующим образом: серу предварительно расплавляют (для этого можно использовать водяной пар, полученный при утилизации теплоты основной реакции горения серы). Так как температура плавления серы сравнительно низка, то путем отстаивания и последующей фильтрации от серы легко отделить механические примеси, не перешедшие в жидкую фазу, и получить исходное сырье достаточной чистоты. Для сжигания расплавленной серы используют два типа печей – форсуночные и циклонные. В них необходимо предусмотреть распыление жидкой серы для ее быстрого испарения и обеспечения надежного контакта с воздухом во всех частях аппарата.

Концентрация диоксида серы в обжиговом газе зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух берут в стехиометрическом количестве, т.е. на каждый моль серы 1 моль кислорода, то при полном сгорании серы концентрация будет равна объемной доле кислорода в воздухе  $C_{\text{SO}_2\text{max}} = 21$  %. Однако обычно воздух берут в избытке, так как в противном случае в печи будет слишком высокая температура.

При адиабатическом сжигании серы температура обжига для реакционной смеси стехиометрического состава составит ~ 1500 °С. В практических условиях возможности повышения температуры в печи ограничены тем, что выше 1300 °С быстро разрушается футеровка печи и газоходов. Обычно при сжигании серы получают обжиговой газ, содержащий 13–14 % SO<sub>2</sub>.

### ПОДГОТОВКА ОБЖИГОВОГО ГАЗА К КОНТАКТНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

Подготовка обжигового газа к контактному окислению заключается в удалении из него примесей, присутствие которых может

вызвать затруднения при проведении последующих стадий, и в нагреве (или охлаждении) его до температуры, при которой начинается контактное окисление.

Обжиговой газ, полученный сжиганием колчедана в печах КС, содержит большое количество огарковой пыли, соединения мышьяка, селена, теллура и фтора. Очистка обжигового газа начинается в печном отделении, где в циклонах и сухих электрофильтрах осаждают огарковую пыль. Содержание пыли в газе после этих аппаратов сухой очистки не должно превышать  $50 \text{ мг/м}^3$ . Затем газ направляют на стадию мокрой очистки (в промывное отделение), где из обжигового газа удаляют остатки пыли, каталитические яды (соединения мышьяка и фтора), а также соединения селена. Наличие в газе пыли, даже в небольших количествах, оставшихся после сухой очистки, может привести к повышению гидравлического сопротивления аппаратов и отравлению катализатора соединениями As, адсорбированными на огарковой пыли. Отравление катализатора произойдет в том случае, если в газовой фазе останутся оксиды мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  или соединения фтора ( $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$ ). Диоксид селена  $\text{SeO}_2$  не является ядом для катализатора контактного окисления, однако он представляет собой ценное исходное сырье для промышленности полупроводников.

Мокрая очистка обжигового газа заключается в промывке его разбавленной серной кислотой. При этом происходит ряд физических процессов: конденсация, абсорбция и т.д. Основные примеси обжигового газа ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  и др.), находящиеся в газо- и парообразном состоянии, выделяются при промывке серной кислотой, имеющей более низкую температуру, чем очищенный газ. Примеси частично растворяются в серной кислоте, но большая их часть переходит в состав сернокислотного тумана. Появление тумана объясняют тем, что кроме  $\text{SO}_2$  обжиговой газ содержит небольшое количество триоксида серы и паров воды, которые при охлаждении газа взаимодействуют с образованием паров серной кислоты. В первой промывной башне газ очень быстро охлаждается, при этом пары серной кислоты конденсируются в объеме в виде тумана – мелких взвешенных в газе капель. Суммарная поверхность капель тумана серной кислоты весьма велика, поэтому в них растворяется большое количество  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{SeO}_2$  и других примесей, выделяющихся из газа вместе с туманом в промывных башнях и электрофильтрах. Тщательная очистка газов от тумана необходима для вы-

деления не только примесей, отравляющих контактную массу, но и содержащейся в каплях серной кислоты, иначе при прохождении газа через аппаратуру и трубопроводы будет происходить коррозия. Наибольшее разрушительное действие производит туманообразная серная кислота в контактном отделении. Продукты коррозии, образующиеся при взаимодействии серной кислоты с металлом труб контактных аппаратов, подогревателей и теплообменников, увеличивают сопротивление аппаратуры, уменьшают коэффициенты теплоотдачи и вызывают отложение твердых корок на первых слоях контактной массы. Для того чтобы мокрая очистка прошла эффективно, ее осуществляют в нескольких аппаратах. Первая промывная башня – полая, так как в насадочной или тарельчатой колонне будет происходить забивание контактных элементов осаждающейся пылью. Во второй (насадочной) промывной башне происходит укрупнение и частичное осаждение капель тумана. Окончательно туман улавливают в мокрых электрофильтрах. Для улучшения условий выделения тумана в мокрых электрофильтрах снижают температуру газа и концентрацию орошающей кислоты во второй промывной башне, а после первого электрофильтра пропускают газ через увлажнительную башню, орошаемую очень слабой (5 %) серной кислотой. При этом повышается относительная влажность газа, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению их размера. Во второй промывной и увлажнительной башнях газ практически полностью насыщается парами воды. Присутствие паров воды в газе приводит к конденсации кислоты в теплообменниках контактного отделения и образованию тумана в абсорбционном отделении. При этом возможны большие потери серной кислоты с отходящими газами, так как туман очень плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре. Этим объясняется необходимость тщательной осушки обжигового газа в очистном отделении. Осушку газа производят в насадочных башнях, где пары воды абсорбируются концентрированной серной кислотой. Содержание влаги в газе, выходящим из сушильных башен, не должно превышать  $0,08 \text{ г/м}^3$  (0,01 %).

Подготовка к контактному окислению газа, полученного при сжигании серы, значительно проще. Сера практически не содержит примесей, которые при ее сжигании могли бы стать каталитическими ядами. Поэтому очистка газа заключается лишь в его осушке. Так как осушка концентрированной серной кислотой происхо-

дит при низких температурах, целесообразно подвергать осушке не обжиговый газ, который пришлось бы специально охлаждать, а холодный воздух, подаваемый на сжигание серы. Обжиговый газ в этом случае будет содержать лишь минимальное (допустимое) количество паров воды и для проведения контактного окисления его нужно лишь охладить в котлах-утилизаторах до температуры зажигания катализатора.

В связи с отсутствием громоздкой очистной аппаратуры схемы производства серной кислоты из серы называют «короткими».

### КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ

Реакция окисления диоксида серы:



Тепловой эффект реакции зависит от температуры и равен 96,05 кДж при 25 °С и около 93 кДж при температуре контактирования.

Реакция характеризуется очень высоким значением энергии активации и поэтому практическое ее осуществление возможно лишь в присутствии катализатора.

В промышленности основным катализатором окисления  $\text{SO}_2$  является катализатор на основе оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ванадиевая контактная масса). Каталитическую активность в этой реакции проявляют и другие соединения, прежде всего платина. Однако платиновые катализаторы чрезвычайно чувствительны даже к следам мышьяка, селена, хлора и других примесей и поэтому постепенно были вытеснены ванадиевым катализатором.

Каталитическую активность проявляет также оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , однако лишь в области высоких температур. Каталитической активностью  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , входящего в состав огарка, можно объяснить наличие в обжиговом газе, выходящем из печей КС, небольших количеств триоксида серы.

В промышленности применяют в основном ванадиевые контактные массы БАВ, СВД, СВС, ИК (названные так по начальным буквам элементов, входящих в их состав), в которых содержится ~8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесенного на пористый носитель.

Поскольку реакция обратимая экзотермическая, очевидно, что чем выше температура процесса, тем скорее достигается равновесие, но тем меньше степень превращения. От скорости окисления зависит количество оксида серы (IV), окисляющееся в единицу

времени, и, следовательно, объем контактной массы, размеры реактора и другие характеристики процесса. Организация этой стадии производства должна обеспечить возможно более высокую скорость окисления при максимальной степени контактирования, достижимой в данных условиях.

Скорость реакции окисления диоксида серы зависит от степени приближения к равновесию и как функция температуры проходит через максимум (с ростом температуры растет константа скорости прямой реакции и уменьшаются константа равновесия и равновесная степень превращения). Скорость реакции повышается с ростом концентрации кислорода, поэтому процесс в промышленности проводят при его избытке.

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. Степень окисления  $SO_2$  возрастает с увеличением времени контактирования, приближаясь к равновесию по затухающей кривой.

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 соотношение  $SO_2 : O_2$ . Это отношение зависит от вида обжигаемого сырья и избытка воздуха. На этой зависимости основана операция корректирования состава печного газа, то есть разбавление его воздухом для снижения содержания оксида серы (IV). Разбавление воздухом печного газа необходимо также для того, чтобы снизить в ходе протекания окислительной реакции тепловыделение.

Так как реакция окисления  $SO_2$  относится к типу обратимых экзотермических, температурный режим ее проведения должен приближаться к линии оптимальных температур. Поэтому для достижения наилучших результатов процесс контактирования следует начинать при высокой температуре, обеспечивающей большую скорость процесса, а затем для достижения высокой степени превращения снижать температуру, выдерживая температурный режим по ЛОТ.

На выбор температурного режима дополнительно накладыва-



ются два ограничения, связанные со свойствами катализатора. Нижним температурным пределом является температура зажигания ванадиевых катализаторов, составляющая в зависимости от конкретного вида катализатора и состава газа 400–440 °С. Верхний температурный предел составляет 600–650 °С и определяется тем, что выше этих температур происходит перестройка структуры катализатора и он теряет свою активность. В диапазоне 400–600 °С процесс стремятся провести так, чтобы по мере увеличения степени превращения температура уменьшалась.

Задача поддержания оптимального температурного режима проведения реакции окисления  $\text{SO}_2$  может быть решена несколькими методами. Один из наиболее рациональных методов решения этой задачи, повсеместно применяемый в сернокислотной промышленности, – метод двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА). Его сущность состоит в том, что газ, содержащий 9–10 об.%  $\text{SO}_2$ , нагревается в выносных теплообменниках до 420 °С благодаря теплу газа, поступающего с первой стадии конверсии, и поступает в контактный аппарат на первую стадию конверсии, которая протекает на трех слоях катализатора. Затем реакционную смесь, в которой степень превращения  $\text{SO}_2$  составляет 90–95 %, а содержание  $\text{SO}_3$  8,5–9,5 об.%, охлаждают в теплообменниках до 200 °С и подают на первую стадию абсорбции для выделения  $\text{SO}_3$  в абсорберы, орошаемые олеумом и 98 % серной кислотой. В оставшемся реакционном газе соотношение  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$  существенно повышается, что приводит к смещению равновесия реакции вправо. Вновь нагретую (благодаря теплу газов, идущих со второй стадии катализа) до 420 °С реакционную смесь с содержанием  $\text{SO}_2$  ~0,5 об.% снова подают в контактный аппарат, где на одном – двух слоях катализатора достигается 95 % степень превращения оставшегося  $\text{SO}_2$ . Суммарная степень превращения  $\text{SO}_2$  составляет в таком процессе 99,5–99,8 %.

В табл. 3.1 представлен температурный режим работы четырехслойного контактного аппарата с промежуточным теплообменом.

Таким образом, противоречие между кинетикой и термодинамикой процесса окисления оксида серы (IV) достаточно успешно снимается конструкцией и температурным режимом работы контактного аппарата. Это достигается разбивкой процесса на стадии, каждая из которых отвечает оптимальным условиям процесса кон-

тактирования. Повышение степени превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>, помимо увеличения производительности по серной кислоте позволяет решить и экологические проблемы – снизить выбросы в окружающую среду вредного компонента SO<sub>2</sub>.

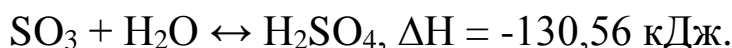
Таблица 3.1

Температурный режим контактного узла

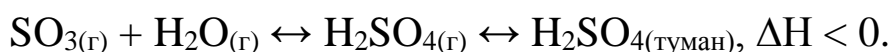
| Параметр процесса                             | Слои    |         |         |         |
|---|---------|---------|---------|---------|
|   | I       | II      | III     | IV      |
| Температурный режим в контактном аппарате, °С | 440-600 | 460-500 | 440-450 | 420-425 |
| Температурный режим в теплообменнике, °С      | 600-460 | 500-440 | 450-420 | 420     |
| X <sub>p</sub>                                | 0,70    | 0,90    | 0,96    | 0,98    |

### АБСОРБЦИЯ ТРИОКСИДА СЕРЫ

Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным способом является абсорбция триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту:

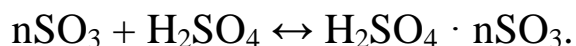


При выборе абсорбента и условий проведения стадии абсорбции необходимо обеспечить почти 100 % извлечение SO<sub>3</sub> из газовой фазы. Для полного извлечения SO<sub>3</sub> необходимо, чтобы равновесное парциальное давление SO<sub>3</sub> над растворителем было ничтожно малым, так как при этом будет велика движущая сила процесса абсорбции. Однако в качестве абсорбента нельзя использовать и такие растворы, над поверхностью которых велико равновесное парциальное давление паров воды. В этом случае еще нерастворенные молекулы SO<sub>3</sub> будут реагировать с молекулами воды в газовой фазе с образованием паров серной кислоты и быстро конденсироваться в объеме с образованием мельчайших капель серной кислоты, т.е. с образованием сернокислотного тумана:



Туман плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре и в основном уносится с отходящими газами в атмосферу, при этом загрязняется окружающая среда и возрастают потери серной

кислоты. Поэтому оптимальным абсорбентом является 98,3 % серная кислота, соответствующая азеотропному составу. Действительно, над этой кислотой практически нет ни паров воды, ни паров SO<sub>3</sub>. Протекающий при этом процесс можно условно описать уравнением реакции:



Использование в качестве поглотителя менее концентрированной серной кислоты может привести к образованию сернокислотного тумана, а над 100 % серной кислотой или олеумом в паровой фазе довольно велико равновесное парциальное давление SO<sub>3</sub>, поэтому он будет абсорбироваться не полностью. Однако, если в качестве одного из продуктов процесса необходимо получить олеум, можно совместить абсорбцию олеумом (1-й абсорбер) и абсорбцию 98,3 % кислотой (2-й абсорбер).

При высоких температурах над 98,3 % кислотой может быть значительным парциальное давление паров самой кислоты, что также будет снижать степень абсорбции SO<sub>3</sub>. Ниже 100 °С равновесное давление паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> очень мало и может быть достигнута практически 100 % степень абсорбции. Поэтому для обеспечения высокой степени поглощения следует поддерживать в абсорбере концентрацию серной кислоты, близкую к 98,3 %, а температуру ниже 100 °С. Однако в процессе абсорбции SO<sub>3</sub> происходит закрепление кислоты (повышение ее концентрации) и в силу экзотермичности реакции увеличивается температура. Для уменьшения тормозящего влияния этих явлений абсорбцию ведут так, чтобы концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при однократном прохождении абсорбера повышалась только на 1–1,5 %, закрепившуюся серную кислоту разбавляют в сборнике до концентрации 98,3 %, охлаждают в наружном холодильнике и вновь подают на абсорбцию, обеспечивая высокую кратность циркуляции.

#### **3.2.4. Технологические схемы производства серной кислоты**

Большие масштабы производства серной кислоты ставят проблему его совершенствования. Здесь можно выделить следующие основные направления:

1. Расширение сырьевой базы за счет использования отходящих серосодержащих газов котельных теплоэлектростанций и различных производств.



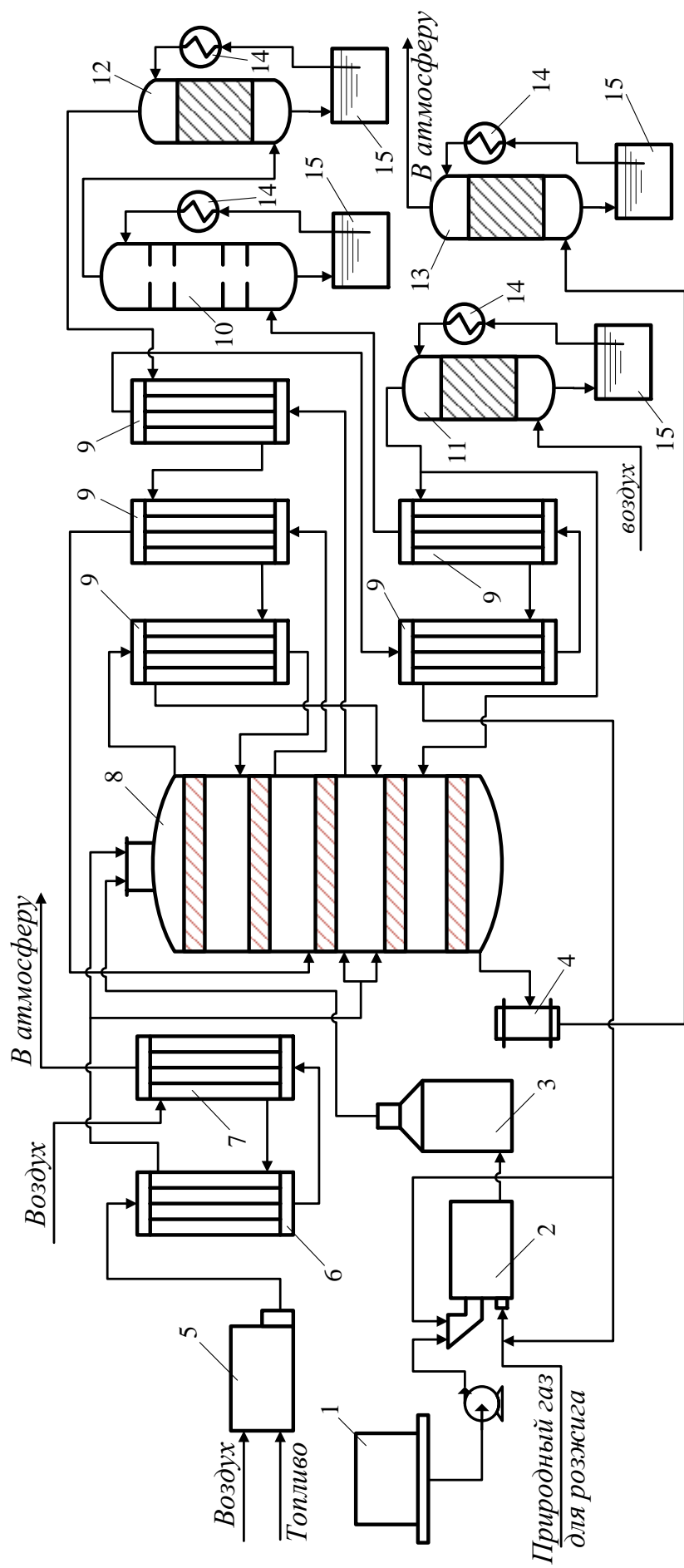


Рис. 3.3. Схема производства серной кислоты из серы:

1 – плавитель серы; 2 – серная печь; 3 – котел-утилизатор; 4 – экономайзер; 5 – пусковая топка;

6, 7 – теплообменники пусковой топки; 8 – контактный аппарат; 9 – теплообменники;

10 – олеумный абсорбер; 11 – сушильная башня; 12 и 13 – первый и второй моногидратные абсорберы соответственно; 14 – холодильники; 15 – сборники кислоты

2. Повышение единичной мощности установок. Увеличение мощности в два-три раза снижает себестоимость продукции на 25–30 %.

3. Интенсификация процесса обжига сырья путем использования кислорода или воздуха, обогащенного кислородом. Это уменьшает объем газа, проходящего через аппаратуру, и повышает ее производительность.

4. Применение новых катализаторов с повышенной активностью и низкой температурой зажигания.

5. Использование тепловых эффектов химических реакций на всех стадиях производства, в том числе для выработки энергетического пара.

### **3.3. Электрохимическое производство хлора и щелочи**

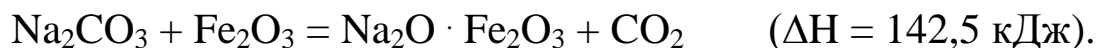
Щелочи широко применяются в производстве искусственных волокон, целлюлозы, бумаги, в промышленности органического синтеза, нефтепереработке, текстильной промышленности, мыловарении и т.д.

Гидроксид натрия (едкий натр) можно получать электрохимически (электролизом раствора NaCl) и химическими методами из кальцинированной соды.

#### **3.3.1. Химические способы получения щелочи**

Существуют два химических способа получения едкого натра – ферритный и известковый.

**Ферритный способ** заключается в спекании кальцинированной соды с окисью железа с последующим выщелачиванием полученного спека водой. При спекании соды с окисью железа идет эндотермическая реакция образования феррита натрия:

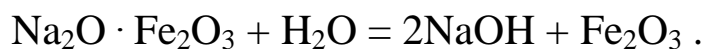


Скорость образования феррита натрия увеличивается с повышением температуры и поверхности соприкосновения реагентов, т.е. степени измельчения руды (сода при температуре выше 853 °С расплавляется).

Практически ведут спекание при 1100–1200 °С во вращающихся барабанных (ферритных) печах, обогреваемых сжиганием жидкого или газообразного топлива внутри печи. При составлении шихты более дешевая окись железа дозируется с избытком, в 1,8–2 раза превышающим теоретическое количество, с целью более пол-

ного использования (каустификации) соды.

Полученный в ферритной печи спек выщелачивают слабыми обратными растворами с образованием раствора едкого натра, содержащего около 400 г/л NaOH:

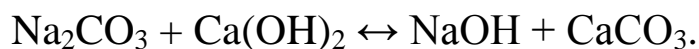


Выщелачивание ведут при 70–80 °С в батарее диффузоров противоточным методом. Регенерированную окись железа используют вместе со свежей для приготовления шихты.

Полученные растворы едкого натра обычно упаривают в многокорпусной вакуум-выпарной установке до концентрации около 700 г/л NaOH и затем обезвоживают (плавят) в чугунных резервуарах, обогреваемых топочными газами. При плавке одновременно идет очистка едкого натра от примесей, оседающих на дно плавильных резервуаров. Осветленный плав едкого натра разливают в железные барабаны, в которых он застывает и затем транспортируется потребителям.

Недостатки ферритного способа – большие расходные коэффициенты по топливу, унос из ферритных печей соды, тяжелые условия труда – можно преодолеть путем совершенствования технологии и аппаратуры, например, переводом ферритных печей на природный газ, оснащением их рекуператорами тепла феррита натрия, устройствами дистанционного управления и контроля и другими мероприятиями.

**Известковый способ** производства едкого натра заключается в обработке содовых растворов известковым молоком, при котором происходит каустификация, т.е. превращение соды в едкий натр:



Условия равновесия этой реакции зависят от соотношения растворимостей наименее растворимых гидроокиси и карбоната кальция или от соотношения концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе.

Степень каустификации растет с уменьшением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходном содовом растворе. Однако при применении разбавленного содового раствора требуется чрезмерно большой расход пара на выпарку полученного слабого раствора едкого натра. На практике применяют содовые растворы, содержащие около 12 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при этом степень каустификации составляет

около 90 %, конечный щелок содержит 100–120 г/л NaOH. Каустификацию ведут при 80 °С в реакторах с мешалками (каустицерах), обогреваемых острым или глухим паром. Шлам углекислого кальция для возможно более полного извлечения едкого натра подвергают многоступенчатой противоточной промывке водой и слабыми оборотными растворами в батарее промывателей-декантеров с мешалками.

Основным коренным недостатком известкового способа производства едкого натра по сравнению с ферритным является низкая концентрация NaOH в конечных щелоках, на выпарку которых расходуется большое количество пара. Другой недостаток – наличие неиспользуемого отхода производства – известкового шлама. Этот недостаток можно устранить обжигом шлама и возвратом извести на каустификацию.

### **3.3.2. Электрохимические способы получения щелочи**

Электрохимические способы производства едкого натра основаны на проведении химических процессов под действием постоянного электрического тока. Электрохимические методы производства имеют преимущества перед химическими: упрощается технологический процесс, более полно используется сырье и энергия, одновременно может производиться несколько ценных продуктов, продукты получают высокой степени чистоты, недостижимой при химических способах производства. К недостаткам электрохимических производств относится высокий расход энергии, в себестоимости продуктов расходы на электроэнергию составляют значительную долю.

Технический электролиз водных растворов может осуществляться без выделения металлов или с их выделением на катоде. Среди электрохимических процессов разложения водных растворов без выделения металлов наибольшее распространение получил электролиз водных растворов хлорида натрия.

#### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Электролиз – это комплекс химических превращений в электрохимической системе, возникающих при пропускании через нее электрического тока от внешнего источника.

Для осуществления процесса к электролизеру необходимо приложить извне минимальную разность потенциалов, равную напряжению  $U_9$ :



$$U_{\Sigma} = \varphi_a - \varphi_k + \sum U = U' + \sum U, \quad (3.1)$$

где  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  – потенциалы анода и катода при рабочей плотности тока;  $\sum U$  – падение напряжения на преодоление электрического сопротивления электролита, электродов, контактов.

Электродные потенциалы представляют собой индивидуальные характеристики электрохимических реакций и зависят от условий их протекания. Разность потенциалов  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  поляризованных электродов называется напряжением разложения электролита  $U'$ .

Величины  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$ , в свою очередь, равны:

$$\varphi_a = \varphi_{p,a} + \eta_a \quad \text{и} \quad \varphi_k = \varphi_{p,k} + \eta_k, \quad (3.2)$$

где  $\varphi_{p,a}$  и  $\varphi_{p,k}$  – равновесные потенциалы анода и катода;  $\eta_a$  и  $\eta_k$  – перенапряжения анодной и катодной реакций.

Тогда

$$U' = \varphi_a - \varphi_k = (\varphi_{p,a} - \varphi_{p,k}) + (\eta_a - \eta_k) = U_o + \eta_a - \eta_k, \quad (3.3)$$

где  $U_o$  – обратимый потенциал разложения электролита.

Таким образом, разность между действительными потенциалами выделения ионов ( $\varphi$ ) при электролизе и значением обратимого потенциала для состояния равновесия ( $\varphi_p$ ) называется перенапряжением на данном электроде:

$$\eta = \varphi - \varphi_p. \quad (3.4)$$

Обычно в случае разряда ионов металлов перенапряжение невелико, при выделении на электроде газообразных веществ оно более значительно. Перенапряжение газов зависит от плотности тока, материала электрода, характера его поверхности, температуры электролита, времени электролиза. Перенапряжение уменьшают понижением плотности тока, увеличением поверхности электродов, повышением температуры электролита. Снижение напряжения на ванне за счет уменьшения плотности тока приводит одновременно к уменьшению производительности электролитической ванны, что становится экономически невыгодным. Поэтому для каждого типа ванн устанавливается оптимальная плотность тока.

Теоретический потенциал разряда ионов рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{p,k} = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (3.5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж/(моль·град);  $T$  – температура, К;  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;  $F$  – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль-эquiv;  $a$  – активность иона в растворе;  $\varphi^o$  – стандартный электродный потенциал, В.

Стандартные электродные потенциалы ионов соответственно равны:

|  |                 |
|--|-----------------|
| Электродная реакция  | $\varphi^o$ , В |
| $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$                          | -2,714          |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | -0,828          |
| $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$                      | +1,359          |
| $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,401          |

Как уже указывалось, в практических условиях электролиза при оценке напряжения разложения на ванне необходимо также учитывать дополнительное напряжение ( $\Sigma U$ ), необходимое на преодоление сопротивления электролитов, электродов, контактов и т.д. Для понижения напряжения принимается ряд мер: увеличивается электропроводность электролита за счет повышения его температуры и концентрации, добавления к нему соли, свободного основания или кислоты; сближения насколько возможно электродов; уменьшения плотности тока.

В процессе электролиза, при наличии в электролите одновременно нескольких одинаково заряженных ионов, в первую очередь на электродах будут разряжаться те ионы, которые требуют минимальной затраты энергии.

При прохождении постоянного электрического тока через водный раствор хлорида натрия на аноде теоретически возможно выделение хлора и кислорода:



В нейтральном растворе при 25 °С равновесный потенциал разряда ионов  $\text{OH}^-$  равен:

$$\varphi_{\text{OH}^-} = 0,4 - 0,059 \lg(0,8 \cdot 10^{-7}) = 0,82 \text{ В}, \quad (3.8)$$

а обратимый потенциал разряда ионов хлора в насыщенном растворе хлористого натрия (концентрация 5,5 М, коэффициент активности 0,6) при той же температуре составляет:

$$\varphi_{\text{Cl}^-} = 1,36 - 0,059 \lg(5,5 \cdot 0,6) = 1,34 \text{ В}. \quad (3.9)$$

Следовательно, при отсутствии перенапряжения на аноде должен наблюдаться разряд ионов гидроксила. Однако на графитовом аноде перенапряжение кислорода намного выше перенапряжения хлора, поэтому будет происходить в основном разряд ионов хлора.

На стальном катоде в щелочном растворе первичным электродным процессом является восстановление водорода из молекул воды:



Выделение водорода при потенциале, близком к равновесному, протекает только на платинированной платине. На других электродных материалах выделение водорода связано с перенапряжением. На металлах с высоким перенапряжением водорода (свинец, цинк, ртуть) выделение водорода из щелочных растворов протекает при потенциале катода  $-1,70 \dots -1,85 \text{ В}$ . К материалам, обладающим сравнительно низким перенапряжением водорода, относятся: железо, кобальт, никель. В хлорной промышленности в качестве катода используют сталь марки Ст.3.

Разряд ионов натрия на стальном катоде практически невозможен, т.к. стандартный потенциал реакции



имеет очень высокое отрицательное значение и равен  $-2,714 \text{ В}$ .

Суммарно процесс электролиза выражается уравнением:



При электролизе, наряду с основными окислительными реакциями могут протекать и побочные, одна из которых – выделение на аноде некоторого количества кислорода по реакции (3.7).

Помимо этого, хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите и гидролизуеться по реакции:



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



Ионы  $\text{ClO}^-$  на аноде легко окисляются до  $\text{ClO}_3^-$ :



Возможно также образование оксида и диоксида углерода за счет некоторого разрушения графитового анода кислородом, выделяющимся на нем:



Протекание побочных реакций приводит к снижению выхода по току, коэффициента использования энергии и загрязнению образовавшейся щелочи. Чтобы уменьшить возможность протекания побочных реакций используют следующие приемы: создают условия, препятствующие смешению катодных и анодных продуктов, для чего катодное и анодное пространства разделяют диафрагмой; осуществляют фильтрацию электролита через диафрагму в направлении, противоположном движению гидроксил-ионов к аноду (такие диафрагмы называются фильтрующими); повышают температуру электролиза и концентрацию  $\text{NaCl}$  в электролите, благодаря чему уменьшается растворимость хлора; снижают концентрацию  $\text{NaOH}$  в католите.

Электролиз растворов хлорида натрия в ваннах с ртутным катодом и графитовым анодом (рис. 3.4) позволяет получить более концентрированные продукты, чем в ваннах с диафрагмой. Кроме того, поскольку в данном методе к исходному раствору предъявляются более жесткие требования по содержанию примесей, а щелочь получается не в электролизере, а в разлагателе, полученные продукты отличаются более высокой степенью чистоты. Недостатком электролизеров с ртутным катодом является использование токсичной ртути, а также большие затраты энергии.

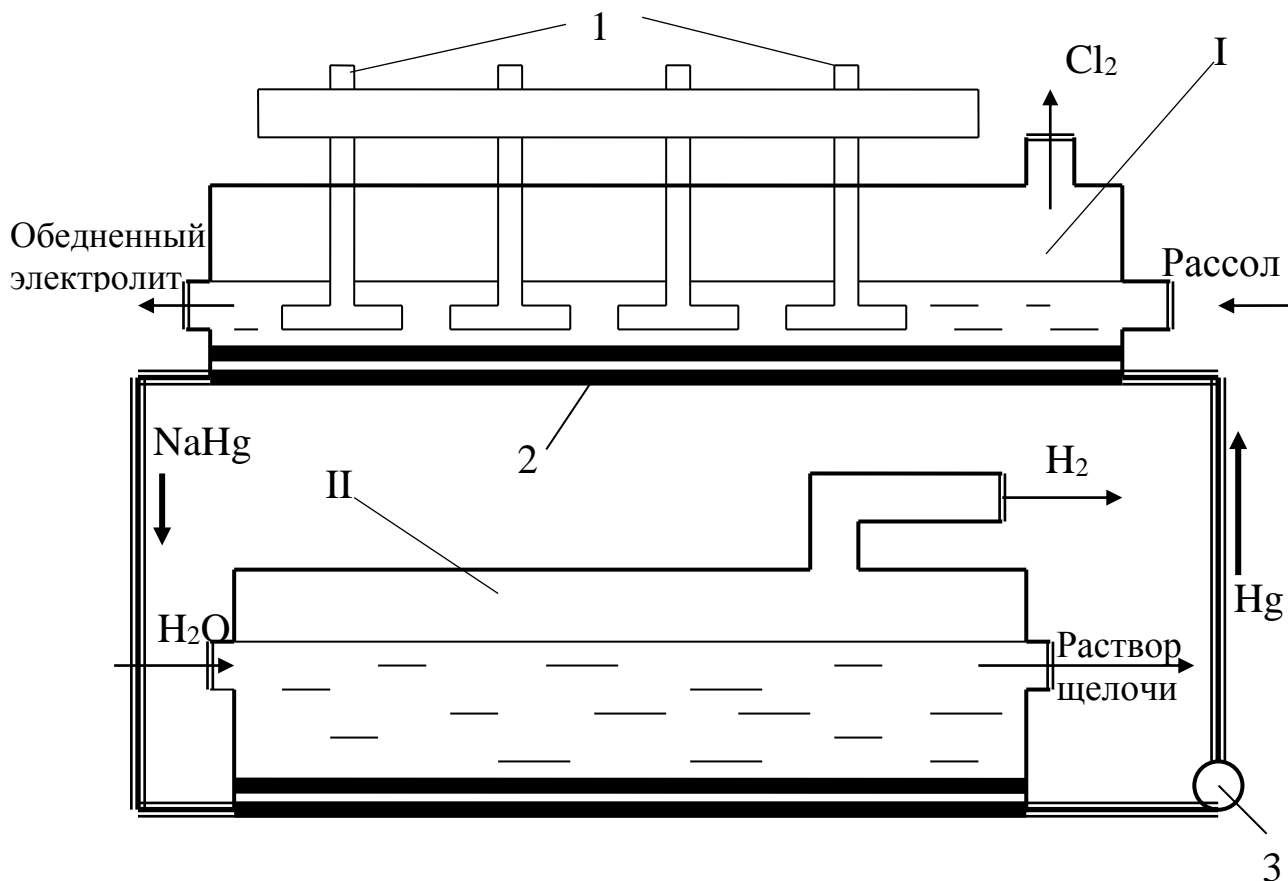


Рис. 3.4. Схема электролизера с ртутным катодом:  
 I – электролизер; II – разлагатель; 1 – аноды; 2 – ртутный катод;  
 3 – ртутный насос

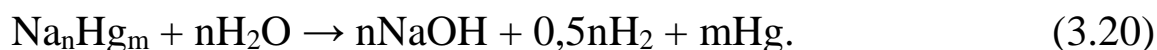
На ртутном катоде происходит разряд ионов натрия вследствие деполяризации ионов натрия за счет образования амальгамы, растворяющейся в избытке ртути:



Поскольку потенциалы выделения водорода и разряда ионов натрия в данном случае близки между собой, на ртутном катоде протекают одновременно оба эти процесса. Соотношение между ними определяется главным образом плотностью тока. Обычно на выделение водорода расходуется менее 0,2 % тока, поэтому количество выделяющегося в процессе электролиза водорода невелико.

Образовавшаяся амальгама натрия, содержащая около 0,3 % натрия, из электролизера I самотеком поступает в разлагатель II (рис. 3.4), где разлагается горячей водой с образованием гидрокси-

да натрия и водорода по реакции:



Регенерированная жидкая ртуть насосом вновь перекачивается в электролизер. На графитовом аноде в электролизере разряжаются ионы хлора.

Количественно процесс электролиза описывается законами Фарадея:

1-й закон. Количество вещества, выделяющегося на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, проходящему через электролит.

2-й закон. Одно и то же количество электричества выделяет на электродах различные вещества в количествах, пропорциональных их электрохимическим эквивалентам.

Общим выражением для обоих законов служит уравнение:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau, \quad (3.21)$$

где  $m$  – количество образующегося или растворяющегося вещества, г;  $I$  – сила тока;  $\tau$  – продолжительность электролиза;  $Q$  – количество электричества, прошедшее через электролит;  $k$  – электрохимический эквивалент полученного вещества.

Электрохимическим эквивалентом называется масса вещества, выделяющаяся на электроде при прохождении через электролизер единицы количества электричества. Электрохимический эквивалент рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{M}{n \cdot F}, \quad (3.22)$$

где  $\mathcal{E}$  – молярная масса эквивалента образующегося вещества, г/моль-экв;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $n$  – число электронов в уравнении реакции, отнесенное к одному молю вещества;  $F$  – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль-экв.

### ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА

Для качественной и количественной оценки работы электролизера служат выход по току, выход по энергии, расход электрической энергии на единицу готового продукта.

Законы Фарадея являются наиболее общими и точными количественными законами электрохимии. Однако в большинстве слу-

чаев электрохимическому изменению подвергается меньшее количество данного вещества, чем следовало бы ожидать на основании законов Фарадея. Чтобы учесть влияние параллельных и вторичных реакций, введено понятие выхода по току.

**Выход по току** ( $\eta_{ток}$ ) – это отношение количества фактически полученного вещества ( $m_{ф}$ ) к тому количеству, которое должно выделиться теоретически ( $m_{теор}$ ), выраженное в долях или процентах:

$$\eta_{ток} = \frac{m_{ф}}{m_{теор}} \quad (3.23)$$

Количество теоретически выделившегося вещества рассчитывается по закону Фарадея, а количество электричества ( $Q$ ) определяется при помощи кулонометра.

Кулонометрами называются электрохимические системы, в которых нет параллельных электрохимических и побочных химических реакций. Известны три основных типа кулонометров: весовые, объемные и титрационные. В весовых кулонометрах (к ним относятся серебряные и медные) количество прошедшего электричества рассчитывается по изменению массы катода. В объемных кулонометрах расчет проводится на основании измерения объемов получающихся веществ (газа в водородном кулонометре). В титрационных кулонометрах количество электричества определяется по данным титрования веществ, появившихся в растворе в результате электродной реакции.

Например, количество электричества для весовых кулонометров рассчитывается как:

$$Q = \frac{m}{k}, \quad (3.24)$$

где  $m$  – масса выделенного на катоде вещества;  $k$  – электрохимический эквивалент выделенного вещества.

**Выход по энергии** ( $\eta_{эн}$ ) – это отношение полезной энергии к фактически затраченной, выраженное в долях или процентах:

$$\eta_{эн} = \frac{W_{пол}}{W_{ф}} = \frac{U_m \cdot I_m \cdot \tau}{U_{ф} \cdot I_{ф} \cdot \tau} = \frac{U_m \cdot \eta_{ток}}{U_{ф}}, \quad (3.25)$$

где  $\eta_{ток}$  – выход по току;  $I_m$  – теоретическая сила тока (ток, расхо-

дуемый на получение основного продукта);  $I_{\phi}$  – фактический ток, расходуемый на получение основного и побочных продуктов;  $\tau$  – продолжительность электролиза;  $U_m$  – теоретическое напряжение электролиза;  $U_{\phi}$  – фактическое напряжение на ванне.

**Расход энергии на единицу получаемой продукции** можно рассчитать, зная фактически затраченную электрическую энергию на производство определенного количества продукта:

$$W_{y\partial} = \frac{W_{\phi}}{G_{\phi}}, \quad (3.26)$$

$$W_{\phi} = Q \cdot U_{\phi}, \quad (3.27)$$

где  $W_{y\partial}$  – расход энергии на единицу получаемой продукции;  $W_{\phi}$  – фактические затраты энергии.

Количество электричества ( $Q$ ), затрачиваемое на электролиз, определяется по кулонометру.

## **4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **4.1. Анализ работы и управление производством азотной кислоты**

#### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Целью работы является изучение основных понятий и свойств ХТС; определение причин, вызвавших нарушение технологического режима производства и восстановление регламентного режима химико-технологического процесса (управление технологическим режимом химико-технологической системы) на примере производства азотной кислоты.

#### **ОПИСАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА**

Функциональная схема производства азотной кислоты представлена на рис. 4.1.

Технологические процессы протекают под давлением, для чего в подсистеме компрессии воздух сжимается турбокомпрессором до давления 0,73 МПа. Отходящие газы после абсорбции имеют, естественно, меньшее давление. Их нагревают, сжигая природный газ. Это необходимо для каталитического восстановления оставшихся оксидов азота.

Высокая температура (700 °С) и повышенное остаточное дав-



ление (0,5 МПа) отходящих газов обеспечивают их необходимый энергетический потенциал, чтобы в газовой турбине превратить его в механическую энергию и полностью обеспечить привод воздушного турбокомпрессора. Такое самообеспечение энергией делает производство азотной кислоты энерготехнологической системой. В ней не потребляется энергия со стороны.

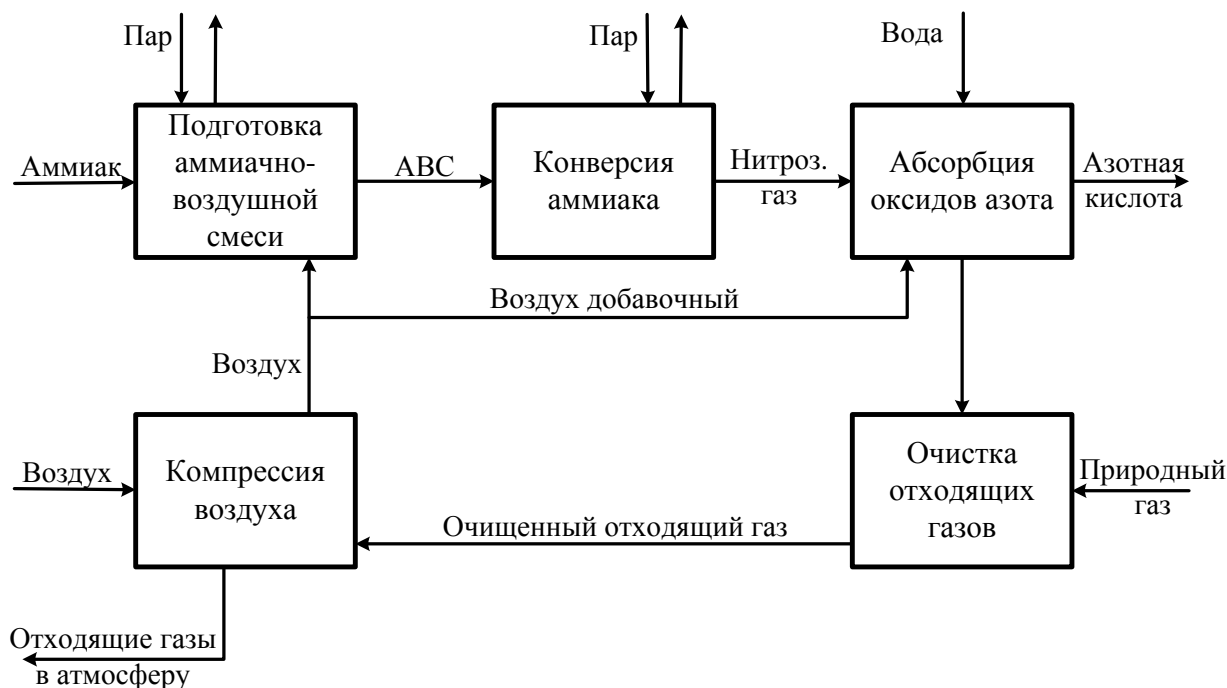


Рис. 4.1. Функциональная схема производства азотной кислоты

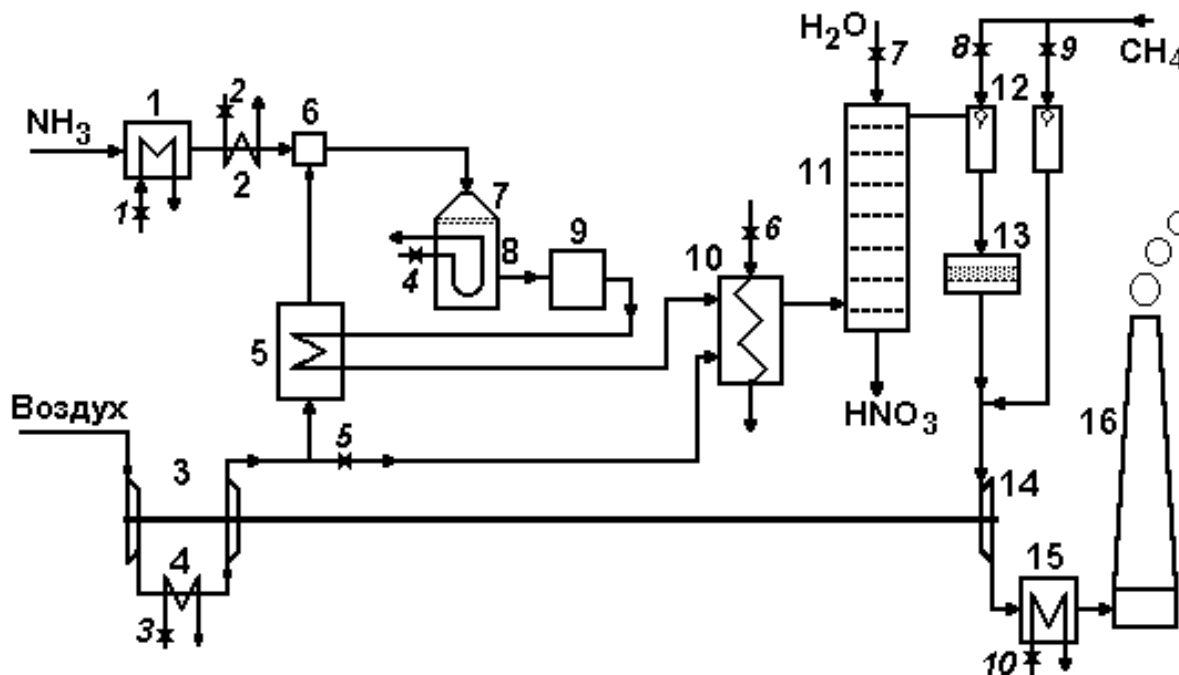


Рис. 4.2. Технологическая схема производства азотной кислоты (курсивом обозначены номера регуляторов)

Упрощенная (для выполнения лабораторной работы) технологическая схема производства азотной кислоты представлена на рис. 4.2. В нее включены устройства, обеспечивающие задачи управления технологическим процессом, предусмотренные программой-тренажером.

На этой схеме показаны управляющие органы (вентили, задвижки), меняющие технологические потоки и потоки теплоносителей и позволяющие воздействовать на режим работы отдельных аппаратов и ХТС в целом.

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Технологические аппараты:             | Регуляторы (►◄) и их действие:   |
| 1 – испаритель $\text{NH}_3$ ;        | 1 – подача греющего пара на испарение аммиака;   |
| 2 – нагреватель $\text{NH}_3$ ;       | 2 – подача греющего пара на подогрев испаренного аммиака;                                    |
| 3 – компрессор;                       | 3 – подача воды на промежуточное охлаждение воздуха в компрессоре;                           |
| 4 – холодильник воздуха;              | 4 – подача химически очищенной воды в котел-утилизатор реакционного узла;                    |
| 5 – теплообменник;                    | 5 – подача добавочного воздуха на охлаждение нитрозных газов;                                |
| 6 – смеситель;                        | 6 – подача охлажденной воды в холодильник-конденсатор;                                       |
| 7 – реактор окисления $\text{NH}_3$ ; | 7 – подача воды на орошение абсорбционной колонны;   |
| 8 – котел-утилизатор;                 | 8 – подача природного газа на нагрев отходящих газов перед реактором каталитической очистки; |
| 9 – окислитель;                       | 9 – подача природного газа на подогрев отходящих газов перед турбиной;                       |
| 10 – конденсатор;                     | 10 – подача химически очищенной воды в экономайзер узла очистки нитрозных газов.             |
| 11 – абсорбционная колонна;           |  |
| 12 – горелки;                         |  |
| 13 – реактор очистки газов;           |  |
| 14 – турбина;                         |  |
| 15 – экономайзер.                     |  |

Подсистемы, показанные на рис. 4.2, включают следующие аппараты технологической схемы:

**Подготовка аммиачно-воздушной смеси:** испаритель аммиа-

ка 1, нагреватели аммиака 2 и воздуха 5, смеситель аммиака с воздухом 6.

**Компрессия воздуха:** воздушный турбокомпрессор 3, газовая турбина 14, холодильник воздуха 4.

**Конверсия аммиака:** реактор 7, котел-утилизатор 8.

**Абсорбция оксидов азота:** холодильник-конденсатор 10, абсорбционная колонна 11.

**Очистка отходящих газов:** горелки природного газа 12, реактор каталитической очистки 13, экономайзер 15.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ

На рис. 4.2 показана технологическая схема производства азотной кислоты и обозначены все технологические аппараты. Режимы аппаратов заранее определены как "нормальные". Запуск программы осуществляется из файла "Lab\_OXT" или "Trener". Далее при выполнении лабораторной работы руководствоваться текстом на экране монитора. При нормальной работе агрегата азотной кислоты на экране монитора появляется бегущая строка "**режим нормальный**". Через некоторое время вносятся изменения в режим, и появляется сигнализация "**нарушение режима**" с информацией: в каком узле произошло нарушение, параметры процесса в этом узле и "нормальные" значения параметров. В реальных условиях производства управление процессом осуществляется (автоматически или вручную) поворотом штурвала задвижки, вентиля и т.д. по принципу "открывать-закрывать" или "больше-меньше". Производственный принцип управления процессом положен в основу управления моделью-тренажером.

На схеме указаны регуляторы некоторых потоков, с помощью которых можно изменять режим отдельных аппаратов и технологических узлов. В нормальном состоянии значение регулирующего воздействия равно 1, при ином значении происходит нарушение режима. Интервал изменения регулирующего параметра 0–2.

После сигнала о нарушении режима требуется определить регулятор (указать его номер) и провести его корректировку (ввести коэффициент его изменения). Возможно, потребуется корректировать режим не одним регулятором. После ввода воздействий устанавливается новый режим. Если он совпадает с нормальным с определенной точностью, то корректировка заканчивается. Иначе предлагается продолжить восстановление режима.

После завершения работы определяется число попыток и производится оценка действий. Допускается не более 10-ти попыток. На выполнение работы отводится до 10-ти минут.

### КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ

$U$  – общее количество поступающего воздуха, м<sup>3</sup>/ч;  
 $U_{\text{в}}$  – количество поступающего в смеситель воздуха, м<sup>3</sup>/ч;  
 $U_{\text{амм}}$  – количество поступающего в смеситель аммиака, м<sup>3</sup>/ч;  
 $L$  – количество воды, идущей на орошение абсорбера;  
 $T_{\text{в}}$  – температура воздуха в холодильнике компрессора (140–180 °С);  
 $T_{\text{в.см}}$  – температура воздуха на входе в смеситель;  
 $T_{\text{амм}}$  – температура аммиака после испарителя (140–180 °С);  
 $T_{\text{авс}}$  – температура аммиачно-воздушной смеси (220–250 °С);  
 $T_{\text{конв}}$  – температура конверсии аммиака (890–920 °С);  
 $T_{\text{н.г}}$  – температура нитрозных газов перед абсорбером (40–70 °С);  
 $T_{\text{о.г}}$  – температура отходящих газов на входе в реактор очистки (350–430 °С);  
 $T_{\text{турб}}$  – температура отходящих газов перед турбиной (690–710 °С);  
 $C_{\text{амм}}$  – концентрация аммиака в смеси (10–11 об. %);  
 $C_{\text{а.к}}$  – концентрация продукционной азотной кислоты (> 55 %);  
 $C_{\text{отх}}$  – концентрация нитрозных газов после абсорбера (< 0,15 об. %);  
 $P$  – давление воздуха, МПа;  
 $P_{\text{к.у}}$  – давление пара в котле-утилизаторе узла конверсии (12–14 атм);  
 $P_{\text{экон}}$  – давление пара в экономайзере отходящих газов.

## 4.2. Электролиз водного раствора хлорида натрия

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью лабораторной работы является ознакомление с технологическим процессом электрохимического получения щелочи; определение показателей процесса: выхода по току, выхода по энергии, расхода электрической энергии на единицу получаемой щелочи; изучение влияния условий и режима электролиза на показатели процесса.

### ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка для электролиза раствора хлорида натрия (рис. 4.3) состоит из электролизера 1, медного кулометра 2, выпрямителя 3. Лабораторная модель электролизера 1 представляет собой фарфоровый стакан 4, в который вставляется стальной цилиндрический дырчатый катод 5 и керамический пористый ста-

кан 6, предназначенный для разделения анодного и катодного пространств. Керамический стакан 6 закрывается крышкой с укрепленными на ней графитовым анодом 7 и трубкой для отвода хлора 8. Кулонометр 2 состоит из фарфорового стакана 9 и крышки, к которой крепятся два медных анода 10 и один медный катод 11. Напряжение постоянного тока на электролизер и кулонометр подается от выпрямителя 3. Регулировка величины силы тока осуществляется ручкой на выпрямителе.

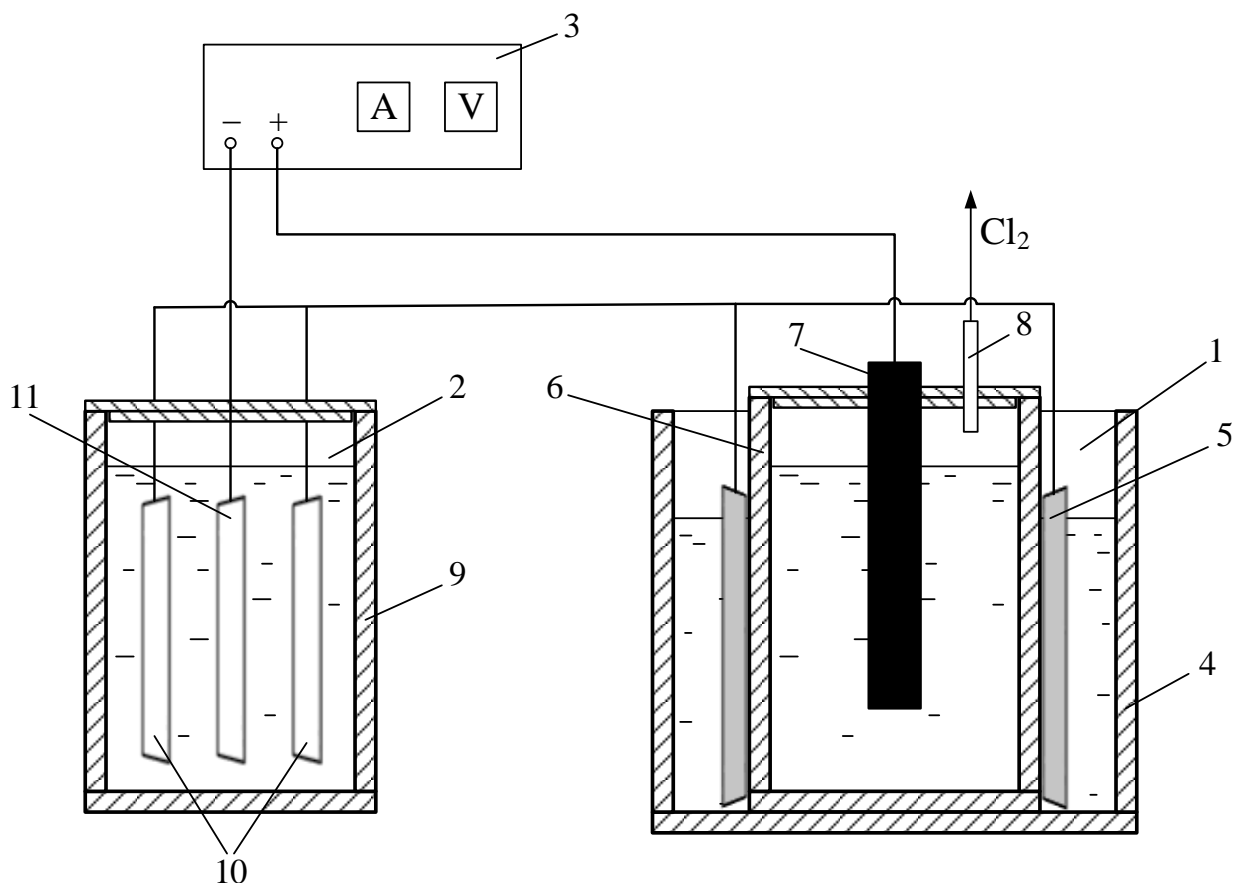


Рис. 4.3. Схема лабораторной установки электролиза хлоридов щелочных металлов в электролизере с железным катодом

В данной работе используется медный весовой кулонометр. Он наиболее прост и является достаточно точным: состоит из двух медных анодов и медного катода, расположенного между анодами. Электролитом служит водный раствор, содержащий, г/л: медного купороса  $\text{CuSO}_4$  – 150, серной кислоты – 50; этилового спирта – 50. Серная кислота повышает электрическую проводимость электролита и, кроме того, препятствует образованию коллоидных частиц гидроксида меди или ее основных солей, которые могут адсорби-

роваться растущим катодным осадком, увеличивая таким образом его массу. Спирт добавляют в электролит для улучшения качества катодного осадка, получения более мелкокристаллического гладкого отложения меди и для предотвращения окисления медных катодов у границ раздела электролит – воздух.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. По схеме, приведенной на рис. 4.3, собирается установка для электролиза.

Электролизер 1 подключается через трубку для отвода хлора к водоструйному насосу.

2. В анодное и катодное пространство электролизера 1 заливается раствор хлорида натрия. Объем католита задается преподавателем. В анодное пространство заливается такое количество раствора хлорида натрия, чтобы его уровень был выше уровня католита примерно на 2 см.

3. В кулонометр 2 заливается раствор электролита.

4. Катод кулонометра 11 предварительно обезжиривается, если необходимо, промывается дистиллированной водой, высушивается в сушильном шкафу и после охлаждения взвешивается на технических весах.

5. Включается водоструйный насос, при этом в барботажном сосуде должен наблюдаться барботаж воздуха (2–3 пузырька в секунду). Регулировка барботажа осуществляется краном на водоструйном насосе.

6. Включается выпрямитель 3 и с помощью регулятора тока устанавливается заданная сила тока, величина которой поддерживается постоянной в течение всей работы. Фиксируется время начала электролиза.

**Внимание! Во избежание отравления хлором электролиз проводится под тягой. В процессе необходимо строго контролировать работу водоструйного насоса и герметичность его трубки.**

7. Записываются показания вольтметра в начале и конце электролиза. В расчетах берется средняя арифметическая величина напряжения.

8. Выполняется анализ исходного раствора на содержание в нем хлорида натрия по методике, описанной ниже.

9. По окончании электролиза тумблером выключить выпрями-

тель 3 и закрыть кран на водоструйном насосе.

10. Катод медного кулометра 12 вынимается, промывается дистиллированной водой, высушивается в сушильном шкафу и после охлаждения взвешивается на технических весах.

11. Примерно 30 мл раствора из катодного пространства электролизера (щелока) отфильтровывается через бумажный фильтр и анализируется на содержание в нем гидроксида натрия и неразложившегося хлорида натрия по методике, описанной ниже.

12. Полученные в процессе работы результаты заносятся в табл. 4.1.

13. Выполняются необходимые расчеты.

14. Составляется материальный баланс и баланс количества электричества.

Таблица 4.1

Экспериментальные данные

| Сила тока I, А | Напряжение на ванне, В |         |                  | Продолжительность электролиза, мин | Объем католита (щелока), мл | Вес катода кулометра, г |             |        | Объем Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , затраченный на титрование, мл |        | Объем HCl, затраченный на титрование щелка, мл |  |
|----------------|------------------------|---------|------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------|--------|---|--------|--|--|
|                | в начале               | в конце | среднее значение |                                    |                             | до опыта                | после опыта | привес | исходного раствора  | щелока |  |  |
|                |                        |         |                  |                                    |                             |                         |             |        |   |        |  |  |

МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ

**Определение количества хлорида натрия в католите до и после электролиза**

10 мл исходного раствора хлорида натрия или щелока переносятся в мерную колбу на 250 мл. Раствор доводится до метки дистиллированной водой и перемешивается. Затем 10 мл приготовленного раствора отбираются пипеткой в коническую колбу, подкисляются концентрированной азотной кислотой (4–5 капель при анализе исходного раствора и 1,5–2 мл азотной кислоты при анализе щелока), прибавляются 5 капель 1 % спиртового раствора дифенилкарбазида и полученная смесь медленно титруется 0,1 н. раствором нитрата ртути до появления слабо-фиолетовой окраски. По объему пошедшего на титрование Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> рассчитывается кон-

центрация хлорида натрия в граммах на литр по формуле:

$$C_{NaCl} = \frac{K \cdot V \cdot T \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10}, \quad (4.1)$$

где  $K$  – поправочный коэффициент к концентрации раствора нитрата ртути;  $V$  – объем раствора нитрата ртути, пошедший на титрование, мл;  $T$  – титр раствора NaCl по 0,1 н. раствору  $Hg(NO_3)_2$ .

$$T = \frac{0,1 \cdot M_{NaCl}}{1000} = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}, \quad (4.2)$$

где  $M_{NaCl}$  – молярная масса эквивалента хлорида натрия (58,5).

### ***Определение количества гидроксида натрия в щелоче***

В коническую колбу переносится пипеткой 5 мл отфильтрованного щелока, прибавляется примерно 100 мл дистиллированной воды и две капли метилоранжа. Титрование проводят 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в слабо-розовую. Если происходит обесцвечивание раствора из-за присутствия в нем NaClO, то при повторном титровании к раствору добавляют 1 мл 0,1 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ . По количеству пошедшей на титрование соляной кислоты рассчитывается концентрация щелочи, г/л:

$$C_{(NaOH)} = \frac{K \cdot T \cdot V \cdot 1000}{5}, \quad (4.3)$$

где  $K$  – поправочный коэффициент к концентрации раствора соляной кислоты;  $V$  – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;  $T$  – титр раствора NaOH по 0,1 н. раствору HCl.

$$T = \frac{0,1 \cdot M_{NaOH}}{1000} = 0,004 \text{ г/мл}, \quad (4.4)$$

где  $M_{NaOH}$  – молярная масса эквивалента гидроксида натрия (40).

## **РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ**

### ***Расчет и составление материального баланса и баланса количества электричества***

Для анализа работы электролизера составляется материальный баланс катодного пространства по ионам натрия. Масса ионов натрия, поступающих в катодное пространство электролизера, рассчитывается по формуле:



$$m_{Na} = \frac{m \cdot 23}{M}, \quad (4.5)$$

где  $M$  – молярная масса вещества, содержащего ионы натрия (хлорида или гидроксида натрия); 23 – атомная масса натрия;  $m$  – масса вещества, содержащего ионы натрия (хлорида натрия в католите до и после электролиза или гидроксида натрия в щелоче).

Масса вещества при известной его концентрации рассчитывается по формуле:

$$m = C \cdot V, \quad (4.6)$$

где  $C$  – концентрация вещества (хлорида натрия в католите до или после электролиза или раствора гидроксида натрия в щелоче), г/л;  $V$  – объем щелока (католита), л.

На основании проведенных расчетов составляется таблица материального баланса (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Материальный баланс процесса по иону натрия

| Приход ионов натрия, $m_{Na}$ | г | %   | Расход ионов натрия, $m_{Na}$   | г | %   |
|-------------------------------|---|-----|---|---|-----|
| 1. С исходным раствором NaCl  |   |     | 1. На образование щелочи.<br>2. В виде неразложившегося NaCl.<br>3. Невязка (расход на побочные процессы) |   |     |
| Итого:                        |   | 100 | Итого:  |   | 100 |

Расход электрической энергии на любой электрохимический процесс зависит от количества электричества, затрачиваемого на электролиз, и напряжения, при котором протекает процесс.

В табл. 4.3 баланса количества электричества приходной статьёй является все то количество электричества, которое пропускается через электролизер. Оно определяется с помощью кулонометра по закону электролиза Фарадея и выражается в ампер-часах:

$$Q_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{k_{Cu}}, \quad (4.7)$$

Электрохимический эквивалент меди  $k_{Cu}$ , г/(А·ч) рассчитывается по формуле:

$$k_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{n \cdot 26,8}, \quad (4.8)$$

где 26,8 – число Фарадея ( $F$ ), А·ч/моль-экв.

Расходные статьи состоят из расхода электричества на основную реакцию получения щелочи, рассчитанного по количеству образовавшейся щелочи, и расхода электричества на побочные процессы.

$$Q_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{k_{NaOH}}, \quad (4.9)$$

$$k_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{n \cdot 26,8}, \quad (4.10)$$

Таблица 4.3

Баланс количества электричества

| Приход                                | А·ч | %   | Расход  | А·ч | %   |
|---------------------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| 1. Пропущено количество электричества |     |     | 1. На основную реакцию образования щелочи.<br>2. На побочные процессы |     |     |
| Итого:                                |     | 100 | Итого:  |     | 100 |

### **Определение основных показателей процесса**

Выход по току ( $\eta_{ток}$ ) – это отношение количества фактически полученного NaOH ( $m_{ф}$ ) к тому количеству, которое должно выделиться теоретически ( $m_{теор}$ ):

$$\eta_{ток} = \frac{m_{ф}}{m_{теор}}, \quad (4.11)$$

$$m_{теор} = Q_{Cu} \cdot k_{NaOH}. \quad (4.12)$$

Выход по энергии ( $\eta_{эн}$ ) – это отношение полезной энергии к

фактически затраченной:

$$\eta_{\text{эн}} = \frac{W_{\text{пол}}}{W_{\phi}} = \frac{U_m \cdot I_m \cdot \tau}{U_{\phi} \cdot I_{\phi} \cdot \tau} = \frac{U_m \cdot \eta_{\text{ток}}}{U_{\phi}} \quad (4.13)$$

где  $I_m$  – теоретическая сила тока (ток, расходуемый на получение основного продукта), А;  $I_{\phi}$  – фактический ток, расходуемый на получение основного и побочных продуктов, А;  $\tau$  – продолжительность электролиза, ч;  $U_m$  – стандартный потенциал разложения хлористого натрия, равный 2,17 В;  $U_{\phi}$  – фактическое напряжение на ванне, В.

Расход энергии на единицу получаемой продукции можно рассчитать, зная фактически затраченную электрическую энергию на производство определенного количества продукта:

$$W_{\text{уд}} = \frac{W_{\phi}}{m_{\phi}}, \quad (4.14)$$

$$W_{\phi} = Q_{\text{Cu}} \cdot U_{\phi}, \quad (4.15)$$

где  $W_{\phi}$  – фактические затраты энергии.

Использование хлористого натрия при электролизе характеризуется степенью разложения NaCl. Степень разложения ( $X_{\text{NaCl}}$ ) представляет отношение количества NaCl, перешедшего в NaOH, к начальному количеству NaCl. Расчет проводится на основании результатов анализов растворов до и после электролиза.

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}^o - m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}}^o}, \quad (4.16)$$

где  $m_{\text{NaCl}}$  – содержание NaCl в католите после электролиза, г;  $m_{\text{NaCl}}^o$  – начальное содержание NaCl в католите, г.

### **4.3. Определение ионообменной способности катионообменной смолы**

#### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Исследование процесса умягчения и деминерализации воды методом ионного обмена. Экспериментальное определение динамической емкости катионита КУ-2 или сульфогля. Расчет числа рабочих фильтров ионообменной установки на основе эксперимен-

тальных данных и заданной производительности.

### 4.3.1. Деминерализация воды

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Лабораторная работа выполняется на установке, схема которой представлена на рис. 4.4.

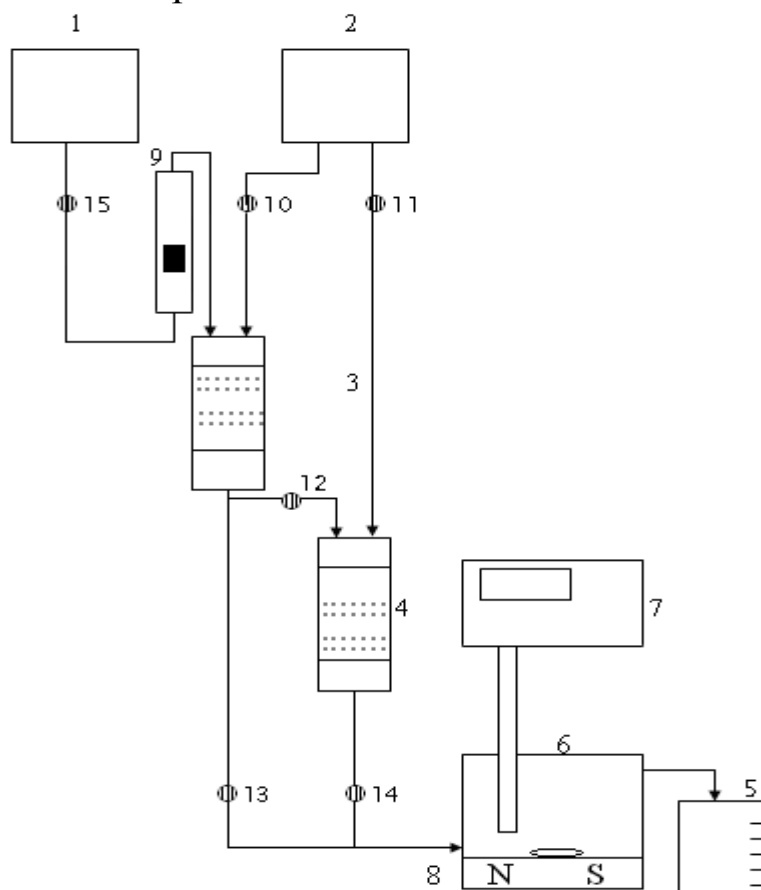


Рис. 4.4. Схема лабораторной установки деминерализации воды:  
1 – емкость с испытуемой водой; 2 – емкость с дистиллированной водой; 3 – катионитовая колонка; 4 – анионитовая колонка;  
5 – мерный сосуд; 6 – емкость для воды, прошедшей обработку;  
7 – показывающий прибор; 8 – магнитная мешалка; 9 – ротаметр;  
10–15 – краны

1. Перед началом работы все краны должны быть закрыты.
2. Произвести параллельную промывку ионитовых колонок дистиллированной водой. С этой целью открыть краны 10, 11, 13 и 14 (кран 12 при этом должен быть закрыт).
3. Включить показывающий прибор (цифровой омметр) и магнитную мешалку. Следить за наполнением емкости 5 и показаниями прибора: процесс остановить, когда электрическое сопротивление

ние воды составит 1–5 кОм.

4. Произвести последовательную промывку ионитов дистиллированной водой. Для этого открывают кран 12 и закрывают кран 13. Показания цифрового омметра после последовательной промывки также должны составить 1–5 кОм. По окончании промывки краны 10 и 11 закрыть.

5. Произвести обработку исследованной воды. С этой целью открыть кран 15.

6. После отбора каждой порции воды снять показания цифрового омметра. По калибровочному графику показания омметра (Ом) перевести в концентрацию (г/л). Результаты измерений занести в табл. 4.4.

7. В конце работы закрыть кран 15, выключить магнитную мешалку и измерительный прибор.

Таблица 4.4

Экспериментальные данные процесса деминерализации воды

| Величина              | Общий объем обработанной воды $V_v$ , мл |    |     |     |     |     |     |
|-----------------------|--|----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                       | 0  | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| Показания прибора, Ом |  |    |     |     |     |     |     |
| $C$ , г/л             |  |    |     |     |     |     |     |
| $C$ , мг-экв/л        |  |    |     |     |     |     |     |
| $C_o - C$ , мг-экв/л  |  |    |     |     |     |     |     |

Дальнейшая обработка полученных результатов проводится согласно нижеприведенной методике.

### 4.3.2. Умягчение воды

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Лабораторная работа выполняется на установке, схема которой представлена на рис. 4.5.

1. Исследуемую воду заливают в делительную воронку 1 ионообменной установки и попускают через слой катионита 2 в капельном режиме. Количество воды в приемной колбе 3 должно составить 100 мл. Затем подставляют другую колбу.

2. Определяют концентрацию солей жесткости в исходной воде, а затем в обработанной воде. Для этого пипеткой отбирают 50 мл воды и переносят ее в колбу. Добавляют приблизительно 3 мл аммиачного буферного раствора и индикатор хромоген чер-

ный (на кончике стеклянной палочки). После этого титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю. Полученные данные заносят в табл. 4.5.

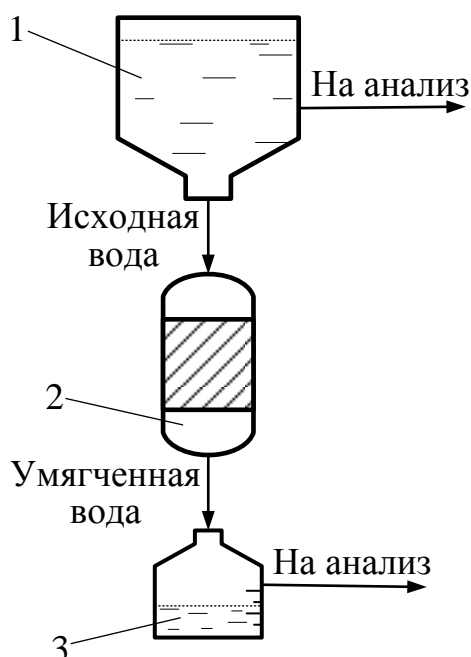


Рис. 4.5. Схема лабораторной установки умягчения воды:

- 1 – дозатор исходной воды (делительная воронка);
- 2 – катионообменный фильтр; 3 – сборник умягченной воды

3. Рассчитывают содержание солей жесткости в воде, мг-экв/л:

$$C = \frac{0,1 \cdot K \cdot V_{Tp} \cdot 1000}{V_1}, \quad (4.17)$$

где  $K$  – поправочный коэффициент к титру трилона Б;  $V_{Tp}$  – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;  $V_1$  – объем титруемой пробы (50 мл).

Таблица 4.5

Экспериментальные данные процесса умягчения воды

| Величина                     | Общий объем обработанной воды, $V_6$ , мл |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                              | 0   | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | ... |
| Объем трилона, $V_{mp}$ , мл |   |     |     |     |     |     |     |
| $C$ , мг-экв/л               |   |     |     |     |     |     |     |
| $C_0 - C$ , мг-экв/л         |   |     |     |     |     |     |     |

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

По данным табл. 4.5 строят график  $(C_o - C) = f(V_в)$  (рис. 4.6). Горизонтальной прямой а-б усредняют точки, соответствующие практически полному поглощению соли жесткости. Вертикальную прямую б-в проводят в месте резкого увеличения количества прошедших через катионит ионов. Площадь прямоугольника а-б-в-г характеризует количество поглощенной соли, мг-экв:

$$N_{эkv} = (C_o - C) \cdot V_в. \quad (4.18)$$

Нисходящая ветвь кривой характеризует проскок ионов через ионит.

Таким образом, динамическая емкость, определенная на опыте, будет равна, мг-экв/л:

$$E_{он} = \frac{N_{эkv}}{V_{ион}}, \quad (4.19)$$

где  $V_{ион}$  – объем ионита (задает преподаватель).

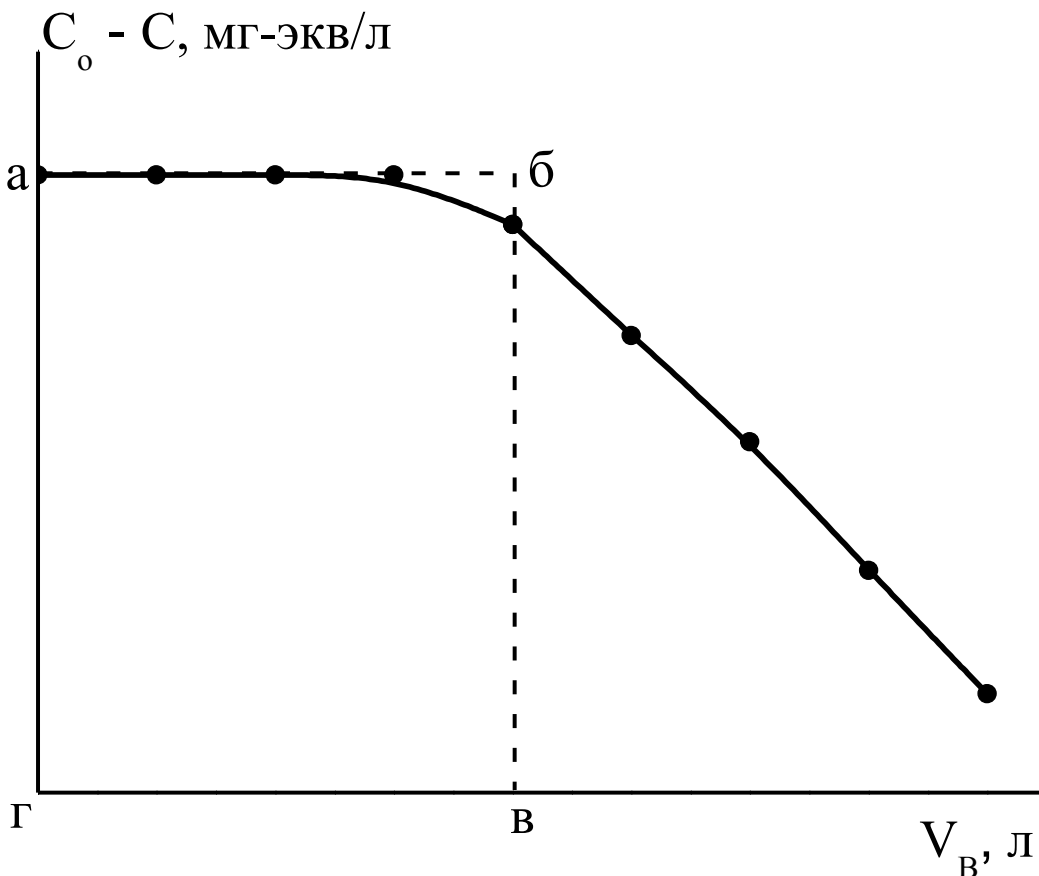


Рис. 4.6. График для расчета динамической обменной емкости ионитов

### **Расчет промышленной установки**

Находим объем катионита в промышленных фильтрах, м<sup>3</sup>:

$$W_H = \frac{\alpha \cdot Q_{сут} \cdot C_o}{n \cdot E_{дин}}, \quad (4.20)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий расход воды на собственные нужды установок (принимают 1,10–1,35);

$E_{дин}$  – динамическая обменная емкость ионита ( $E_{дин} = E_{оп}$ );

$n$  – число циклов работы фильтра в сутки (принимаем равным 1);

$Q_{сут}$  – суточная производительность установки (задает преподаватель).

Динамическая обменная емкость ионита, мг-экв/л, также может быть вычислена по уравнению:

$$E_{дин}^* = \alpha_{э} \cdot \gamma \cdot E_{полн} - 0,5 \cdot q \cdot C_o, \quad (4.21)$$

где  $\alpha_{э}$  – коэффициент эффективности, зависящий от расхода воды (составляет 0,85 – 0,92);  $\gamma$  – коэффициент для учета снижения обменной способности Н-катионита по Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup> по сравнению с обменной способностью по катионам жесткости (равен 0,8–0,9);  $q$  – удельный расход осветленной воды на отмывку 1 м<sup>3</sup> катионита (равен 10 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>);  $E_{полн}$  – полная обменная способность ионита:

КУ-1:                    600 г-экв/м<sup>3</sup>;  
 КУ-2:                    1600 г-экв/м<sup>3</sup>.

Отношение динамической обменной способности, найденной на опыте, к рассчитанному значению характеризует эффективность работы установки:

$$КПД = \frac{E_{дин}}{E_{дин}^*}. \quad (4.22)$$

По данным табл. 4.6 выбираем размеры фильтра.

Таблица 4.6

Варианты размеров фильтра

| Вид размера    | Номер варианта |     |     |     |     |     |
|----------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                | I              | II  | III | IV  | V   | VI  |
| $D, \text{ м}$ | 1,0            | 1,5 | 2,0 | 2,6 | 3,0 | 3,4 |
| $h, \text{ м}$ | 2,0            | 2,0 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |

При высоте загрузки катионита  $h$  суммарная площадь катио-



нитовых фильтров будет равна:

$$\sum F_H = \frac{W_H}{h}. \quad (4.23)$$

Рассчитываем площадь одного фильтра, м<sup>2</sup>:

$$F_1 = \frac{\pi \cdot D^2}{4}. \quad (4.24)$$

Тогда число рабочих фильтров равно:

$$n = \frac{\sum F_H}{F_1}. \quad (4.25)$$

Скорость фильтрации воды при нормальном режиме, м/ч:

$$W = \frac{Q_{сут}}{24 \sum F_H}. \quad (4.26)$$

Значение  $W$  должно находиться в пределах 5–20 м/ч.

#### **4.4. Электрокоагуляционная очистка воды**

##### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Изучение методов удаления из воды мелкодисперсных и коллоидных частиц. Экспериментальное определение оптимальных условий осветления воды и расчет производительности и времени непрерывной работы промышленной электрокоагуляционной установки.

##### **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ**

Синтетические красители находят широкое применение в разнообразных отраслях промышленности. Удельные объемы сточных вод на различных технологических операциях красильно-отделочных производств сильно колеблются и составляют от 50 м<sup>3</sup>/т до 480 м<sup>3</sup>/т продукта. Источниками загрязнений технологической воды красильно-отделочных цехов являются отработанные растворы и промывные воды, окраска которых зависит от технологического процесса и цвета красителя.

Процесс осветления растворов красителей на установках с растворимыми электродами состоит из анодного растворения электродов, образования большого количества хлопьевидного осадка

гидроокиси металла (по объему до 20 % раствора), на поверхности которого сорбируется краситель и часть продуктов деструкции красителя, их осаждения или выноса скоагулированных частиц на поверхность вследствие пенной флотации. На эффективность осветления воды и характер удаления образующихся осадков влияют: плотность тока, напряжение, время обработки, вид и концентрация красителя в обрабатываемой воде и т.д.

Очистка стоков может проводиться в статическом и динамическом режимах. В последнем случае при проектировании аппаратов электрохимической очистки необходимо обратить внимание на гидродинамику потока сточных вод в установке, от которой зависит ее качество и производительность. Качество очистки сточных вод определяют комплексом показателей, главными из которых являются цветность, наличие грубодисперсных примесей, запах, рН и т.д. Наличие в воде различных органических и неорганических веществ определяют аналитически.

#### ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

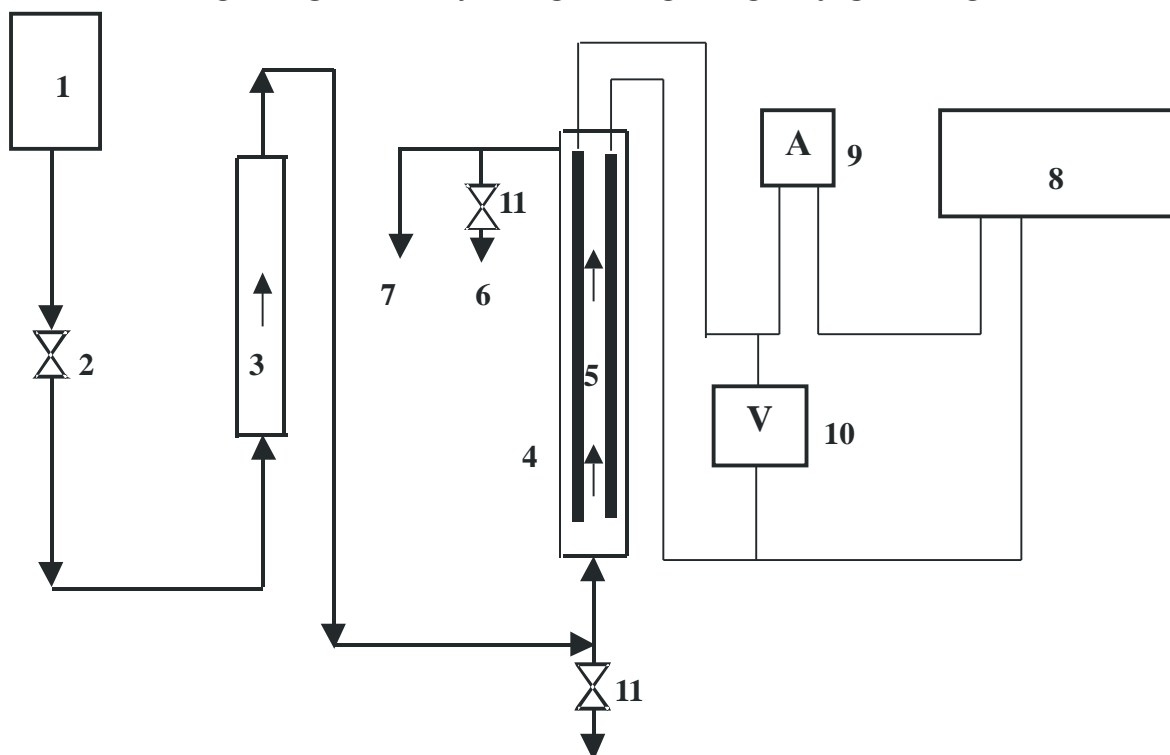


Рис. 4.7. Схема лабораторной электрокоагуляционной установки: 1 – напорная емкость с очищаемым раствором; 2 – регулировочный вентиль; 3 – ротаметр; 4 – электролизер; 5 – железные или алюминиевые электроды; 6 – линия отбора проб; 7 – слив отработанного раствора; 8 – выпрямитель; 9 – выносной вольтметр; 10 – выносной амперметр; 11 – запорные краны на сливах отработанного раствора

Лабораторная электрокоагуляционная установка (рис. 4.7) состоит из напорной емкости 1, из которой очищаемый раствор самооттеком через регулировочный вентиль 2 и ротаметр 3 направляется в электрокоагуляционную камеру 4 емкостью 400 мл и далее, минуя узел отбора проб 6, уходит в канализацию через слив 7. Камера электрокоагуляционной установки работает в режиме вытеснения, содержит два алюминиевых или железных электрода 5 с известной рабочей поверхностью (см. информацию на установке).

В нижней части реактора предусмотрен вентиль 11 для слива отработанного раствора и промывки реактора.

Регулировка силы тока осуществляется с помощью выпрямителя 8. Сила тока и напряжение на электродах измеряются амперметром 9 и вольтметром 10.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить наличие исследуемого раствора в напорной емкости. Она должна быть заполнена минимум на 2/3 объема. В состав очищаемого раствора входит около 1 г/л хлористого натрия для улучшения электропроводности раствора и уменьшения возможности пассивации электродов.

2. Включить фотоколориметр КФК-2 (или любой другой, используемый для измерения оптической плотности растворов) предварительно ознакомившись с инструкцией работы на приборе, прогреть его в течение 15 минут. Во время прогрева кюветное отделение держать открытым.

3. Открыть кран 2, заполнить электролизер 4 исследуемым раствором, установить заданный расход раствора по ротаметру.

4. Отобрать примерно 50 мл исследуемого раствора (до очистки) и проанализировать его на содержание красителя.

5. Включить выпрямитель 8 и установить силу тока по амперметру 9 согласно заданию.

6. Через промежуток времени соответствующий  $(1,5-2)\tau_{cp}$ , отобрать 30–40 мл очищаемого раствора.

$$\tau_{cp} = \frac{V_p}{V_o}, \quad (4.27)$$

где  $\tau_{cp}$  – среднее время пребывания раствора в аппарате, мин;  $V_p$  – объем электролизера, равный 400 мл;  $V_o$  – объемный расход очищаемого раствора, мл/мин.

7. Фильтрованием через бумажный фильтр отделить раствор от осадка и проанализировать его на содержание красителя.

8. По окончании работы вывести ток на 0, выключить выпрямитель, закрыть кран 2, слить раствор из реактора через кран 11.

9. Рассчитать степень очистки раствора от красителя при каждом значении силы (плотности) тока, используемом для обработки раствора.

$$X_{оч} = \frac{C_n - C_k}{C_n}, \quad (4.28)$$

где  $C_n, C_k$  – начальная и конечная концентрации красителя в воде.

Плотность тока в электролизере рассчитывается по формуле:

$$i = \frac{I}{S_{ан}}, \quad (4.29)$$

где  $I$  – сила тока в электролизере;  $S_{ан}$  – поверхность анода экспериментальной установки,  $m^2$ .

10. Все экспериментальные данные свести в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Экспериментальные данные

| Объемный расход $V_o$ , мл/мин | Плотность тока $i$ , А/м <sup>2</sup> | Сила тока, $I$ , А | Напряжение $U$ , В | Время электролиза $\tau$ , мин | Оптическая плотность раствора |       | Концентрация красителя в растворе, г/л |       | Степень очистки $X_{оч}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|--|-------|--------------------------|
|                                |                                       |                    |                    |                                | $D_n$                         | $D_k$ | $C_n$                                  | $C_k$ |                          |
|                                |                                       |                    |                    |                                |                               |       |  |       |                          |

11. По полученным данным строится график зависимости степени очистки  $X_{оч}$  от силы тока  $I$  (или плотности тока  $i$ ) в электролизере, выбирается оптимальное значение силы (плотности) тока.

### ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ФОТОКОЛОРИМЕТРЕ КФК-2

1. Ополоснуть, а затем заполнить одну из кювет объемом 10 мл дистиллированной водой. Кювету поставить в дальний от исследователя держатель.

2. В ближний держатель установить кювету с исследуемым раствором. Перед заполнением кювету ополоснуть исследуемым раствором минимум 1 раз.

3. Установить светофильтр, соответствующий максимальному поглощению для исследуемого раствора.

4. В световой поток поместить кювету с водой и закрыть крышку кюветного отделения.

5. Ручками "ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ и УСТАНОВКА "ГРУБО" и "ТОЧНО" установить 0 по шкале оптической плотности.

6. Ручкой на передней части колориметра переместить в световой поток кювету с исследуемым раствором.

7. Замерить оптическую плотность раствора по шкале  $D$ .

8. По калибровочному графику  $D = f(C)$  определить концентрацию красителя в растворе.

9. По окончании работы все кюветы промыть дистиллированной водой.

10. Выключить КФК-2.

### ***Расчет промышленной установки***

Расчет промышленной установки сводится к определению общего объема электродного отделения или его производительности при известных габаритных размерах и отстойной части, а также необходимых конструктивных и электрических параметров.

Данные для расчета (заданные и полученные в результате эксперимента): сила тока  $I$ , А; напряжение на клеммах электродов  $U$ , В; объемный расход воды  $V_o$ , м<sup>3</sup>/ч; степень очистки  $X_{оч}$ .

Последовательность расчета:

1. Объем флотокамеры:

$$V_k = B \cdot L \cdot H, \quad (4.30)$$

где  $B$ ,  $L$ ,  $H$  – соответственно: ширина, длина и высота камеры (м) берутся из табл. 4.8 согласно заданию преподавателя.

Таблица 4.8

Варианты размеров электрокоагуляционной камеры

| Вид размера    | Номер варианта |     |     |     |     |     |
|----------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                | 1              | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
| Длина $L$ , м  | 1,0            | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 2,0 | 2,5 |
| Ширина $B$ , м | 2,0            | 2,0 | 2,5 | 2,5 | 3,0 | 3,0 |

$$H = h_1 + h_2 + h_3, \quad (4.31)$$

где  $h_1$  – высота электродов, равная 1 м;  $h_2$  – высота раствора над электродами (0,3–0,5 м);  $h_3$  – слой шлама (раствора под электродами), (0,4–0,5 м).

2. Число пластин электродов  $n$ , размещенных в установке шириной  $B$ :

$$n = \frac{B - 2d + C}{P + C}, \quad (4.32)$$

где  $d$  – зазор между крайними пластинами (краями пластин) и стенками камеры, равный 50–100 мм;  $C$  – зазор между пластинами электродов, равный 15–20 мм;  $P$  – толщина пластин (6–10 мм).

3. Активная поверхность электродов,  $S_A$ , м<sup>2</sup>:

$$S_A = (n - 1) \cdot (L - 2d) \cdot h_1, \quad (4.33)$$

4. Сила тока в электролизере  $I$ , А:

$$I = i_{opt} \cdot S_A, \quad (4.34)$$

где  $i_{opt}$  – экспериментальная оптимальная плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

5. Эффективная площадь (сечение), электрокоагуляционной камеры  $S'$ , м<sup>2</sup>:

$$S' = S - S_{эл} = L \cdot B - n \cdot (L - 2d) \cdot P, \quad (4.35)$$

где  $S$  – общая площадь электролитической камеры, м<sup>2</sup>;  $S_{эл}$  – площадь (сечение) камеры, занимаемая электродами, м<sup>2</sup>.

6. Линейная скорость движения сточной воды, поступающей на очистку  $U$ , м/ч:

$$U = \frac{V_o}{S'_{эксн}}, \quad (4.36)$$

где  $S'_{эксн}$  – эффективная площадь (сечение) экспериментальной установки, м<sup>2</sup>;  $V_o$  – объемный расход очищаемого раствора в экспериментальной установке, м<sup>3</sup>/ч.

7. Рассчитывается часовая и суточная производительность установки  $\Pi_{ч}$ , м<sup>3</sup>/ч и  $\Pi_{сут}$ , м<sup>3</sup>/сут:

$$\Pi_{ч} = U \cdot S', \quad (4.37)$$

8. Суммарная масса электродов,  $m_{Me}$ , кг:

$$m_{Me} = V_{эл} \cdot \rho_{Me} = n \cdot (L - 2d) \cdot P \cdot h_1 \cdot \rho_{Me}, \quad (4.38)$$

где  $V_{эл}$  – общий объем электродов, м<sup>3</sup>;  $\rho_{Me}$  – плотность металла электродов ( $\rho_{Fe} = 7870$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{Al} = 2720$  кг/м<sup>3</sup>).

9. Масса металла, растворяющаяся при электролизе, кг:

$$m'_{Me} = m_{Me} \cdot k_1, \quad (4.39)$$

где  $k_1$  – коэффициент использования материала электродов равный 0,8–0,9.

10. Количество металла, переходящего в 1 м<sup>3</sup> раствора, г/м<sup>3</sup>:

$$m_p = k_{Me^{3+}} \cdot K \cdot Y, \quad (4.40)$$

где  $K$  – коэффициент выхода по току, равный 0,5–0,95 (на практике определяется экспериментально, для железных электродов при обработке воды с рН = 3–5 близок к 100 %);  $Y$  – удельное количество электричества, А·ч/м<sup>3</sup>;  $k_{Me^{3+}}$  – электрохимический эквивалент, г/(А·ч), рассчитываемый по формуле:

$$k_{Me^{3+}} = \frac{M_{Me}}{n \cdot F}, \quad (4.41)$$

где  $M_{Me}$  – молярная масса металла;  $n$  – число электронов, передаваемое в электродном процессе;  $F$  – число Фарадея (26,8 А·ч).

Удельное количество электричества  $Y$  находится из уравнения:

$$Y = \frac{Q}{V_p} = \frac{I \cdot \tau}{V_p} = \frac{I}{V'_o}, \quad (4.42)$$

где  $Q$  – количество электричества (А·ч), прошедшее через электролизер за время  $\tau = V_p/V'_o$  ч;  $V'_o$  – объемный расход раствора, очищаемого в промышленном электролизере, м<sup>3</sup>/ч ( $V'_o = \Pi_ч$ ).

11. Срок службы электродной системы, сут:

$$\tau_c = \frac{m'_{Me} \cdot 1000}{m_p \cdot \Pi_{сут}}, \quad (4.43)$$

где  $\Pi_{сут}$  – суточная производительность установки, м<sup>3</sup>/сут.

12. Объем отстойной части, м<sup>3</sup>:

$$V_{отс} = \Pi_ч \cdot \tau_{осв}, \quad (4.44)$$

где  $\Pi_ч$  – часовая производительность установки, м<sup>3</sup>/ч;  $\tau_{осв}$  – продолжительность осветления, определяемая экспериментально и равная обычно 0,3–0,75 ч.

## **5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

### **5.1. Химико-технологическая система**

1. Критерии оценки эффективности функционирования производства.
2. Основные понятия ХТС: элементы, связи, подсистемы.
3. Виды элементов ХТС.
4. Понятие технологического потока. Виды технологических потоков.
5. Виды связей ХТС.
6. Подсистемы ХТС. Состав и структура химического производства.
7. Модели ХТС: качественные и количественные.
8. Иконографические модели ХТС на примере производства аммиака.
9. Иерархическая структура ХТС. Ее анализ.
10. Анализ ХТС. Задачи, решаемые на стадии анализа ХТС.
11. Синтез ХТС. Задачи, решаемые на стадии синтеза ХТС.
12. Синтез ХТС. Концепция оптимального использования сырья.
13. Синтез ХТС. Концепция оптимального использования энергии.
14. Синтез ХТС. Концепция эффективного использования оборудования.
15. Синтез ХТС. Концепция минимизации отходов.
16. Анализ построения технологической схемы производства азотной кислоты.

### **5.2. Электрохимическое производство хлора и щелочи**

1. Химические методы получения щелочи, их сравнительная характеристика.
2. Электрохимические методы получения щелочи, их сравнительная характеристика.
3. Понятие о стандартном и равновесном потенциалах, перенапряжении и потенциале реального разряда.
4. Физико-химическая сущность электролиза водного раствора хлорида натрия на железном катоде и графитовом аноде.
5. Характеристика побочных процессов, протекающих при электролизе хлорида натрия в электролизере с железным катодом.



6. Мероприятия, способствующие уменьшению возможности протекания побочных реакций в электролизере с железным катодом.
7. Физико-химическая сущность электролиза водного раствора хлорида натрия на ртутном катоде.
8. Законы электролиза Фарадея и их применение.
9. Основные показатели процесса электролиза: выход по току, выход по энергии, расход электрической энергии на единицу готовой продукции.
10. Устройство и назначение кулонометра.
11. Описание лабораторной установки.
12. Методика выполнения работы.
13. Методики анализов.

### **5.3. Промышленная водоподготовка**

1. Классификация природных вод и их характеристика.
2. Классификация примесей, содержащихся в воде.
3. Основные показатели качества воды, их определение.
4. Основные стадии водоподготовки, их краткая характеристика.
5. Удаление из воды грубодисперсных частиц. Аппаратурное оформление процессов отстаивания.
6. Удаление из воды коллоидных примесей. Коагуляция, электрокоагуляция, электрофлотация и их аппаратурное оформление.
7. Фильтрование. Виды фильтров. Устройство самотечного фильтра.
8. Понятие жесткости воды, виды жесткости и способы ее определения. Физические и химические методы умягчения воды.
9. Метод ионного обмена, его использование для умягчения воды.
10. Физические методы деминерализации воды.
11. Физико-химические методы деминерализации воды.
12. Физические и химические методы дегазации воды.
13. Физические и химические методы обеззараживания воды.
14. Общие принципы и схемы организации промышленных систем оборотного водоснабжения.
15. Методика выполнения лабораторной работы.

## 6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### *По разделу «Химико-технологическая система»*

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учеб. для вузов / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.
3. Автоматизированная система расчетных работ в общеинженерных курсах по химической технологии / В.С. Бесков, М.Г. Давидханова, В.И. Царев. – М.: Рос. хим-технол. ун-т, 1997. – 78 с.
4. Расчет материальных балансов сложных химико-технологических систем: сборник задач / [Б.Т.Кунин и др.]; Иван. гос. хим. технол. ун-т. – Иваново, 2010. – 96 с.

### *По разделу «Энергетическая и сырьевая база химической промышленности»*

1. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды: учеб. для вузов / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
2. Очистка и использование промышленных сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский [и др.] – М.: Химия, 1983. – 287 с.
3. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.
4. Абалонин, Б.Е. Основы химических производств: учеб. пособие для вузов/ Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди; под ред. Б.Е. Абалонина. – М.: Химия, 2001. – 472 с.
5. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.
6. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология: учеб. пособие для вузов / Н.Ф. Возная. – М.: Высш. шк., 1979. – 340 с.

### *По разделу «Химические производства»*

1. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.
2. Основы химической технологии: учеб. для вузов / И.П. Мухленов [и др.] – М.: Высш. шк., 1991. – 463 с.
3. Прикладная электрохимия: учеб. для вузов / Р.И. Агладзе [и др.]; под ред. Н.Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
4. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ.....  | 3   |
| 1. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА (ХТС).....  | 4   |
| 1.1. Химическое производство как система .....  | 4   |
| 1.2. Связи ХТС .....  | 5   |
| 1.3. Структура химико-технологической системы .....   | 9   |
| 1.4. Модели химико-технологической системы.....   | 13  |
| 1.5. Этапы создания ХТС.....  | 20  |
| 1.5.1. Анализ ХТС .....   | 23  |
| 1.5.2. Синтез ХТС.....  | 24  |
| 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ<br>ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....   | 37  |
| 2.1. Промышленная водоподготовка.....   | 37  |
| 2.1.1. Характеристика природных вод и их примесей .....   | 39  |
| 2.1.2. Показатели качества воды.....  | 40  |
| 2.1.3. Стадии водоподготовки.....   | 44  |
| 2.1.4. Водооборотные циклы.....   | 64  |
| 2.2. Сырье химической промышленности .....  | 66  |
| 2.2.1. Классификация сырьевых ресурсов .....  | 68  |
| 2.2.2. Подготовка сырья к переработке.....  | 70  |
| 2.3. Энергетическая база химической промышленности.....   | 83  |
| 2.3.1. Энергопотребление в химической промышленности .....  | 83  |
| 2.3.2. Классификация топливно-энергетических ресурсов.....  | 86  |
| 2.3.3. Топливо, его характеристика .....  | 87  |
| 2.3.4. Вторичные энергетические ресурсы .....   | 90  |
| 2.3.5. Структура внутриводского снабжения и использования энергии .   | 95  |
| 2.3.6. Основные направления повышения эффективности<br>использования топливно-энергетических ресурсов ..... | 96  |
| 2.3.7. Основы энерготехнологии, ее значение и сущность.....   | 98  |
| 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.....   | 101 |
| 3.1. Производство азотной кислоты .....   | 101 |
| 3.1.1. Сырье производства азотной кислоты .....   | 102 |
| 3.1.2. Физико-химические основы конверсии аммиака .....   | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.1.3. Производство азотной кислоты под повышенным давлением в агрегате АК-72 ..... | 106 |
| 3.2. Производство серной кислоты.....   | 109 |
| 3.2.1. Характеристика получаемого продукта.....                                     | 109 |
| 3.2.2. Сырье производства серной кислоты.....                                       | 112 |
| 3.2.3. Технология производства серной кислоты .....                                 | 112 |
| 3.2.4. Технологические схемы производства серной кислоты .....                      | 123 |
| 3.3. Электрохимическое производство хлора и щелочи .....                            | 126 |
| 3.3.1. Химические способы получения щелочи .....                                    | 126 |
| 3.3.2. Электрохимические способы получения щелочи.....                              | 128 |
| 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....   | 136 |
| 4.1. Анализ работы и управление производством азотной кислоты.....                  | 136 |
| 4.2. Электролиз водного раствора хлорида натрия.....                                | 140 |
| 4.3. Определение ионообменной способности катионообменной смолы .....               | 147 |
| 4.3.1. Деминерализация воды.....  | 148 |
| 4.3.2. Умягчение воды .....   | 149 |
| 4.4. Электрокоагуляционная очистка воды .....                                       | 153 |
| 5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....  | 160 |
| 5.1. Химико-технологическая система.....  | 160 |
| 5.2. Электрохимическое производство хлора и щелочи .....                            | 160 |
| 5.3. Промышленная водоподготовка.....   | 161 |
| 6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 162 |

Учебное издание

**Граждан** Константин Владимирович  
**Исаева** Вера Александровна  
**Кунин** Борис Тимофеевич и др.

Сборник лабораторных работ  
по дисциплине  
«Общая химическая технология»  
для студентов направления «Химическая технология»

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 21.11.2016. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл. печ. л. 9,53. Тираж 150 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7