

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний автомобільно-
дорожній університет
Кафедра хімії та хімічної технології

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Загальна хімічна технологія»
для здобувачів вищої освіти спеціальність G1 «Хімічні технології та
інженерія»
галузь знань G «Інженерія, виробництво та будівництво»
освітньо-професійна програма «Хімічні технології в будівництві»
(рівень бакалавр)

Укладачі : к.х.н., доцент Єгорова Л.М.

д.т.н., проф. Ненастіна Т.О.

к.х.н., доц. Даценко В.В.

Кафедра хімії та хімічної технології

Конспект лекцій призначений для здобувачів вищої освіти галузі знань G «Інжиніринг, виробництво та будівництво» спеціальності G1 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології в будівництві» освітнього рівня бакалавр, денної форми навчання та використовується при вивченні освітнього компонента «Загальна хімічна технологія». Схвалено на засіданні кафедри хімії та хімічної технології (протокол № 1 від 28.08.2025 р.).

ТЕМА 1: ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ. ХІМІЧНИЙ КОМПЛЕКС УКРАЇНИ

ПЛАН:

1. *Предмет і зміст курсу «Загальна хімічна технологія». Завдання, мета та об'єкти вивчення хімічної технології. Визначення технології як науки. Механічна і хімічна технологія. Поняття хімічної технологія, її об'єкти, мета та завдання.*
2. *Виникнення і розвиток вітчизняної хімічної технології. Її розвиток на сучасному етапі.*
3. *Класифікація хімічних виробництв. Основні технологічні поняття та визначення. Ієрархічна будова хімічного виробництва.*

1. Предмет і зміст курсу «Загальна хімічна технологія».

Визначення технології як науки. Наука, яка вивчає способи і процеси переробки сировини в предмети споживання і засоби виробництва, називається **технологією**.

Слово «**технологія**» грецького походження (technos – мистецтво, ремесло і logos – вчення, наука) і має дослівний переклад «наука про ремесло». **З сучасної точки зору ми можемо визначити технологію як науку про способи масового виробництва продукту.**

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

Технології бувають *механічні* та *хімічні*. *Механічна технологія* вивчає процеси, пов'язані зі зміною форми і фізичних властивостей сировини, що

переробляється, головним чином шляхом механічних операцій. Наприклад, виготовлення виробів з деревини - деревообробні технології, виготовлення виробів з металу - машинобудування і т.д. **Хімічна технологія** вивчає процеси, пов'язані зі зміною складу і хімічних властивостей сировини, що переробляється, за рахунок протікання хімічних реакцій. Виробництва кислот, солей, лугів, добрив, промислових газів, барвників, пластичних мас, штучних і синтетичних волокон, каучуку тощо належать до хімічної технології. У свою чергу в механічній технології застосовуються матеріали (фарби, лаки, змазки тощо) і методи (розчинення, кристалізації, сушіння тощо) хімічної технології. Ґрунтуючись на цьому, можна сформулювати таке визначення: **хімічна технологія – це наука про економічно, екологічно та соціально обґрунтовані способи і процеси переробки сировини із зміною її складу та властивостей на підставі здійснення хімічних і фізико-хімічних перетворень з одержанням продуктів споживання й засобів виробництва.**

Хімічна технологія, як наука має:

Предмет вивчення – хімічне виробництво (способи та процеси переробки вихідних речовин в корисні продукти).

Мета вивчення – вивчення загальних закономірностей аналізу і синтезу енерготехнологічних, хіміко-технологічних процесів і створення доцільних способів виробництва продуктів, необхідних людині. на основі системного підходу при викладанні і освоєнні студентами навчального матеріалу. Вона формує технологічний світогляд фахівців, готує їх до грамотного виконання робіт з розробки технологічних процесів, проектування, експлуатації хімічного обладнання, що неможливо без знання основ теорії хіміко-технологічних процесів і реакторів, принципів раціонального використання сировини та паливно-енергетичних ресурсів в хімічній технології.

Методи дослідження – експериментальний, моделювання та системний аналіз. Як природнича наука хімічна технологія вивчає матеріальні явища та

об'єкти. Як прикладна наука хімічна технологія вивчає виробництво, тобто те, що створено людиною. Об'єктом вивчення та результатом дослідження в хімічній технології є хімічне виробництво. Хімічна технологія інтегрує в собі знання про хімічні перетворення, фізико-хімічні властивості та явища, фізичні явища переносу, знання з математики, механіки, економіки, тощо, та виробляє знання про взаємодію окремих явищ. Головна мета хімії і хімічної технології — виробництво різноманітних речовин і матеріалів з певним комплексом механічних, фізичних, хімічних та біологічних властивостей за допомоги хімічних реакцій. Хімічна технологія вирішує ці питання на основі загальних наукових принципів (табл. 1).

Таблиця 1 -Наукові принципи хімічного виробництва

Загальні принципи	Часткові принципи
1. Вибір сировини	Доступність і поширеність у природі (глибина залягання сировини), ступінь розробки промислових методів її вилучення, концентрація сировини (вміст основної речовини і домішок), можливість транспортування
2. Створення оптимальних умов проведення хімічних реакцій	Збільшення площі поверхні зіткнення (взаємодії) реагентів, наявність каталізатора, підвищення тиску, нагрівання чи охолодження, концентрація реагентів
3. Повне і комплексне використання сировини	Циркуляція, створення суміжних виробництв (з переробки відходів)
4. Принцип конструювання апаратів	Відбір конструкційних матеріалів, теплообмін, утилізація теплоти хімічних реакцій, протитечія і прямотечія реагентів
5. Принцип безперервності	Механізація й автоматизація виробництва
6. Захист довкілля і людини	Автоматизація шкідливих виробництв, герметизація апаратів, утилізація відходів, нейтралізація викидів у атмосферу

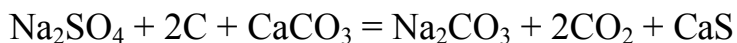
ii

На основі загальних принципів хімічної технології розробляється технологічна схема виробництва того чи іншого продукту.

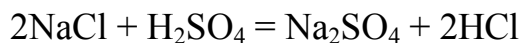
2. Виникнення і розвиток вітчизняної хімічної технології. Її розвиток на сучасному етапі.

Засади практичної хімії були відомі людству задовго до нашої ери. З глибокої давнини людина використовувала засоби хімічної технології для переробки

природної сировини у продукти і предмети споживання. Ще в стародавньому Єгипті були розвинені такі галузі, як виробництво скла, фарбування, обробка коштовних металів, одержання соди, оцтової кислоти. Протягом багатьох століть хімічні виробництва були відокремленими ручними ремеслами, технологічні особливості яких базувалися переважно на дослідних і випадкових даних. У Київській Русі, як і в інших державах Європи, на той час існували різноманітні промисли: виплавляння кольорових та благородних металів, заліза, вичинювання шкіряних виробів, виробництво пороху, лікарських речовин, скла, кераміки. Хімічна промисловість в сучасному її стані бере початок від розробки в 1789 році французьким хіміком Лебланом методу отримання синтетичної соди:



Це потребувало активного розвитку виробництва сульфатної кислоти:



Хімічна технологія продовжила активно формуватися в XIX ст., коли бурхливе зростання промисловості викликав великий попит на хімічну продукцію. Цьому сприяло відкриття видатними вченими важливих законів фізики і хімії. У початковий період формування хімічної технології великий внесок в її розвиток зробили російські вчені М.В. Ломоносов, Л.М. Бутлеров, Д.І. Менделєєв та ін. В Україні початки формування хімічної технології припадають на 30-і роки XIX ст., коли розпочинається розвиток фабрично-заводського виробництва. На заводах у цей час широко запроваджується машинне обладнання. Чільне місце в переробній промисловості зайняла цукрова галузь – у 1848 р. – 192 заводи в Україні. У 1914 році в Російській Імперії нараховувано 241 заводів, у тому числі в Україні – 203. Розвивається військова, металургійна, машинобудівна, вугільна галузі промисловості. У 1789 р. був збудований ливарний завод у Херсоні, який відливав гармати та ядра для морського флоту. У Миколаєві та Херсоні були споруджені суднобудівні заводи, що випускали військові та торговельні кораблі. Усі ці підприємства гостро потребували застосування нових продуктів і методів хімічної

технології. Подальший розвиток хімічної технології характеризується глибшим використанням законів фізики, хімії, математики та інших точних наук для вдосконалення хіміко-технологічних процесів. У середині ХХ сторіччя були зроблені перші реальні кроки до того, щоб точними математичними методами описати перебіг окремих стадій хімічного процесу. Глибоке проникнення математики в хімічну технологію особливо інтенсивно відбувалося наприкінці ХХ сторіччя і триває сьогодні, чому сприяє бурхливий розвиток обчислювальної техніки, кібернетики, комп'ютеризації. Унаслідок цього хімічна технологія стає точною наукою, саме це є її характерною особливістю нині. Альфред Нобель Найвідомішим досягненням А. Нобеля був винахід динаміту, запатентованого 1867 року. Саме виробництво цієї вибухівки стало основою швидкого збагачення підприємця. Володів понад 90 фабриками в 20 країнах світу, був власником 355 патентів. 27 вересня 1895 р. підписав заповіт, згідно з яким усе своє майно розміром близько 31,5 млн шведських крон призначив на фінансування міжнародної премії. Згідно з його волею, щорічний прибуток від спадщини має ділитися на 5 рівних частин між особами, які попереднього року найбільше прислужилися людству в галузях фізики, хімії, фізіології або медицини, літератури і особливі досягнення перед людством у справі миру (Нобелівська премія).

3. Класифікація хімічних виробництв. Основні технологічні поняття та визначення.

По галузях хімічну технологію історично розділяють на дві групи: хімічні технології

I. Неорганічні 1) основний неорганічний синтез - виробництво кислот лугів, солей і мінеральних добрив; 2) тонкий неорганічний синтез - виробництво препаратів, реактивів, лікарських препаратів, рідкісних металів і т.д.; 3) металургія - виробництво чорних і кольорових металів; 4) силікатні виробництва - виробництво в'язучих речовин, кераміки і скла; 5) ядерно-хімічна

технологія–виробництво продуктів матеріалів та ядерно-хімічного комплексу.

II. Органічні 1) основний органічний синтез - 2. великотоннажне виробництво органічних продуктів(виробництво органічних продуктів із вуглеводнів); 2) тонкий органічний синтез - виробництво реактивів, ліків, засобів захисту рослин і т.д .; 3) переробка нафти і газів; 4. Нафтохімічний синтез (виробництво органічних продуктів та напівпродуктів із продуктів первинної переробки нафти, газу, оксиду карбону та водню). 5) переробка рослинної і тваринної сировини; 6) високомолекулярні технології - виробництво синтетичного каучуку, пластмас, хімічних волокон та інших високомолекулярних сполук; 7) біотехнології - виробництво кормових дріжджів, амінокислот, ферментів, антибіотиків і т.д.

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

забезпечення людей їжею необхідним є значне підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Відомо, що внесення в ґрунт 1 т поживних речовин (K, P₂O₅, K₂O) у вигляді мінеральних добрив (азотних, фосфорних і калійних) забезпечує приріст урожаю (в тонах) відповідно: для цукрового буряка – 120...140, 50...55 і 40...50; для картоплі – 100...150, 40...80 і 40...60; для пшениці – 12...15, 7...8

і 3 – 4 тощо. Тому, незважаючи на те, що останніми роками з низки причин виробництво і внесення мінеральних добрив в Україні скоротилося, альтернативи їх застосуванню немає, тому надалі промисловість мінеральних добрив буде посилено розвиватися. Одна з проблем в сучасній хімічній технології – значне зростання цін на сировину та енергоресурси. Тому дуже важливе завдання – побудова енергоефективних підприємств, реконструкція вже існуючих з метою скорочення витрат. 8

Значну роль у підвищенні продуктивності сільського господарства відіграють хімічні засоби захисту рослин (отрутохімікати, гербіциди, дефоліанти тощо), попит на які зараз задовольняється далеко не повністю. Тому розвитку цього напрямку теж повинна приділятися належна увага. У тваринництві широко застосовуються різноманітні хімічні харчові добавки (харчові фосфати, карбамід, солі кальцію тощо), які забезпечують високий приріст продуктивності цієї галузі сільськогосподарського виробництва. Крім того, сільське господарство гостро потребує вітамінів, синтетичних амінокислот, консервантів для кормів. Потрібні у великих обсягах і сучасні полімерні матеріали - для тари, виготовлення парникових плівок тощо. Отже, інтенсивне сільськогосподарське виробництво неможливе без широкого застосування хімічної продукції, тобто високий рівень його розвитку неможливий без відповідного стану хімічної промисловості. Електротехніка, електроніка, авіаційна і космічна техніка, автомобілебудування гостро потребують нових матеріалів з особливими, часто екзотичними властивостями. Без таких матеріалів подальший прогрес у цих галузях неможливий. У електротехніці, наприклад, нині існує проблема зростання потужності

електричних двигунів без збільшення їх габаритів. Це завдання неможливо вирішити без особливо надійних ізоляційних матеріалів, плівок і лаків з високими діелектричними характеристиками. Сучасна електроніка по суті породила в хімічній промисловості нову підгалузь – виробництво особливо чистих речовин і реактивів із вмістом домішок на молекулярному рівні. Одночасно з'явилася необхідність створити широку гамму монокристалів, плівкових резисторів та іншої продукції спеціальних керамічних і полімерних матеріалів. Авіабудування і космічна техніка потребують спеціальних композиційних матеріалів на базі синтетичних смол, вуглецевих, скляних і синтетичних волокон, у яких відношення міцності до густини у декілька разів більше ніж у сталі, і традиційних для авіабудування алюмінієвих сплавів. На відміну від багатьох інших галузей народного господарства, будівництво широко використовує полімерні матеріали, деревоволокнисті плити, пінопласти, вироби з мінеральної вати. Розширюється застосування полімерних труб і сантехнічних виробів, синтетичних килимових матеріалів, плитки, лаків і фарб. Ці матеріали якнайкраще відповідають вимогам сучасної будівельної техніки: вони стійкі в агресивних середовищах, мають добрі гідроізоляційні і теплозахисні властивості. Тому хімізація будівництва – справа абсолютно необхідна та економічно вигідна.

Отже, передові галузі промисловості – машинобудівні, електротехнічні, електронні, а також сільське господарство, будівництво, легка, деревообробна, фармацевтична та інші галузі, побут – не можуть існувати без продуктів хімічної промисловості. А хімічна промисловість, у свою чергу, одержує від цих галузей потужні стимули для свого розвитку і прогресу. Тому є підстави стверджувати, що хімічна технологія має міжгалузевий характер. При розробці будь-якої частинної технології потрібно знати три загально-інженерні дисципліни: загальну хімічну технологію (ЗХТ), процеси і апарати хімічної технології (ПАХТ) і промислову теплотехніку (ПТ), які разом складають основу промислової хімії.

Основні галузі хімічної промисловості України

Гірнична хімія – займається видобутком природної хімічної сировини: калійні солі (Калуш, Стебник), кухонні солі (Слов'янськ, Артемівськ, Солотвине, Сиваш), сірка (Яворів, Новий Розділ), фосфорити (Середнє Придністров'я), озокерит (Борислав). Тому можна виділити три райони гірничої хімії: Донбас, Прикарпаття, Присивашся. Основна хімія – виробляє кислоти, мінеральні добрива, соду та інше: Калійні добрива – виробництво тяжіє до сировини – видобутку калійних добрив (Калуш, Стебник); азотні – виробництво тяжіє до коксохімічних і металургійних підприємств, газопроводів. Центри: Сєверодонецьк, Горлівка, ніпродзержинськ, Черкаси, Рівне; фосфатні – виробництво тяжіє до споживача. Центри: Вінниця, Суми, Одеса; сода – виробництво тяжіє до сировини (до кухонної солі) (Донбас, Крим); сульфатна кислота – сировиною є сірка Прикарпаття та сірчисті гази металургійних підприємств. Центри: Суми, Вінниця, Сєверодонецьк, Одеса, Горлівка. Хімія органічного синтезу – розвивається на основі переробки нафти, газу, вугілля. Орієнтується на сировину, електроенергію, воду: пластмаси (Донецьк, Запоріжжя, Сєверодонецьк, Луцьк), хімічні волокна (Київ, Черкаси, Чернігів), лаки і фарби (Київ, Львів, Одеса, Харків, Чернівці, Дніпропетровськ). Фармацевтична (ліки) і мікробіологічна (вітаміни, добавки) промисловість орієнтуються на споживача, розміщена у таких містах: Київ, Харків, Горлівка, Одеса, Львів. Хімволокно виробляють у Києві, Сєверодонецьк, Черкасах, зосереджено у Шостці. Житомирі. Виробництво кінофотоплівки

Основні поняття і визначення хімічного виробництва. Ієрархічна будова хімічного виробництва

Хімічне виробництво – це сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для перероблення сировини в продукти споживання і засоби виробництва. Це – складний комплекс, в якому оптимальні параметри роботи окремих апаратів переважно суттєво відрізняються. Так, наприклад, виробництво сульфатної кислоти складається з трьох основних стадій, які характеризуються різними температурними та гідродинамічними режимами:

1) випалювання сірковмісної сировини у печах, яке здійснюється за температури 973-1273 К; окиснення сірки (IV) оксиду до сірки (VI) оксиду за температури 713-873 К в контактних апаратах;

2) абсорбція сірки (VI) оксиду концентрованою сульфатною кислотою (при цьому відбувається взаємодія SO_3 з водою) за температури 323 К в насадкових колонах. У цьому випадку ми розглядаємо доволі складну хіміко-технологічну систему. Більшість сучасних хімічних підприємств – це складні хіміко-технологічні системи, що складаються з великої кількості апаратів і потоків між ними.

Отже, хіміко-технологічна система є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, в яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції – підготовка сировини до хімічних перетворень, хімічне перетворення, виділення і очищення кінцевих продуктів.

Сучасне хімічне виробництво – це сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом.

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

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

Після підготовки сировини здійснюється **друга стадія – хімічне перетворення**. Вона є головною у будь-якому хімічному виробництві, бо саме на цій стадії цінний компонент сировини перетворюється у цільовий продукт.

Унаслідок хімічного перетворення утворюється суміш, хімічний склад якої відрізняється від складу початкової сировини. **Наявність стадії хімічного перетворення є ознакою того, що виробництво належить до хімічних.**

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

Усі три вищезазначені стадії є головними складовими частинами кожного хімічного виробництва Вони забезпечують виконання основного завдання хімічного виробництва – одержання продукту заданої якості у необхідній кількості і утворюють головну підсистему ХТС.

Але виробництво не може функціонувати без забезпечення його енергією, воно також використовує значні обсяги води як теплоносія, розчинника, реагенту. Крім того, розвиток промисловості висунув нові вимоги до всіх виробництв – метою їх функціонування є не тільки одержання продукту, але і дотримання таких технологічних принципів, як комплексне використання сировини, раціональне використання паливно-енергетичних ресурсів, захист довкілля від шкідливих промислових викидів і стоків. Отже, в структурі кожного хімічного виробництва необхідно передбачити комплекс, призначений для утилізації відходів та очищення викидів. Тому структура сучасного хімічного виробництва охоплює, окрім трьох стадій, зазначених вище, ще й допоміжні підсистеми: енергетичну, водопідготовки і водоочищення, утилізації відходів і очищення викидів, а також управління.

Енергетична підсистема призначена для забезпечення всіх технологічних процесів та операцій необхідною енергією, переважно у вигляді електричної і

теплової. Для цього на підприємстві споруджують теплоелектроцентралі, теплоелектростанції, котельні, бойлерні, а також трансформаторні підстанції для перетворення високої напруги (десятки і сотні кВ), яка надходить зовнішньою енергосистемою, до споживчих: 220 та 380 В.

Підсистема водопідготовки і водоочищення призначена для очищення вод, які забираються із природних водойм, від різних домішок відповідно до того, в якому конкретному технологічному процесі вони використовуються а також кондиціонування води, якщо вона використовується у замкненому технологічному циклі. Крім того, у цій підсистемі здійснюють очищення стічних вод, які утворились у різних технологічних процесах, перед їх скиданням у природні водойми. **Підсистема очищення викидів та утилізації відходів** є обов'язковою у структурі сучасного виробництва. Дуже часто вона виглядає як окреме виробництво, де із відходів або під час очищення викидів одержують додатковий продукт. Наприклад, із шлаків, які утворюються після спалювання твердого палива (вугілля), виготовляють будівельні матеріали, а під час очищення відхідних промислових газів від сірки оксидів можна одержати продукційну сульфатну кислоту.

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

Окремі процеси та апарати Хімічна технологія розв'язує низку проблем: у яких апаратах проводити реакції; з яких матеріалів виготовляти обладнання; якою має бути технологічна схема виробництва; як забезпечити умови, за яких реакції відбуватимуться швидко; як здійснювати контроль за процесом і забезпечити його безпеку. Хімічна технологія вирішує зазначені питання на основі наукових принципів організації хімічного виробництва

Механічні та гідромеханічні процеси – переміщення матеріалів, зміна їх форм та розмірів (без зміни хімічного та фазового складу). Теплообмінні процеси – нагрівання, охолодження, зміна фазового стану (хімічний склад не міняється). Наприклад (рис.1.1.) :

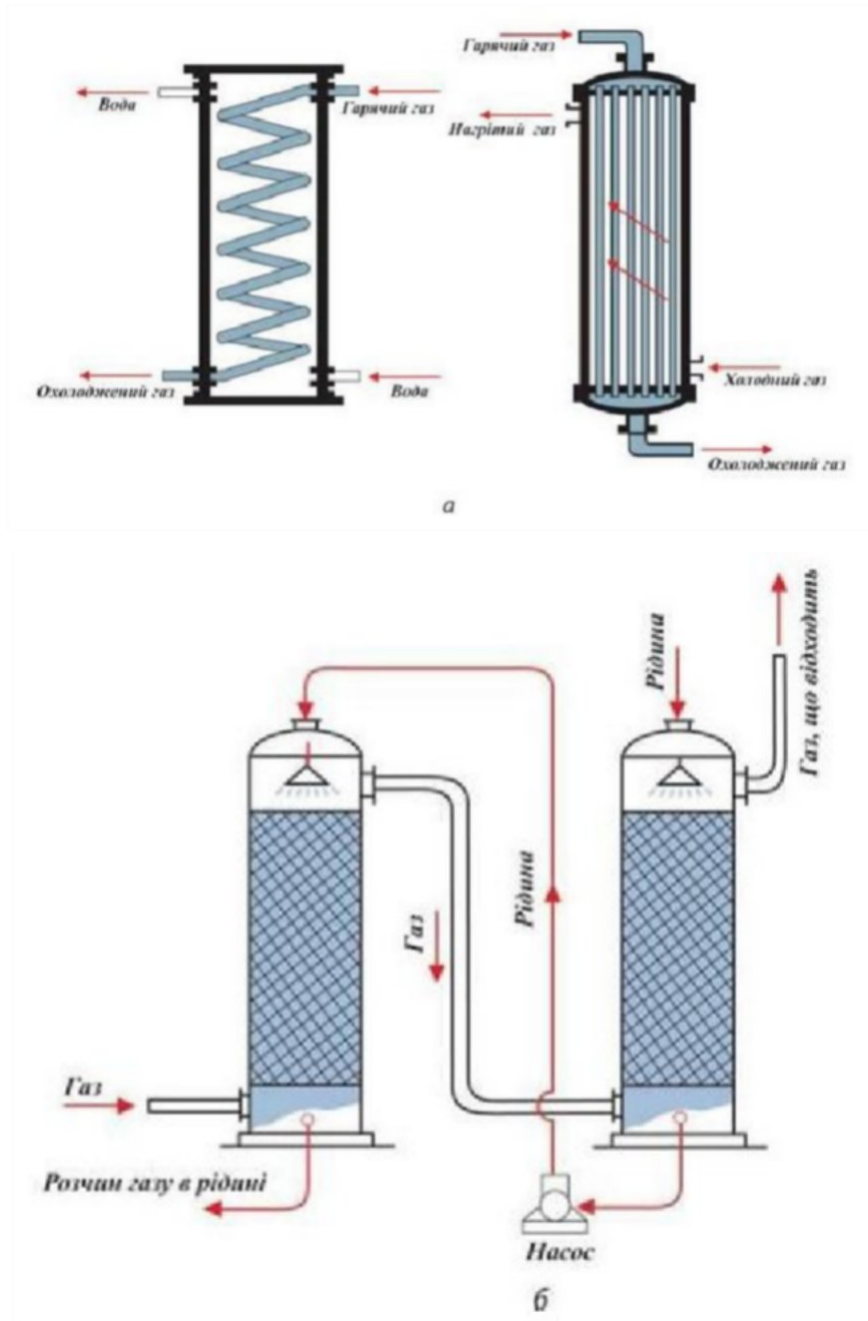


Рисунок 1. – Протитечійні апарати: а — змійовиковий і кожухотрубний теплообмінники; б — поглинальна і промивна башти

Масообмінні процеси – розчинення, кристалізація, сушіння, дистиляція, ректифікація, абсорбція, екстракція, десорбція, тощо (перенесення речовини всередині фази або між фазами). Зміна хімічного складу не проходить. Хімічні процеси – процеси, які викликають зміну хімічного складу речовини в хімічному реакторі. Енергетичні процеси – взаємне перетворення різних видів енергії (механічної, електричної, теплової в турбінах, реакторах, моторах). Інформаційно-керуючі процеси – відповідають за отримання та передачу інформації про стан потоків та речовин.

ТЕМА 2: ОСНОВИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

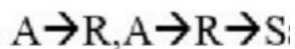
ПЛАН:

1. Хімічне виробництво, його стадії. Компоненти хімічного виробництва.
2. Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники.
3. Матеріальний баланс. 1. Хімічне виробництво, його стадії. Компоненти хімічного виробництва.

1. Хімічне виробництво, його стадії. Компоненти хімічного виробництва.

Хімічне виробництво – це сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для перероблення сировини в продукти споживання і засоби виробництва.

Отже, хіміко – технологічна система є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, в яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції – підготовка сировини до хімічних перетворень, хімічне перетворення, виділення і очищення кінцевих продуктів. Сучасне хімічне виробництво – це сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом. Хіміко –технологічний процес є сукупність фізичних, хімічних та фізико – хімічних операцій, що виконуються з метою перетворення сировини у цільові продукти. Найпростіше виробництво можна описати такими реакціями:



або A та зобразити принциповою схемою, яка S охоплює три стадії (рис.2.1.)

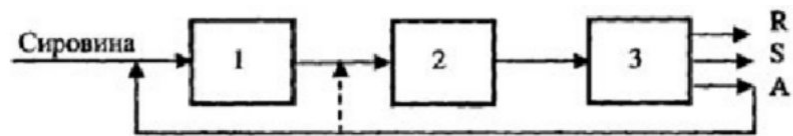


Рис.2.1. Принципова схема найпростішого хімічного виробництва

1 – підготовка сировини, 2 – хімічне перетворення сировини у цільовий продукт, 3 – виділення або очищення цільового продукту, R – цільовий продукт, S – побічний продукт, A – сировина

Першою стадією в хімічному виробництві є підготовка сировини до здійснення хімічних перетворень. Переважно, це хімічні процеси: подрібнення, розмелювання, розчинення, нагрівання, концентрування, збагачення, очищення від домішок тощо. Завдання першої стадії полягає в тому, щоб надати сировині таких властивостей, які дали б змогу здійснити хімічне перетворення з найбільшою ефективністю і забезпечити якомога повніше її перетворення у бажаний продукт з найменшими витратами. Після підготовлення сировини здійснюється друга стадія – хімічне перетворення. Вона є головною у будь – якому хімічному виробництві, бо саме на цій стадії цінний компонент сировини перетворюється у цільовий продукт. Унаслідок хімічного перетворення утворюється суміш, хімічний склад якої відрізняється від складу початкової сировини. Наявність стадії хімічного перетворення є ознакою того, що виробництво належить до хімічних.

Третя стадія – виділення цільового продукту та очищення його від домішок. Необхідність цієї операції зв'язана з тим, що під час хімічного перетворення одночасно із цільовим (R) може утворюватися побічний продукт (S), а перетворення сировини зазвичай є неповним, унаслідок чого утворений продукт є забрудненим. Це вимагає додаткового його очищення. Тому непрореаговану вихідну речовину необхідно повернути в технологічний процес на першу або другу стадію хімічного виробництва. Усі три вищезазначені стадії є головними складовими частинами кожного хімічного виробництва. Вони забезпечують виконання основного завдання хімічного виробництва – одержання продукту заданої якості у необхідній кількості

і утворюють головну підсистему ХТС. Але виробництво не може функціонувати без забезпечення його енергією, воно також використовує значні обсяги води як теплоносія, розчинника, реагенту. Крім того, розвиток промисловості висунув нові вимоги до всіх виробництв – метою їх функціонування є не тільки одержання продукту, але і дотримання таких технологічних принципів, як комплексне використання сировини, раціональне використання паливно – енергетичних ресурсів, захист довкілля від шкідливих промислових викидів і стоків. Отже, в структурі кожного хімічного виробництва необхідно передбачити комплекс, призначений для утилізації відходів та очищення викидів. Тому структура сучасного хімічного виробництва (рис.2.2) охоплює, окрім трьох стадій, зазначених вище, ще й допоміжні підсистеми: енергетичну, водо підготовки і водоочищення, утилізації відходів і очищення викидів, а також управління.

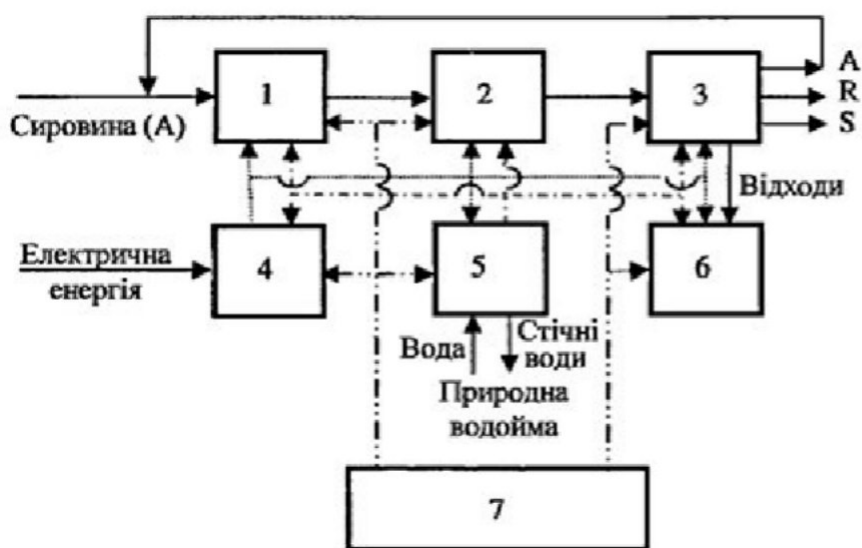


Рисунок 2.2. – Структура хімічного виробництва Головна підсистема:

1 – підготовка сировини, 2 – головний технологічний процес (хімічне перетворення), 3 – виділення та очищення цільового продукту; допоміжні підсистеми: 4 – енергетична, 5 – водо підготовлення і водоочищення, 6 – очищення викидів і утилізація відходів, 7 – управління

Енергетична підсистема призначена для забезпечення всіх технологічних процесів та операцій необхідною енергією, переважно у вигляді електричної і теплової. Для цього на підприємстві споруджують теплоелектроцентралі, теплоелектростанції, котельні, бойлерні, а також трансформаторні підстанції для перетворення високої напруги (десятки і сотні кВ), яка надходить зовнішньою енергосистемою, до споживчих: 220 та 380 В. 34

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

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

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

Компоненти хімічного виробництва У системі апаратів хімічного виробництва переробляються потоки речовини та енергії, які називають компонентами хімічного виробництва. До них належать: сировина, реагенти,

допоміжні матеріали, енергія, вода, продукти, напівпродукти, відходи, обладнання. Сировина – це вихідні (початкові) речовини переважно природного походження, що переробляються у цільові продукти. Реагенти – це хімічні речовини високої чистоти (кислоти, луги, солі, оксиди тощо), які необхідні для хімічного перероблення сировини. Матеріали – це речовини або вироби, які використовуються для перероблення сировини у цільовий продукт, але у нього не переходить. До матеріалів належать каталізатори, розчинники, фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо. Енергія служить для здійснення різноманітних процесів хімічного виробництва. Можливе використання потоків енергії хімічних виробництв у вигляді вторинних енергетичних ресурсів. 35 Вода в хімічних виробництвах служить не тільки холодоагентом або теплоносієм, але й одним із видів сировини. Враховуючи значні обсяги споживання води у промислових процесах, її варто виділити як окремий компонент виробництва. У хімічному виробництві розрізняють цільові, додаткові (супутні), побічні продукти та напівпродукти. Цільовий продукт – це речовина або виріб, який має певні споживчі властивості і його одержання є головною метою конкретного виробництва. Додатковий (супутній) продукт утворюється одночасно із цільовим продуктом і не впливає на його вихід. Наприклад, під час електролізу розплаву магнію хлориду цільовим продуктом є металічний магній, а додатковим (супутнім) - хлор. Побічний продукт також утворюється одночасно із цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтезу газу ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів –метану і формальдегіду. Напівпродукт – це продукт однієї із стадій багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт, тобто використовуються як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є SO_2 і SO_3 : сірки (IV) оксид є продуктом окислення сірки і він надалі перетворюється

у сірки (УІ) оксид, останній, у свою чергу, внаслідок взаємодії з водою утворює цільовий продукт – сульфатну кислоту. Відходи – речовини і матеріали, які утворюються у виробництві і не використовуються за місцем утворення. Обладнання призначається для здійснення всіх технологічних операцій із підготовки сировини до хімічного перероблення, самого хімічного перероблення і виділення та очищення цільового продукту. Обладнання поділяють на головне та допоміжне. У головному обладнанні здійснюють ті хімічні процеси, в яких утворюється цільовий продукт, тому їх називають реакторами. Допоміжне обладнання призначається для забезпечення функціонування головного обладнання в оптимальному технологічному режимі, а також транспортування матеріальних та енергетичних потоків. До нього, наприклад, належать теплообмінники, млини, фільтри, абсорбери, адсорбери, розчинники, сепаратори, компресори, насоси, транспортери тощо.

2. Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники.

Показники хімічного виробництва характеризують його технологічну та економічну досконалість, а також екологічну та соціальну безпечність. Показники поділяють на чотири види: технологічні, економічні, експлуатаційні та соціальні.

Технологічні показники: До технологічних показників належать продуктивність (потужність) виробництва, інтенсивність роботи обладнання, ступінь перетворення компонентів початкової сировини, вихід продукту, селективність (інтегральна та диференційна), витратні коефіцієнти за сировиною та енергією, якість одержаної продукції. **Продуктивність виробництва** або обладнання (П) – це обсяг (маса або кількість) отриманого продукту або переробленої сировини за одиницю часу:

$$\text{або} \quad \Pi = N/\tau, \quad (1)$$

$$\Pi = G/\tau, \quad (2)$$

де N – обсяг отриманого продукту, одиниці; G – маса (т, кг тощо) або кількість (кмоль) отриманого продукту; τ – час, за який отримано цю продукцію.

Для хімічних виробництв продуктивність переважно виражають через масу, тому її розмірність може бути такою: т/рік, кг/год тощо.

Проектна продуктивність виробництва за рік називається потужністю цього виробництва [т/рік].

Інтенсивність роботи (I) означає повноту використання робочого об'єму реактора чи апарата і визначається відношенням продуктивності до його об'єму або площі поперечного перерізу.

$$I = \Pi/V = G/V \quad \text{т/год м}^3, \text{ кг/с м}^3 \quad (3)$$

або

$$I = \Pi/S = \Pi/\tau S \quad \text{т/год м}^2, \text{ кг/с м}^2, \quad (4)$$

де V – об'єм реактора, м^3 ; S – площа поперечного перерізу апарата (його насадки, каталізатора тощо), м^2 .

Ступінь перетворення (X_A) – це частка прореагованого вихідного реагенту. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси):

$$X_A = (G_{A0} - G_A)/G_{A0}, \quad (5)$$

де G_{A0} – початкова кількість (маса) реагенту; G_A – кількість (маса) реагенту, який у хімічну реакцію не вступив.

Вихід продукту. Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку

перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – вихід продукту, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт.

Вихід продукту (X_A) - це відношення кількості (маси) реально отриманого продукту до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси). Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакцій.

$$X_R = G_R / G_{R,max} \quad (6)$$

де G_R – маса реально отриманого продукту; $G_{R,max}$ маса продукту, яку можна отримати теоретично.

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи більше реагентів, то вихід продукту можна визначити за будь – яким із реагентів. Переважно цей показник визначають за основним (більш цінним) реагентом. У цьому випадку вихід продукту за конкретним реагентом визначається відношенням маси практично отриманого продукту до його теоретично можливої маси, яку можна одержати із цього реагенту. Для електрохімічних виробництв чи процесів застосовують такий різновид зазначеного вище показника, як **вихід за струмом** – це відношення маси практично отриманого продукту до теоретично можливої маси, яку розраховують за законом Фарадея

$$G_R = EIt / F, \quad (7)$$

де G_R – маса речовини, що утворилася (перетворилася) під час електролізу; E – еквівалентна маса речовини; I – сила струму; t – тривалість електролізу; F – стала Фарадея (96500 Кл/екв).

Селективність або вибірковість (S). За допомогою цього показника дається кількісна характеристика використанню реагенту для отримання цільового

продукту у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій, внаслідок яких частина реагенту витрачається на утворення побічних продуктів. У хімічній технології для оцінювання витрат певного реагенту (сировини), енергії або допоміжних матеріалів для виробництва заданої маси (кількості) продукту використовують **коефіцієнт витрати (В)**, який визначається відношенням кількості (маси) витраченого реагенту (сировини), енергії чи матеріалів до маси (кількості) отриманого продукту.

Витратний коефіцієнт за сировиною розраховується за рівнянням продукту у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій, внаслідок яких частина реагенту витрачається на утворення побічних продуктів.

У хімічній технології для оцінювання витрат певного реагенту (сировини), енергії або допоміжних матеріалів для виробництва заданої маси (кількості) продукту використовують коефіцієнт витрати(В), який визначається відношенням кількості (маси) витраченого реагенту (сировини), енергії чи матеріалів до маси (кількості) отриманого продукту.

Витратний коефіцієнт за сировиною розраховується за рівнянням:

Витратний коефіцієнт за сировиною розраховується за рівнянням

$$B = G_A / G_A X_A \quad (8)$$

де G_A – масова витрата сировини; X_A – ступінь перетворення сировини цільовий продукт.

Розрізняють **теоретичні (В_т)** і **практичні (В_{пр}) витратні коефіцієнти**. Теоретичні витратні коефіцієнти визначають за стехіометричним рівнянням хімічної реакції одержання цільового продукту. Практичні витратні коефіцієнти переважно перевищують теоретичні, що може бути зумовлено неповним перетворенням сировини, утворенням побічних продуктів реакції і відходів виробництва, механічними втратами тощо. Тому практичний витратний коефіцієнт обчислюють з урахуванням перебігу побічних реакцій і виробничих витрат ($G_{A \text{ втр}}$) на всіх стадіях процесу перероблення сировини в цільовий продукт

$$B_{np} = G_A + G_{\text{автр}} / G_A X_A \quad (9)$$

де $(G_A + G_{\text{автр}})$ – практична масова витрата сировини.

Економічні показники Під конкурентоспроможністю продукції розуміють сукупність її властивостей, що відображає міру задоволення конкретної потреби, репрезентованої на ринку аналогічної продукції. Вона визначає здатність витримувати конкуренцію на ринку, тобто мати якісь вагомі переваги порівняно з аналогічними виробами інших товаровиробників.

Під продуктивністю праці як економічною категорією розуміють ефективність трудових витрат, здатність конкретної праці створювати за одиницю часу певний обсяг матеріальних благ.

Капітальні витрати – це витрати на спорудження виробничих, адміністративних і допоміжних будівель та комунікацій, придбання обладнання. Сукупні витрати підприємства, залежно від їхнього призначення, виражаються кількома показниками: валові витрати, кошторис виробництва, собівартість валової, товарної і реалізованої (проданої) продукції. **Показник валових витрат** є збірним показником і охоплює не тільки ті витрати, що формують собівартість продукції, а й інші. Тому цей показник не входить достатньо органічно в систему показників собівартості продукції і тут не розглядається.

Кошторис виробництва – це витрати підприємства, зв'язані з основною його діяльністю за певний період, незалежно від того, входять вони у собівартість продукції в цьому періоді чи ні. Отже, кошторис виробництва і собівартість загального обсягу продукції, як правило, не відповідають один одному. Кошторис виробництва складають за економічними елементами.

Собівартість продукції – це грошове вираження витрат на підготовку виробництва, виготовлення та збут продукції. Собівартість продукції охоплює витрати на дослідження ринку та виявлення потреби в продукції, підготовлення і освоєння нової продукції; витрати на придбання сировини, матеріалів, енергії,

амортизацію обладнання і будівель; оплату праці персоналу; обслуговування виробничого процесу та управління ним; збут продукції (пакування, транспортування, реклама, комісійні витрати тощо); розвідування, використання й охорону природних ресурсів (витрати на геологорозвідувальні роботи, плата за воду, деревину, витрати на рекультивацію земель, охорону повітряного, водного басейнів); набір і підготовку кадрів; поточну раціоналізацію виробництва (удосконалення технології, організації виробництва, праці, підвищення якості продукції).

Головні показники ХТП До головних показників хіміко – технологічного процесу належать ступінь перетворення (x_A), вихід продукту (x_R), селективність (s) і швидкість реакції (u_A). Ступінь перетворення (x_A) - це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси) (G_{A0})

Ступінь перетворення (x_A) - це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси) (G_{A0})

$$X_A = (G_{A0} - G_A) / G_{A0}, \quad (10)$$

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

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

$$X_A^* = (G_{A0} - G_A^*) / G_{A0}, \quad (11)$$

де G_A^* - маса реагенту, який не прореагував, в стані рівноваги.

Вихід продукту. Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – вихід продукту, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт. *Розрізняють три види виходу продукту:* повний, рівноважний і вихід від теоретичного. **Повний вихід продукту** (X_R) – це відношення кількості (маси) реально отриманого продукту (G_R) до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси) ($G_{R, \max}$). Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакцій.

$$X_R = G_R / G_{R, \max} \quad (12)$$

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

$$X_R^* = G_R^* / G_{R, \max} \quad (13)$$

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

$$X_R^m = G_R / G_R^* \quad (14)$$

Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняттю «хімічна технологія», «хімічне виробництво».
2. Структура хімічного виробництва.
3. Охарактеризуйте компоненти хімічного виробництва.

4. Назвіть технологічні показники хімічного виробництва.
5. Охарактеризуйте економічні показники виробництва.
6. Що таке ступінь перетворення, вихід продукту?

3. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

ПЛАН:

1. Поняття про хіміко-технологічних процес. Класифікація хіміко-технологічних процесів.
2. Швидкість хімічних реакцій. Рівновага хіміко-технологічних процесів.
3. Каталітичні хіміко-технологічні процеси. Гомогенний та гетерогенний каталіз.
4. Гомогенні хіміко-технологічні процеси. Гетерогенні (некаталітичні) хіміко-технологічні процеси.
5. Кінетичні моделі гетерогенних хіміко-технологічних процесів.

1. Поняття про хіміко-технологічний процес. Класифікація хіміко-технологічних процесів

Головним процесом, що відбувається у хімічному реакторі, є, очевидно, хімічний, адже саме внаслідок його перебігу сировина та реагенти перетворюються в цільовий продукт. **Хімічний процес - це сукупність явищ хімічного перетворення, які супроводжуються фізичними явищами перенесення маси та енергії.** Вони є основними видами перенесення у реакторі. Перенесення речовини та енергії можна проілюструвати на прикладі взаємодії кислоти з лугом з утворенням солі та виділенням теплоти. Продукт реакції дифундує із зони реакції в той простір реакційного об'єму, де його концентрація є меншою або дорівнює нулю. Перенесення маси відбувається внаслідок градієнта концентрацій. Схожим є й процес перенесення енергії: теплота екзотермічної реакції передається із зони з вищою температурою в зону з нижчою. Рушійною силою цього процесу є градієнт температур.

З іншого боку, реакція не може відбутись, якщо молекули реагентів не зіткнуться та ще й за відповідних умов у середовищі, наприклад, за певної температури. Це означає, що перебіг хімічного процесу в свою чергу є залежним від перенесення маси й енергії.

Отже, у хімічному реакторі одночасно відбувається **сукупність взаємозв'язаних між собою фізичних та хімічних явищ, яка називається хіміко-технологічним процесом (ХТП).**

Він охоплює зазвичай такі взаємозв'язані елементарні стадії: підведення реагуючих речовин у зону реакції; хімічні реакції; відведення утворених продуктів із зони реакції.

За складністю ХТП поділяють на такі рівні: молекулярний; малого об'єму; потоку (робочої зони апарата); реактора; хіміко-технологічної системи (ХТС).

Молекулярний рівень ХТП - найнижчий (найпростіший). Він складається з хімічної взаємодії молекул на відстанях, сумірних із розмірами молекул. На цьому рівні вивчаються лише закономірності рівноваги і хімічної кінетики для конкретних хімічних систем, тобто аналізується лише хімічна стадія процесу, а перша та третя стадії до уваги не беруться. На підставі зазначених закономірностей визначають **кількісний взаємозв'язок між вихідними реагентами та продуктами (основними і побічними) реакції.**

Рівень малого об'єму - це деякий умовно виділений елемент реакційного об'єму або середовища макроскопічного розміру. Розміри такого елемента у вигляді сфери, куба, циліндра можуть прийматись від декількох міліметрів до декількох сантиметрів. Як окремий елемент можна розглядати умовно виділений об'єм реакційного середовища, одне зерно каталізатора, один елемент насадки у насадковому реакторі тощо. **На рівні малого об'єму закономірності, які притаманні молекулярному рівню, доповнюються закономірностями тепло- і масоперенесення.** Отже, на цьому рівні враховують усі стадії ХТП. Підведення реагентів у зону реакцій та відведення продуктів із неї відбувається переважно внаслідок молекулярної або конвективної дифузії. Оскільки елементи малого об'єму в реальних реакторах можуть суттєво відрізнятись за показниками, то **цей рівень часто розглядають й аналізують як теоретичну модель конкретного процесу.**

Рівень потоку (робочої зони апарата) - це статистично усереднена сукупність елементів малого об'єму, наприклад, потік рідко- або газозфазового реакційного середовища, шар каталізатора, барботажний шар тощо. Він отримується інтегруванням процесів, що відбуваються на рівнях малого об'єму. На цьому рівні необхідно мати на увазі характер руху матеріальних потоків, тобто гідродинаміку. Підведення реагентів у зону реакції на цьому рівні здійснюється переважно конвективною дифузією за інтенсивного перемішування реакційного середовища, а також абсорбцією, хемосорбцією, конденсацією, розчиненням тощо. Відведення продуктів із зони реакції здійснюється дифузією конвекцією та внаслідок міжфазових перетворень (десорбція, кристалізація, осадження тощо).

Для рівня потоку складають балансові рівняння й виконують матеріально-теплові розрахунки (наприклад, для окремого шару багатополічкового контактного апарата).

Рівень апарата передбачає моделювання процесів у всій сукупності зон реактора як єдиній системі, тобто в усій його конфігурації. Ця конфігурація може бути порівняно простою, якщо реактор складається лише з одного суцільного робочого об'єму, наприклад, якщо він є пустотілим барботажем абсорбером. Та вона може бути доволі складною, якщо охоплює, наприклад, усі шари каталізатора в багатополічковому контактному апараті або всі тарілки барботажного реактора, де відбувається хемосорбція. На цьому рівні складання матеріального і теплового балансів є обов'язковим етапом моделювання. Математичні моделі рівня апарата складаються як система рівнянь переважно диференціальних, які враховують хімічні перетворення, явища перенесення теплоти та речовини (різні види дифузійного перенесення).

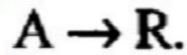
Модель, що описує різні за природою явища, може виявитись складною, багатовимірною, а тому її важко розраховувати та математично аналізувати. Але оскільки зазначені явища є взаємозв'язаними, то для спрощення математичної

Рівень хіміко-технологічної системи (ХТС) є інтегральним, бо об'єднує процеси в усіх апаратах (елементах ХТС) та технологічних потоках, і найскладнішим.

ХТП класифікують за такими основними ознаками: типом хімічної реакції, термодинамічними показниками, тепловим режимом, фазовим станом реагентів, характером перебігу процесу в часі, стаціонарністю процесу, гідродинамічним режимом.

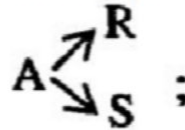
За типом хімічної реакції ХТП характеризують на молекулярному рівні; вони поділяються на *прості та складні*.

До простих належать процеси, які складаються лише з однієї хімічної реакції:



Складні процеси охоплюють декілька реакцій, які залежно від послідовності їх перебігу можна розділити на:

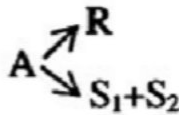
паралельні (одна й та сама вихідна речовина одночасно бере участь у двох чи більше реакціях):



послідовні (відбувається перетворення вихідної речовини у проміжний напівпродукт, а той перетворюється у кінцевий):



паралельно-послідовні (комбіновані) (у цих процесах одночасно відбуваються як паралельні, так і послідовні хімічні реакції):



За тепловим режимом ХТП характеризують на рівні реактора і поділяють на *адіабатичні, ізотермічні, політермічні*.

Адіабатичні процеси відбуваються без теплообміну з довкіллям чи теплообмінною апаратурою, відтак в екзотермічних реакціях температура реакційного середовища зростає, а в ендотермічних - зменшується.

Ізотермічні ХТП здійснюються за сталої температури, яка забезпечується відведенням теплоти, якщо відбувається екзотермічна реакція, або її підведенням при ендотермічних

Політермічні характеризуються тим, що ХТП здійснюється за декількох строго визначених температур, тобто температурний режим створюється й регулюється за спеціально розробленими програмами.

За фазовим станом реагентів ХТП (рівень потоку, реактора) поділяють на: *гомогенні*, якщо поверхня розділу фаз між реагуючими речовинами відсутня; *гетерогенні* - поверхня розділу фаз між реагентами існує. Фази – газ, рідина, тверде тіло.

Фаза (Ф) - це сукупність усіх частин системи, які мають однаковий склад та однакові термодинамічні властивості, але відділені одна від одної поверхнею розподілу.

За характером перебігу процесу в часі на рівні реактора і ХТС хіміко-технологічні процеси класифікують на: *періодичні*, у яких від моменту завантаження реагентів та сировини до вивантаження продукту проходить певний час; *безперервні* - завантаження сировини в реактор і вивантаження продукту відбувається безперервно; *напівперіодичні*, в яких процес завантаження сировини здійснюється безперервно, а вивантаження продукту — періодично, або навпаки.

За стаціонарністю процесу ХТП рівнів реактора та усієї ХТС поділяють на: *стаціонарні*, якщо параметри процесу в будь-який момент часу та в кожній точці системи є сталими (але не однаковими); *нестационарні*, в яких параметри змінюються в часі або в просторових координатах реакційної системи.

За гідродинамічним режимом ХТП на рівні потоку та реактора умовно поділяють на *ідеального змішування* та *ідеального витіснення*.

Мономолекулярними називаються реакції, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули. Наприклад:



Бімолекулярні – це такі реакції, елементарний акт у яких здійснюється при змінненні двох молекул:



У **тримолекулярних** реакціях елементарний акт здійснюється при одночасовому зіткненні трьох молекул:



Доведено, що одночасове зіткнення більш, ніж трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні хімічної реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм реакції, що містить певну кількість елементарних актів.

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Середня швидкість реакції визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$v = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (3,1)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу. Знак \pm у рівнянні (20) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди

додатна, то при використанні ΔC для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ($C_{2,вих} < C_{1,вих}$, $C_{2,вих} - C_{1,вих} < 0$), беруть знак мінус. Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, для якого $C_{2,прод} > C_{1,прод}$ і

$C_{2,прод} - C_{1,прод} > 0$, то відношення $\Delta C/\Delta t$ треба брати із знаком плюс.

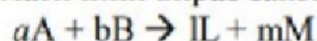
Істинна швидкість реакції графічно визначається тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрацій від часу.

$$\vartheta = \operatorname{tg} \alpha. \quad (3,2)$$

Із визначення швидкості реакції випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у моль·м⁻³·с⁻¹, однак використовуються й інші одиниці вимірювання [моль·л⁻¹·с⁻¹], [моль·см⁻³·с⁻¹], [моль·см⁻³·хв⁻¹].

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закону діючих мас**, який був сформульований таким чином: *швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.*

Математичний вираз закону діючих мас для реакції



має вигляд:

$$\vartheta = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (3,3)$$

де квадратні дужки позначають концентрацію, а k – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння випливає, що при концентраціях $C_A = C_B = 1$ моль/л, константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку

Тому показники ступенів у рівнянні $\vartheta = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b$, не повинні дорівнювати стехіометричним коефіцієнтам. Насправді вони мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву **кінетичного рівняння**:

$$\vartheta = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (3,4)$$

де n_A і n_B - частинні порядки реакції за речовинами А і В відповідно, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ є загальним порядком реакції, який і характеризує механізм процесу.

Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в якій необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання **закону діючих мас**: швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакції за реагентами.

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо **порядок реакції нульовий**, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин, $\vartheta = \text{const}$.

Швидкість реакції **першого порядку** характеризується кінетичним рівнянням $\vartheta = kc$ і залежить від концентрації лише одного реагента.

Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпіричного **правила Вант-Гоффа**:

підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (3,5)$$

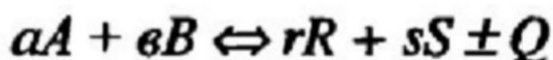
де $T_2 - T_1 = \Delta T$ – збільшення температури, V_1 і V_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ - температурний коефіцієнт швидкості, значення якого для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Для більшості

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Кількісно стан хімічної рівноваги характеризує константа рівноваги, що є відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин у степенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

За значенням константи рівноваги хімічної реакції і складом вихідної реакційної суміші можна визначити склад суміші після реакції та ступінь перетворення вихідних речовин.

Згідно із законом діючих мас швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, для реакції



швидкість прямої (u_1) і зворотної реакції (u_2) запишеться так:

$$u_1 = k_1 C_A^a C_B^b, \quad (3,8)$$

$$u_2 = k_2 C_R^r C_S^s, \quad (3,9)$$

Де k_1 і k_2 константа швидкості прямої і оборотної реакції, (C_A, C_B, C_R, C_S) – концентрації реагуючих речовин, (a,b,r,s) – стехіометричний коефіцієнт

Константу рівноваги розраховують як відношення константи швидкості прямої реакції до зворотної в момент рівноваги, коли $u_1 = u_2$.

$$k_1 (C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b = k_2 (C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s. \quad (3,10)$$

$$K_{\text{ривн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s}{(C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b}, \quad (3,11)$$

Де $C_A^*, C_B^*, C_R^*, C_S^*$ - рівноважні концентрації реагуючих речовин.

$$K_c = \frac{C_R^r \cdot C_S^s}{C_A^a \cdot C_B^b}; \quad (3,12)$$

K_c - якщо концентрація реагуючих речовин виражена в парціальних тисках (P_A, P_B тощо):

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (3,13)$$

Парціальний тиск — внесок газу певного роду в загальний тиск суміші газів.

Згідно із законом Дальтона у випадку ідеальних газів парціальні тиски окремих компонент суміші газів сумуються

Парціальний тиск кожної із компонент, пропорційний долі цієї компоненти в суміші газів.

Позначення і розмірність константи рівноваги залежить від того, в яких одиницях виражається концентрація реагуючих речовин:

K_c –якщо концентрації реагуючих речовин виражені в моль/дм³ (C_A, C_B - відповідно

Для технологічних розрахунків константу рівноваги часто визначають з використанням значень енергії Гіббса за сталого тиску (G) або сталого об'єму (F). За стандартних умов (коефіцієнти активності газоподібних компонентів $\gamma=1$) рівняння ізотерми реакції, що зв'язує константу рівноваги із зміною енергії Гіббса, має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= -RT \ln K_p, \\ \Delta F_0 &= -RT \ln K_c. \end{aligned} \quad (3,15)$$

Зазначені рівняння використовують для будь-якої температури. За стандартну приймають температуру 25 °C (298 K). Величини ΔG_0 і ΔF_0 визначають як різницю енергій Гіббса утворення кінцевих продуктів і вихідних речовин. Необхідні для цих розрахунків значення ентропій, теплоти утворення компонентів хімічних реакцій і сталі інтегрування для стандартних умов визначають з довідкових таблиць.

Класичним визначенням енергії Гіббса є вираз

$$\begin{aligned}\Delta G_0 &= -RT \ln K_p, \\ \Delta F_0 &= -RT \ln K_c.\end{aligned}\tag{3,16}$$

де U — внутрішня енергія, P — тиск, V — об'єм, T — абсолютна температура, S — ентропія.

У хімічних процесах одночасно діють два протилежні фактори — ентропійний ($T\Delta S$) і ентальпійний (ΔH).

Зміна енергії Гіббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.\tag{3,17}$$

Звідси

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S\tag{3,18}$$

Тобто, деяка кількість теплоти витрачається на збільшення ентропії $T\Delta S$, тобто іде на виконання корисної роботи. Її часто називають зв'язаною енергією. Інша частина теплоти ΔG може бути використана для виконання роботи, тому енергію Гіббса часто називають також вільною енергією.

Якщо енергія Гіббса в початковому стані системи більше, ніж в кінцевому ($\Delta G < 0$), то процес принципово може перебігати, якщо навпаки ($\Delta G > 0$) — то не може). Якщо $\Delta G = 0$, то система перебуває в стані хімічної рівноваги.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K.\tag{3,19}$$

Значення констант рівноваги для різних реакцій, які визначалися експериментально або розраховані аналітично, наводяться в спеціальній довідковій літературі. Використовуючи константу рівноваги для розрахунку рівноважного складу тої або іншої хімічної реакції, потрібно зважати на те, яке це значення — K_c , K_p , K_n чи K_N . Згідно з цим, виконуючи розрахунки, треба

використовувати відповідне вираження концентрації речовин. Якщо реакція відбувається без зміни об'єму, тобто $\Delta n = 0$, то

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n}.\tag{3,20}$$

$$K_c = K_p = K_n.\tag{3,21}$$

За певної температури константа рівноваги для кожної реакції є величиною сталою. Отже, маючи значення $K_{\text{рівн}}$ можна розрахувати кількість реагуючих речовин у момент рівноваги, а звідси — рівноважний ступінь перетворення, який є максимальним для цих умов.

3.3. Кінетичні моделі гетерогенних хіміко-технологічних процесів. Каталітичні хіміко-технологічні процеси. Гомогенний та гетерогенний каталіз

Берцеліус (1835) зауважив, що є речовини, які мають властивість збільшувати швидкість хімічної реакції, але при цьому їх стан і кількість залишаються незмінними після процесу. Він вважав, що функції такого типу речовин – послабити зв'язки, які утримують атоми в реагуючій молекулі. Таким чином, він ввів термін каталіз (Грецьке *kata* = повністю, *leip*=послабити).

Зазвичай каталізатор прискорює реакцію. Але в ряді випадків в даний час відомі хімічні процеси, де каталізатором безумовно, гальмує (сповільнює) швидкість реакції.

Каталізатор це речовина, яка змінює швидкість хімічної реакції, сама залишаючись хімічно незмінною в кінці реакції. Цей процес називається каталіз.

Як видно з наведеного вище визначення, каталізатор може збільшити або зменшити швидкість реакції. **Каталізатор, який підвищує швидкість реакції, називається позитивний каталізатор і процесу каталізу - позитивний або просто каталіз. Каталізатор, який уповільнює швидкість реакції, називається негативний каталізатор і процес - негативний каталіз, або інгібування.**

Напрямок зміни перебігу процесів, які відбуваються у рівноважній системі за зміни зовнішніх умов, визначається **принципом Ле-Шательє: якщо система виведена із стану рівноваги дією зовнішнього фактора, то у системі відбуваються процеси, спрямовані на послаблення дії цього фактора.**

Принцип Ле-Шательє використовують для того, щоб принципово визначити способи зміщення рівноваги ХТП у бік одержання цільових продуктів, тобто для конкретного технологічного процесу зміну тих параметрів технологічного режиму, що дадуть можливість покращити технологічні показники процесу: ступінь перетворення сировини, селективність процесу, вихід продукту.

Каталітична активність — міра здатності каталізатора прискорювати хімічну реакцію.

Ознаки або характеристики каталітичних реакцій:

(1) **Каталізатор залишається незмінним за хімічним складом та масою в кінці реакції.** Якісний і кількісний аналіз показує, що каталізатор не зазнає змін хімічної природи та маси. Тим не менш, він може піддаватися

Гомогенні хіміко-технологічні процеси. Гетерогенні (некаталітичні) хіміко-технологічні процеси.

Гомогенні процеси протікають на мікрорівні, тобто на рівні взаємодії молекул; процеси протікають з великими швидкостями, і для інтенсифікації процесів використовують зміну температури, тиску, концентрації реагуючих речовин і каталізatori. На практиці, якщо можливо, гетерогенний процес переводять в гомогенний. Прикладом такої реакції є отримання діоксиду сірки: $S + O_2 = SO_2$.

Розплав сірки подається через форсунку в піч, реакція екзотермічна; при температурі $444\text{ }^{\circ}\text{C}$ сірка переходить в пароподібний стан і реакція стає газофазною. Газофазні реакції, як правило, протікають з утворенням побічних продуктів, і тут суттєвим чинником є концентрація реагуючих речовин.

Найбільш часто з гетерогенних реакцій використовується реакція, що протікає в системах «газ-тверде тіло» (Г-Т), а також «газ-рідина» (Г-Р), «рідина-рідина (Р-Р), «тверде тіло- тверде тіло »(Т-Т), «рідина-тверде тіло»(Р-Т). Особливим класом гетерогенних процесів є каталітичні. Гетерогенний процес на відміну від гомогенного протікає на межі розділу фаз, а при наявності

інертного шару або золи всередині твердої фази хімічна реакція буде однією із стадій ХТП.

Порівняно із гомогенними, гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладнюються перенесенням речовини в об'ємі фаз та через поверхню їх розділу. Саме ця остання ознака є загальною для усіх гетерогенних процесів: хімічній взаємодії обов'язково передують перенесення реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розділу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншої фази.

Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану та фізичних параметрів фаз, які беруть участь у гетерогенному ХТП. Чим менша густина та в'язкість фази, тим інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде "рухливішою". З двох чи декількох фаз найрухливішою буде та, густина і в'язкість якої будуть найменшими. У таких системах, як $G-P$, $G-T$, рухливішою фазою буде, очевидно, газова; у системі $P-T$ - рідинна; $P-P$ - рідина з меншою в'язкістю і, відповідно, меншим поверхневим натягом. У системах $T-T$ реакції відбуваються лише на поверхні контакту, дифузійні процеси за участю реагентів практично відсутні, а тому "рухливіша" фаза у цьому випадку відсутня. Взаємодію у системі $T-T$ вирізняють з-поміж інших гетерогенних процесів і розглядають як окремий специфічний випадок - топохімічний процес.

Компоненти рухливішої фази дифундують в об'єм іншої, отже, така фаза "передає" реагент іншій, тому її називають передавальною. Та фаза, в об'єм якої переходить реагент з передавальної фази, називається приймальною. Прийнято вважати, що передавальна фаза є "зовнішньою", а приймальна - "внутрішньою" сферою у гетерогенній системі.

Загалом гетерогенний некаталітичний процес, охоплює такі послідовні стадії

1. дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу фаз;
2. дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;
3. хімічна взаємодія між реагентом з передавальної фази та реагентом приймальної фази;
4. дифузія продукту реакції в об'ємі приймальної фази до поверхні розділу фаз;
5. дифузія продукту реакції в об'ємі передавальної фази.

Гетерогенний процес $G-T$ включає п'ять стадій:

- Зовнішню дифузію реагенту через прикордонний шар газу;
- Внутрішню дифузію реагенту через шар попелу або інертний;
- Хімічну реакцію;

- Внутрішню дифузію продуктів через шар попелу або інертний шар;
- Зовнішню дифузію продуктів через прикордонний газовий шар.

Класичний приклад гетерогенного процесу - горіння вугілля.

Кожна стадія протікає зі своєю швидкістю, причому процес, що протікає з мінімальною швидкістю, буде лімітувати суммарну швидкість гетерогенного процесу.

Швидкість ХТП виражається рівнянням:

$$W_r = K \cdot A \cdot \Delta C \quad (3,34)$$

де K - коефіцієнт швидкості гетерогенного процесу; A - поверхня контакту фаз; ΔC - рушійна сила процесу

Найбільш повільними стадіями, кожна з яких може гальмувати весь процес, є:

- Хімічна реакція;
- Дифузія;
- Одночасно хімічна реакція і дифузія.

У першому випадку швидкість дифузії велика порівняно із швидкістю хімічної реакції; тоді говорять, що процес протікає в кінетичній області. У другому випадку швидкість хімічної реакції значно більше швидкості дифузії - процес протікає в дифузійній області (у зовнішньо або внутрішньо дифузійної). У третьому випадку швидкість окремих стадій порівнянна, тоді говорять, що процес протікає в перехідній (змішаною) області.

Після встановлення лімітуючої стадії процесу вживаються заходи, що забезпечують підвищення швидкості цієї стадії.

Якщо проаналізувати вплив температури у дуже широкому діапазоні її значень на швидкість гетерогенного процесу, то можна виділити три характерні ділянки: кінетична, перехідна, дифузійна.

На першій спостерігається різке зростання швидкості процесу із підвищенням температури: отже, процес лімітується хімічною взаємодією. При збільшенні температури на 10 град, коефіцієнт швидкості процесу, який в цьому випадку відповідає константі швидкості хімічної реакції зростає у 2...4 рази. Збільшення коефіцієнта швидкості реакції внаслідок інтенсифікації дифузії є порівняно незначним (на 10...30 %), отже, перша ділянка відповідає кінетичній області перебігу процесу.

Третя ділянка відповідає температурному інтервалу, в якому приріст температури незначно або й взагалі не впливає на швидкість процесу. У цій області швидкість процесу залежить лише від зміни фізичних параметрів середовища, передусім, в'язкості. Зменшення її призводить до збільшення

коефіцієнта дифузії компонентів системи. Тому цю область називають дифузійною. Температурний коефіцієнт у дифузійній області дорівнює 1,1... 1,3.

У другій, проміжній, ділянці вплив температури на швидкість гетерогенного ХТП є меншим, збільшення температури вже не спричиняє такого вагомого приросту швидкості, як у кінетичній області. Пояснюється це тим, що опір усіх чинників перебігові процесу є сумірним. Значення температурного коефіцієнта у цій області дорівнює 1,3...2.

Відомо, що при збільшенні температури на 10°C швидкість процесу зростає в 2-4 рази, в той час як коефіцієнт дифузії зростає завжди лише на 5 ... 10%, отже, визначаючи швидкість гетерогенного ХТП в залежності від температури, можна визначити лімітуючі стадії

Лімітуючі стадії гетерогенного процесу можна визначити, змінюючи температуру і швидкість газового потоку

Міняючи температуру і швидкість газового потоку, можна визначити вплив зовнішньої дифузії і швидкості хімічної реакції на швидкість гетерогенного процесу.

За впливом розмірів частинок приймальної фази на швидкість процесу визначають наявність внутрішньодифузійної області. Очевидно, якщо найповільнішою стадією гетерогенного ХТП є дифузія реагенту або продукту через шар приймальної фази (твердої частинки, краплі рідини), то із збільшенням її розмірів (радіуса) процес буде сповільнюватись, бо час, необхідний для проникнення реагенту всередину частинок або для зворотної дифузії продукту, буде зростати. Дослідження для визначення внутрішньодифузійної області здійснюють за таких температури й швидкості потоку, коли подальше їх збільшення вже не впливає на швидкість гетерогенного процесу. Результати досліджень подають у вигляді графіку залежності швидкості процесу від величини, оберненої до радіуса частинки - $1/R$

Якщо на цій залежності можна виділити ділянку, де спостерігається істотний приріст швидкості процесу із зменшенням розмірів частинки, відповідно, із збільшенням величини $1/R$, то у системі лімітуючою стадією є внутрішня дифузія, тобто процес відбувається у внутрішньодифузійній області.

Контрольні питання:

1. В чому відмінність гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
2. Стадії гетерогенного процесу.
3. Наведіть приклади гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
4. Каталіз, його види.
5. Які каталізатори, що застосовуються в хімічній технології?

ТЕМА 4: ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ

ПЛАН:

- 1 Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС
- 2 Структурні елементи хімічного реактора.
- 3 Класифікація хімічних реакторів.
4. Промислові хімічні реактори.

4.1. Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС

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

До ХР висувуються такі вимоги: *1. Максимальна продуктивність та інтенсивність роботи. Продуктивність Π розраховується як відношення маси (кількості) переробленої сировини або виробленого продукту G за одиницю часу τ , формула (1):*

$$\Pi = \frac{G}{\tau}, \quad (1)$$

а інтенсивність I – це продуктивність, віднесена до одиниці об'єму V або площі поперечного перерізу реактора S (формули 2 та 3):

$$I = \frac{G}{\tau V}, \quad (2)$$

$$I = \frac{G}{\tau S} \quad (3)$$

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

2. Високий вихід продукту, максимальний ступінь перетворення сировини і найбільша селективність процесу. Ця вимога забезпечується підбором оптимальних параметрів технологічного режиму: температури, тиску, концентрації початкових реагентів та продукції реакції, співвідношення між реагентами. Найбільша селективність для процесів досягається вибором каталітичних високоактивного каталізатора селективної дії.

3. Мінімальні енергетичні витрати на перемішування і переміщення матеріалів через реактор, а також раціональне використання теплоти екзотермічних реакцій і теплоти, яка підводиться в реактор ззовні для нагрівання реагентів до оптимальних температур. Витрату енергії на перемішування реакційних мас можна знизити, зменшивши кількість обертів мішалки або швидкості потоків реагентів, але при цьому падає швидкість тих хімічних реакцій, які відбуваються в дифузійній області, отже, в цьому випадку зменшуються інтенсивність роботи реактора і ступінь перетворення реагентів. Зниження енергетичних витрат на транспортування газів і рідин через реактор залежить від зменшення гідравлічного опору реактора, тобто насамперед спрощення його конструкції. Для найкращого використання теплоти реактор оснащують теплообмінними елементами, але це ускладнює його конструкцію.

4. Легка керуваність, усталеність параметрів і безпечність роботи. Ця вимога забезпечується простотою конструкції реактора і малими коливаннями параметрів технологічного режиму, що, в свою чергу, залежить від досконалості

вибраної технології. Виконання цієї вимоги створює передумови для повної автоматизації роботи реактора.

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

4.2. Структурні елементи хімічного реактора

Будь-який ХР складається з таких структурних елементів: реакційного об'єму, в якому власне і відбуваються хімічні реакції; пристроїв для введення і виведення матеріальних та енергетичних потоків; пристроїв для змішування і розподілу реагентів та перемішування реакційної маси; теплообмінні елементи для відведення теплоти екзотермічних реакцій і підведення теплоти для здійснення ендотермічних реакцій. На рис.4.1 показано найважливіші структурні елементи типового ХР на прикладі простого і досить розповсюдженого в хімічній промисловості реактора з механічною мішалкою і теплообмінною оболонкою.

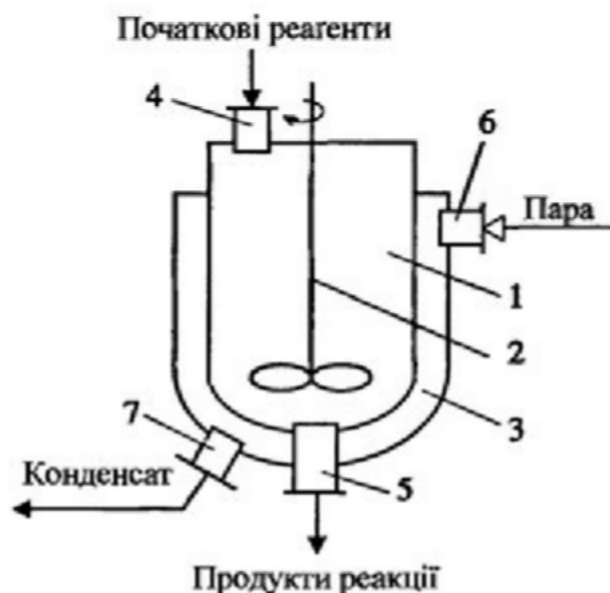


Рисунок 4.1. – Структурні елементи реактора: 1 – реакційний об’єм; 2 – пристрій для перемішування – механічна пропелерна мішалка; 3 – теплообмінна оболонка; 4,6 – пристрої для введення потоків (5 – штуцер для виведення продуктів реакції; 7 – штуцер для виведення конденсату водяної пари)

4.3. Класифікація хімічних реакторів

Хімічні реактори класифікують на підставі таких основних ознак:

- 1) за схемою руху потоків через реактор – реактори з прототечійним, протитечійним і перехресним рухом;
- 2) за структурою перемішування потоків у реакційній зоні – реактори повного (ідеального) змішування і реактори ідеального витіснення;
- 3) за тепловим режимом – реактори адіабатичні, ізотермічні і полі термічні;
- 4) за характером перебігу процесу в часі – реактори періодичної, напівперіодичної і безперервної дії;
- 5) за усталеністю параметрів роботи реактора в часі або в кожній точці його об’єму – реактори стаціонарні (з усталеним режимом) і нестаціонарні (з неусталеним режимом).

4.3. Промислові хімічні реактори

ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГОМОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

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

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

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

Камерні реактори – це циліндричні порожнисті апарати, всередині футеровані термостійкою або кисло стійкою керамікою (рис. 4.2 а). Змішувальні пристрої та пальники у цих реакторах виготовляють із легованих сталей або спеціальних металів (наприклад, для змішування водню та хлору в синтезі HCl ежектор виготовляється з танталу). Для інтенсифікації процесів і вирівнювання температурного поля в реакторі часто використовують перегородки, кільцеву насадку, тангенційне подавання газової суміші тощо. Так, для ефективного спалювання сірки її спочатку випаровують, пари сірки змішують з повітрям, реакцію здійснюють в об'ємі (рис. 4.2. б) з

перегородками, які необхідні для подовження шляху реагентів, тобто для збільшення часу перебування реагентів в апараті. Для хлорування метану використовують реактор, верхня частина якого заповнена насадкою з фарфорових кілець, що забезпечує рівномірний перебіг реакції. Усе ширше використовують тангенційне подавання суміші газів у порожнисті колонні апарати. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти для спалювання рідкої сірки використовують більш інтенсивні циклонні печі, реакційний простір яких розділений однією або двома перегородками.

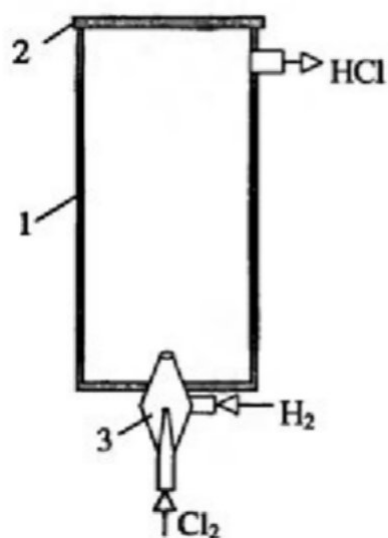


Рисунок.4.2 а. Схема реактора з ежекторним змішуванням реагентів:
1 – футерований корпус; 2 – кришка реактора; 3 – ежектор.

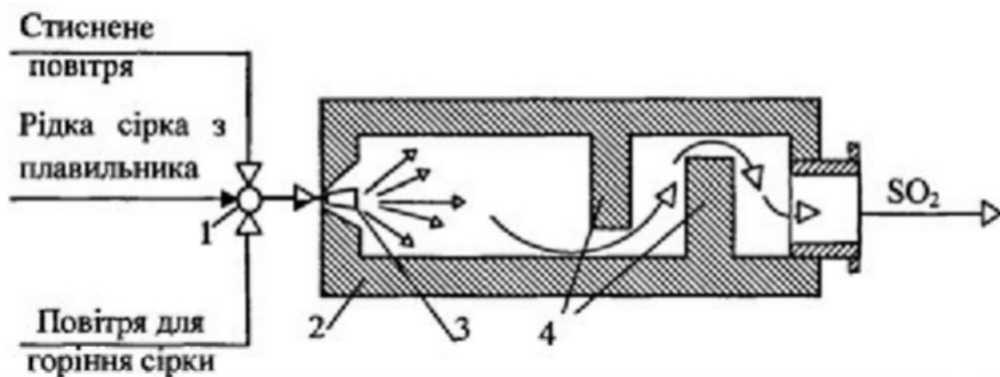


Рисунок.4.2 б. Схема камерної печі з перегородками:

1 – змішувач; 2 – корпус; 3 – форсунка; 4 – перегородки

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

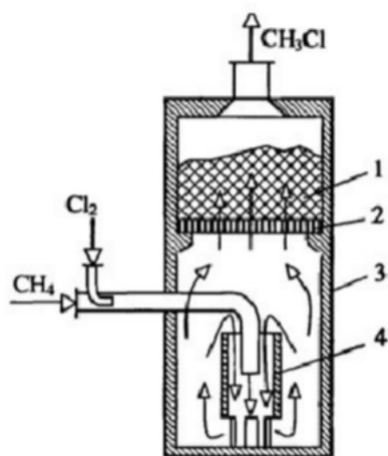


Рисунок.4.3. – Схема реактора для хлорування метану: 1 – насадка; 2 – колосникові ґрати; 3 – корпус; 4 – пристрій для циркуляції газу

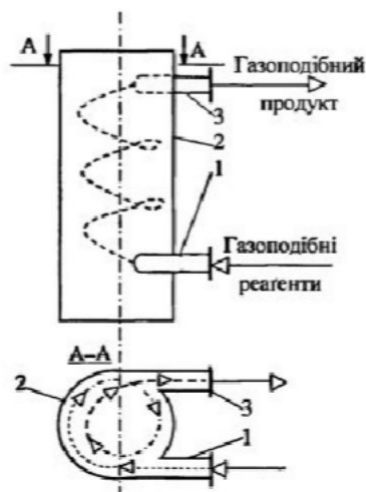


Рисунок.4.4. – порожнистий реактор з тангенційним введенням реагентів: 1 – штуцер для подавання реагентів; 2 – корпус; 3 – штуцер для виведення продуктів

Трубчасті реактори за конструкційними особливостями поділяють на два типи: "кожухотрубний теплообмінник" і "труба в трубі". У трубчастому реакторі типу "кожухотрубний теплообмінник" (рис.4.5.) газофазові реагенти подаються трубним, а теплоносій – міжтрубним простором.

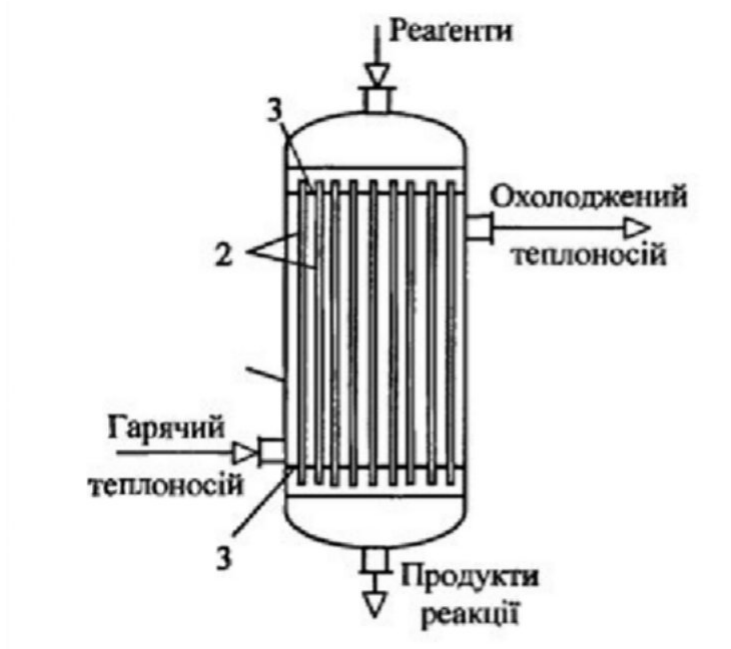


Рисунок 4.5. – Трубчастий реактор типу "кожухотрубний теплообмінник": 1 – корпус; 2 – труби; 3 – трубні ґрати

Реактори типу "труба в трубі" (рис. 4.6) зазвичай використовують для реакцій, що відбуваються з великим тепловим ефектом. Кількість труб, розміщених послідовно і з'єднаних колінами, може сягати 15 і більше – разом вони утворюють секцію.

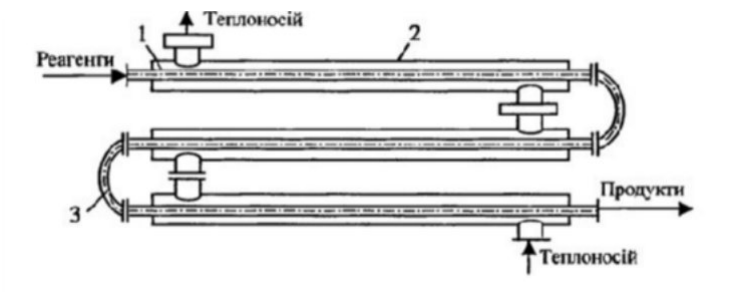


Рисунок 4.6. – Схема реактора типу "труба в трубі": 1 – внутрішня реакційна труба; 2 – зовнішня труба-оболонка

У реакторах великої потужності встановлюють десятки секцій, які об'єднують колекторами. Трубчасті реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – переважно полі термічні, за рухом потоків – зазвичай прямиотечійні. Для рідкофазових гомогенних процесів використовують реактори з перемішувальними пристроями, камерні, трубчасті, багатосекційні реактори, автоклави (апарати, що працюють під тиском).

Більшість реакторів із перемішувальними пристроями – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками (рис.4.7) чи пневматично або за допомогою струменево-ежекторного пристрою.

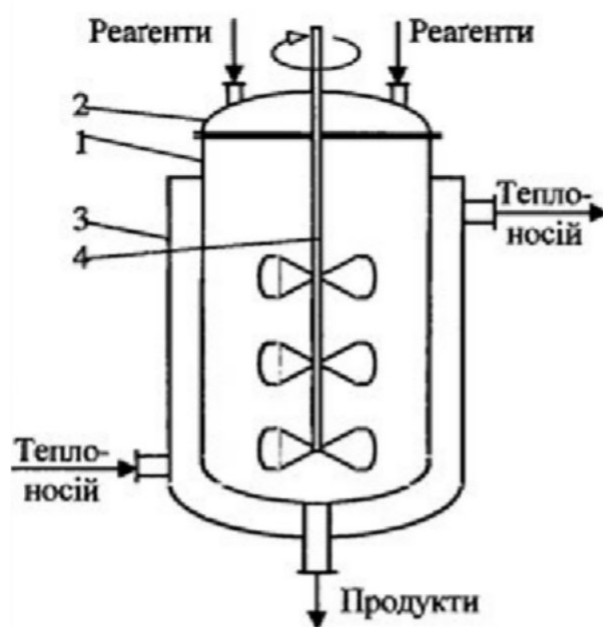


Рисунок 4.7. – Схема реактора перемішування: 1 – корпус, 2 – кришка; 3 – теплообмінна оболонка; 4 – мішалка

Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від його густини і в'язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать

пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше застосовують мішалки шнекового типу.

ПРОМИСЛОВІ ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

1 Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі газ – рідина

Для здійснення гетерогенних процесів у системі Г – Р використовують типові обладнання, в якому відбуваються не тільки хімічні, але й фізичні масообмінні (абсорбція й десорбція, випаровування, дистиляція та ректифікація, промивання газів тощо) та теплообмінні процеси. Залежно від конструкції, режиму руху та методів організації контакту газової та рідкої фаз, тобто способів збільшення площі поверхні рідкої фази, розрізняють колонні, пінні та трубчасті реактори.

Колонні реактори поділяються на плівкові (насадкові, трубчасті та пластинчаті), барботажні (з ситоподібними або ковпачковими тарілками), з розпилюванням рідини (порожниста колона, циклонний скруббер, реактор з розпиленням рідини типу «труба Вентурі» тощо). За режимом руху фаз ці реактори можуть бути протічними, протитічними та із перехресним рухом фаз. У колонних плівкових реакторах контакт фаз відбувається на поверхні насадки (рис.4.8 ,а), якою рідина стікає тонкою плівкою. Плівковий реактор – це циліндрична колона, в нижній частині якої розміщена опорна тарілка (колосник). На ній насипом (навалом) або впорядкованими рядами вкладають насадку, що зрошується рідиною, яка подається зверху через спеціальні зрошувальні пристрої. За гідродинамічним режимом ці реактори наближаються до РІВ, працюють переважно у протитічному режимі, за тепловим режимом роботи – адіабатичні.

Насадки повинні відповідати таким вимогам: мала насипна маса, велика питома площа поверхні, великий вільний об'єм, низький гідравлічний опір,

добре змочування та рівномірність розподілу рідини, висока механічна міцність і корозійна стійкість у різних хімічних середовищах. Універсальних насадок, які відповідали б усім зазначеним вимогам, не існує, тому при їх виборі керуються конкретними умовами роботи реактора. У промисловості переважно використовують насадки різної форми, а саме: кільцеву (переважно кільця Рашига), сідла, хордову тощо.

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

До плівкових колонних реакторів належать також реактори з листовою насадкою і трубками (рис. 4.8 ,б).

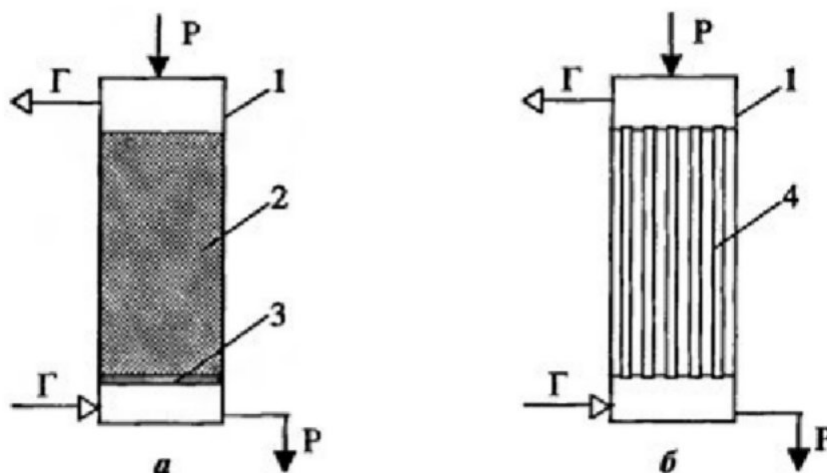


Рисунок 4.8. – Плівкові колонні реактори: а – з насадкою; б – з трубками; 1 – корпус; 2 – насадка; 3 – ґрати; 4 – трубки

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

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

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

Недоліки колонних плівкових реакторів: порівняно невисока інтенсивність роботи, значні витрати енергії за рідиною, велика витрата металу на їх виготовлення, громіздкість, труднощі з відведенням теплоти. Принцип роботи барботажних реакторів полягає в барботажі газу через шар рідини та диспергуванні бульбашок у цьому шарі. Поверхня масообміну в барботажних апаратах, де рідина є однорідним середовищем, а газ – дисперсною фазою, еквівалентна сумарній поверхні бульбашок газу. Залежно від способу створення міжфазної поверхні (поверхні масообміну) барботажні реактори поділяються на апарати із суцільним барботажним шаром, тарілчастого типу, з плаваючою рухомою насадкою та з механічним перемішуванням рідини.

Реактори із суцільним барботажним шаром (рис. 4.9, а) – це порожнисті циліндричні апарати, у нижній частині яких знаходиться перфорована тарілка (грати), що служить для розподілу потоку газу на окремі струмені чи бульбашки. На тарілці знаходиться шар рідини, через який барботує газ – при цьому утворюється суцільний барботажний шар.

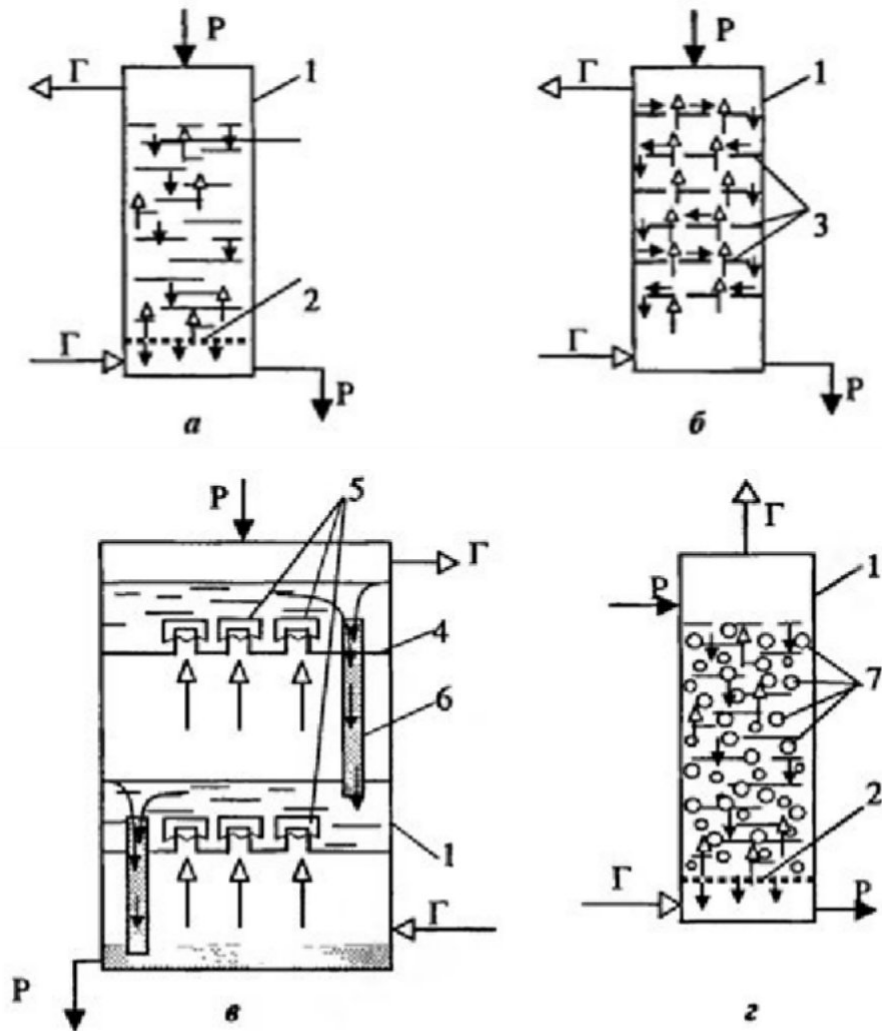


Рисунок 4.8. – Барботажні реактори: а – із суцільним барботажним шаром; б – тарілковий із ситоподібними тарілками; в – тарілковий із ковпачковими тарілками; г – з плаваючою насадкою : 1 - корпус; 2 – грати (перфорована тарілка); 3 – ситоподібні тарілки; 4 – тарілка; 5 – ковпачки; 6 – переливний пристрій; 7 – плаваюча насадка

Недоліком таких реакторів є порівняно невисока швидкість руху газу (0,3...0,4 м/с) і наявність поздовжнього перемішування рідини, що зменшує інтенсивність масопередачі. Значно вищі інтенсивність роботи та селективність процесу мають тарілчасті апарати (рис.4.8., б, в). За допомогою тарілок досягається збільшення площі контакту газової та рідкої фаз. Залежно від конструкції тарілок і швидкості проходження газу через шар рідини

розрізняють три гідродинамічні режими роботи барботажних апаратів: бульбашковий, пінний і струменевий (цівковий). Кожен із цих режимів відрізняється структурою барботажного шару, від якої залежить поверхня масопередачі, гідравлічний опір шару та масообмінні характеристики апарата.

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

У нижній частині реактора з плаваючою (рухомою) насадкою (рис. 4.8., г) встановлено перфоровану тарілку з розміщеною на ній насадкою, яка внаслідок висхідного руху потоку розчину набуває плавучості. Як насадку використовують порожнисті або суцільні кулі, а також укорочені кільця Рашіга, напівкільця, ребристу насадку, кубики, піраміди, диски, воланчики, напівсфери тощо. Насадку виготовляють із полімерних матеріалів, гуми, легких металів і сплавів. Найефективнішою є кульова насадка з полімерних матеріалів, що легко переходить у завислий стан. Зазвичай у таких апаратах над шаром насадки встановлюють ґрати для запобігання винесення насадки.

Перевагою апаратів цього типу є висока інтенсивність за помірного гідравлічного опору. Барботажні реактори з механічним перемішуванням рідини конструктивно є аналогічними до реакторів для здійснення гомогенних рідкофазових процесів.

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

Принцип роботи реакторів з розпилюванням рідкої фази полягає у диспергуванні рідини в потоці газу. У цьому випадку суцільною фазою є газовий потік, а дисперсною – рідина. Поверхня масообміну дорівнює

сумарній поверхні крапель, що утворюються внаслідок розбрискування рідини.

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

У реакторах з форсунковими розпилювачами міжфазна поверхня формується внаслідок розпилення рідини в реакційному об'ємі форсунками (рис. 4.9).

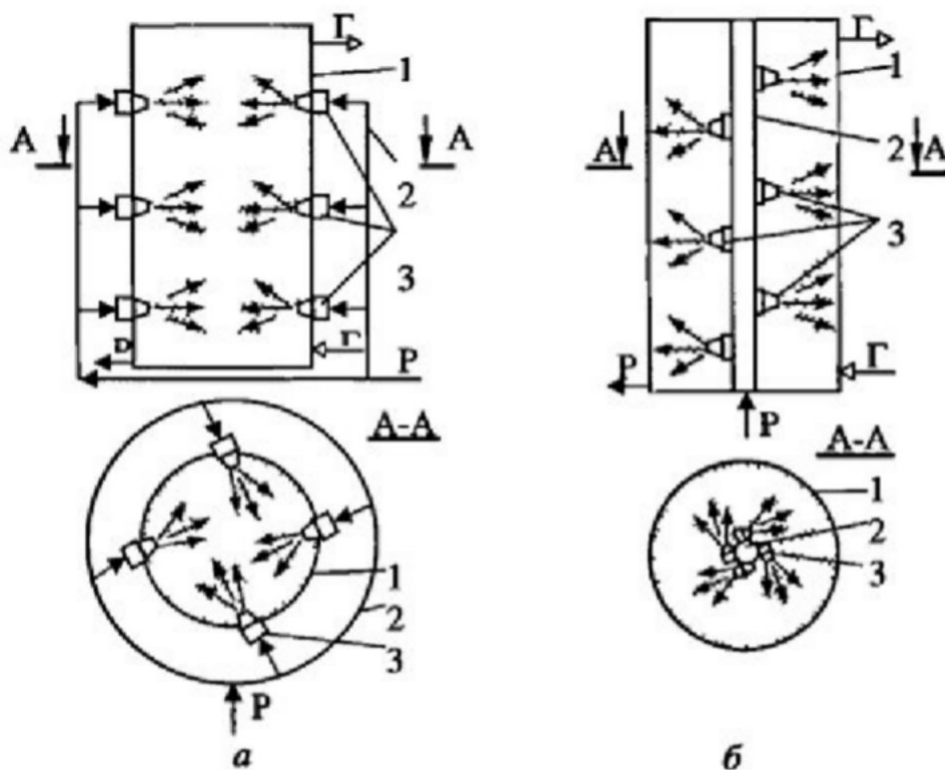


Рисунок 4.9. – Реактори з розпиленням рідини з різним розташуванням форсунок: а – на внутрішній поверхні корпусу; б – на центральному колекторі: 1 – корпус; 2 – колектор; 3 – форсунки

2 Промислові реактори для системи газ – тверда речовина

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

$\Gamma - T$ є різні види процесів твердих матеріалів. Під час випалювання твердих матеріалів можуть відбуватись найрізноманітніші процеси, наприклад, сублімація, піроліз, окиснення, відновлення, термічна дисоціація, кальцинація тощо. Процеси можуть відбуватись у твердій фазі, на поверхні розділу твердої і газової фаз або, навіть, у газовій фазі. Під час випалювання деколи відбувається плавлення (топлення) твердого матеріалу, внаслідок чого з'являється рідка фаза, яка також може взаємодіяти з іншими компонентами гетерогенної системи.

Газова фаза, що утворюється в процесах піролізу і випалювання твердих матеріалів, служить не тільки реагентом, але теплоносієм (під час півкоксування, кальцинації тощо) або, навпаки, охолоджувальним агентом – для охолодження продуктів випалювання (випалювання сульфідів металів у виробництві сульфатної кислоти, кольоровій металургії, у разі газифікації палива, у виробництві у виробництві матеріалів тощо). Переважна більшість некаталітичних процесів у системі $\Gamma - T$ відбувається за високих температур, тому відповідні хімічні реактори мають загальну назву – печі.

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

Промислові печі класифікують за такими ознаками: джерелом теплової енергії; способом нагрівання; технологічним призначенням; способом завантаження тощо. За джерелом теплової енергії розрізняють: 1)паливні печі, в яких теплота виділяється внаслідок згорання палива; 2)електричні печі, в яких електрична енергія перетворюється в теплову; 3)печі, в яких необхідна температура досягається внаслідок теплоти екзотермічної реакції, що відбувається в апараті. За способом нагрівання розрізняють: 1)печі прямого нагрівання; 2)печі непрямого нагрівання, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається через стінку (наприклад, печі півоксування і коксування із зовнішнім обігрівом, реторні, тигельні, муфельні та трубчасті печі).

Печі прямого нагрівання, у свою чергу, поділяють на: а)печі, в яких джерело теплової енергії безпосередньо контактує з матеріалом (цементні печі, печі кальцинації у виробництві глинозему, електродугові печі); б)печі, в яких теплова енергія виділяється безпосередньо в матеріалі, що нагрівається (наприклад, шахтні печі, в яких випалюється шихта з паливом, при випалюванні колчедану, термоокиснювальному піролізі метану); в)печі, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, гарячим повітрям або топковими газами; г)печі, в яких основна частина теплової енергії надходить внаслідок випромінювання розжареними твердими тілами (тунельні печі, печі відбиття). За технологічним призначенням розрізняють печі для виділення вологи з твердих матеріалів, які називають сушарками; печі нагрівання – апарати для нагрівання матеріалу без зміни їх агрегатного стану (термічне оброблення металів, відпалювання скла); плавильні печі для розтоплення матеріалу (електропечі, вагранки); випалювальні печі для випалювання мінеральної сировини і виробів із неї (випалювання колчедану, вапняку, кераміки); печі піролізу для термічного перероблення палива без доступу повітря тощо.

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

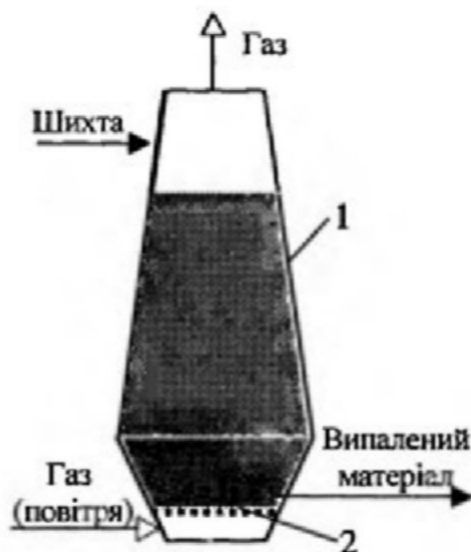


Рисунок 4.10. – Шахтна піч: 1 – корпус; 2 – колосник.

Шахтні печі – це паливні печі прямого нагрівання. Виділення теплоти відбувається в самому матеріалі, що нагрівається, внаслідок окиснення твердого палива (коксу), яке входить до складу шихти – суміші твердої сировини та палива. Робочий простір шахтних печей витягнутий вздовж вертикальної осі і утворює реакційний об’єм круглого або прямокутного перерізу (рис. 4.10.).

Шахта заповнена шихтою, яка утворює високий фільтрувальний шар. Твердий матеріал повільно рухається вниз протитечею до газів, що реагують з твердим матеріалом на поверхні і в його порах. Обидві фази рухаються в режимі, до ідеального витіснення. Шахтні печі дуже розповсюджені в промисловості і використовуються для виплавлення чавуну, випалювання вапняку і сульфідних руд, газифікації твердого палива, півкоксування вугілля та торфу тощо. Працюють шахтні печі в політермічному режимі. Вони мають

великі розміри і велику продуктивність, порівняно прості конструктивно і легкі в обслуговуванні. Працюють безперервно, повністю механізовані і значною мірою автоматизовані. Інтенсифікація тепло – і масообміну в шахтних печах досягають використанням протитечії реагентів (матеріалу, що обпалюють, і газів), високою швидкістю дуття (подачі газового потоку), збагаченням дуття киснем. Для інтенсифікації процесу твердо фазову сировину попередньо збагачують або використовують пористий твердий матеріал.

Механічні поличкові печі належать до печей прямого нагрівання, теплота виділяється внаслідок екзотермічних реакцій або підводиться з гарячим повітрям чи топковими газами. У цих печах перемішування реагентів, розвиток і оновлення реакційної поверхні подрібненого твердого матеріалу здійснюється механічними мішалками, які переміщують і перекидають твердий матеріал на полицях печі (рис.4.11). Тверда подрібнена сировина через пристрій для завантаження подається на верхню полицю. Внаслідок обертання механічної мішалки, яка складається із вала (3), до якого прикріплено скребки (4) із зубцями (5), твердий матеріал переміщується полицю. Зубці орієнтовано так, що на верхній (першій) і всіх непарних за рахунком полицях сировина переміщується від периферії до центра, де розміщені пересипні отвори. Через них сировина пересипається на полиці, розташовані нижче – парні за рахунком. На цих полицях сировина переміщується, навпаки, від центра до периферії, де також облаштовано пересипні отвори. На кожній із полиць сировина переміщується за траєкторією, яка відповідає плоскій спіралі. Отже, час перебування сировини та площа поверхні контакту фаз, навіть на одній полиці, є значним, що загалом забезпечує високий ступінь випалювання (перетворення) твердофазового матеріалу. Механічні поличкові печі працюють за принципом

протитечії, за газовою фазою вони наближаються до РІВ, за тепловим режимом – полі термічні.

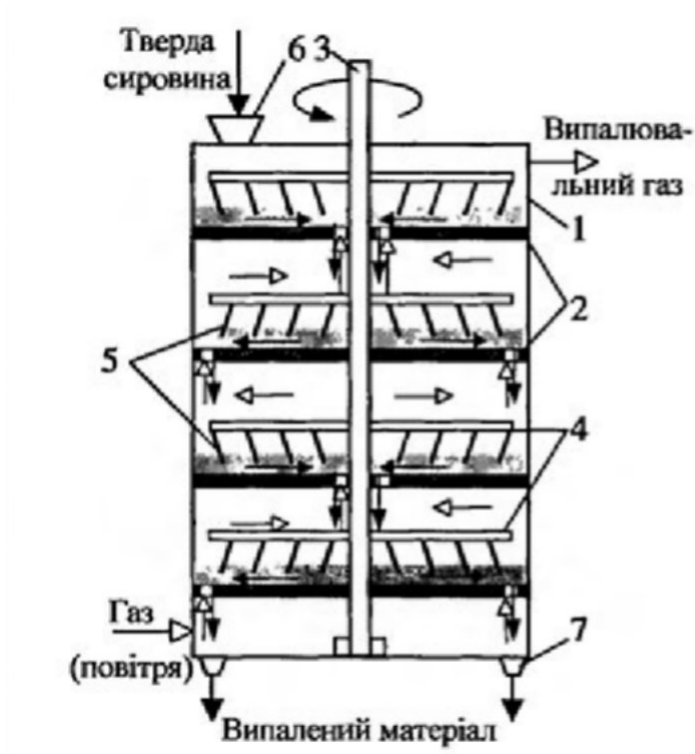


Рисунок 4.11. – Механічна поличкова піч: 1 – корпус; 2 – поличка; 3 – вал; 4 – скребки; 5 – зубці; 6 – пристрій для завантаження сировини; 7 – пристрій для вивантаження прожареного матеріалу

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

Печі пилеподібного випалювання (ППВ) (рис. 4.12) належать до печей прямого нагрівання, в яких використовується теплота екзотермічних реакцій.

У цих печах тонкоподрібнений матеріал, що випалюється, розпилюється форсунками в реакційному об'ємі. Площа поверхні взаємодії твердого матеріалу з газом набагато більша, ніж у печах інших типів. ППВ –

це сталевий циліндричний апарат, футерований шамотною (вогнетривкою) цеглою з форсунками (соплом) для розпилення матеріалу, штуцерами для введення і виведення газу (повітря) і твердого залишку. Сухий подрібнений матеріал з первинним повітрям вдувається через форсунку всередину розжареної печі. Під напором струменя повітря пилоподібний матеріал підіймається у верхню частину печі, попередньо змішуючись із вторинним повітрям, яке вдувається в піч для повнішого випалювання твердофазової сировини. Процес триває всього декілька секунд. Внаслідок значної екзотермічності процесів, що відбуваються у зоні випалювання, частинки твердого матеріалу сплавляються. Для того, щоб уникнути налипання розплавленого матеріалу на кришці печі розташовано екранні охолоджувальні труби, через які протікає вода. Випалений матеріал падає донизу і виводиться з печі через нижній штуцер.

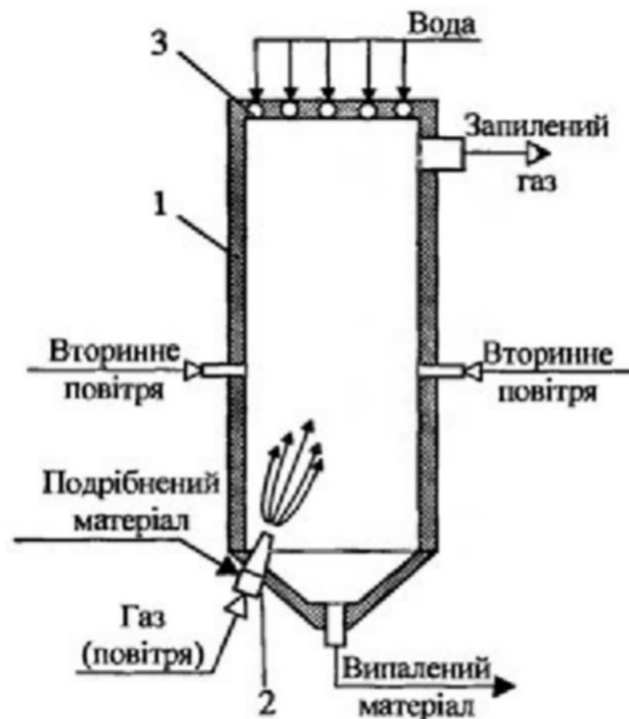


Рисунок 4.12. – Піч пилоподібного випалювання: 1 – корпус; 2 – форсунки; 3 – екрануючі охолоджувальні труби

За характером перемішування ППВ наближується до РІЗ за обидвома фазами, перемішування реагентів здійснюється прямиотечійно, температурний режим – ізотермічний. Такі печі використовують, наприклад, для випалювання сульфідів металів. Печі пилеподібного випалювання прості за конструкцією, але характеризуються високим пилевинесенням і нестійкою роботою, а твердий матеріал, який подається у піч, повинен бути сухим, тонкоподрібненим і монодисперсним.

У печах киплячого шару (КШ) (рис.4.13) частинки подрібненого матеріалу безперервно подаються на колосник, під який вдувається повітря або топкові гази з швидкістю, яка дає змогу утворити псевдозріджений шар.

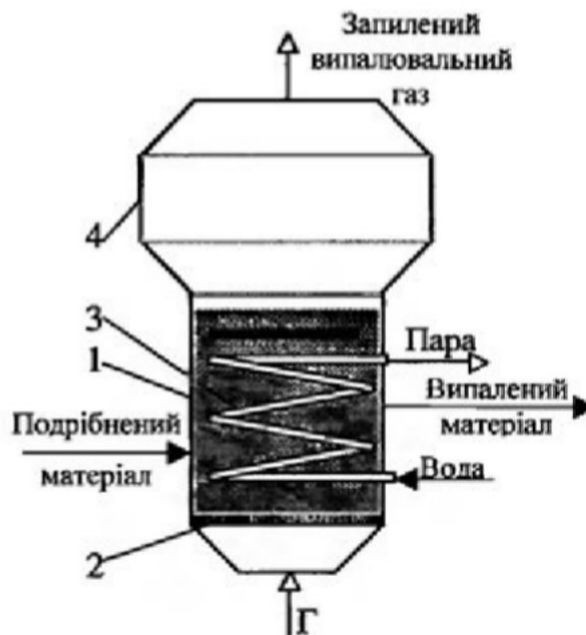


Рисунок 4.13. – Піч киплячого шару (КШ): 1 – корпус; 2 – колосник; 3 – теплообмінник; 4 – сепараційний простір

У печах КШ поверхня твердих частинок еквівалентна поверхні контакту фаз) повністю омивається газом, тобто максимально бере участь у процесі. Велика турбулентність двофазового середовища і мінімальний дифузійний опір підвищує коефіцієнти тепло – і масо передачі в реакційній системі. Завдяки перехресному рухові реагентів в таких печах забезпечується

висока рушійна сила процесу, внаслідок чого швидкість перебігу процесу є максимальною. Час контактування в печах КШ дорівнює декілька секунд, тоді як у механічних печах він вимірюється годинами. Печі КШ інтенсивніші від механічних поличкових в 10 разів і в 1,5...2 рази – від ППВ. Піч КШ працює у режимі РІЗ як ізотермічний реактор – для цього в зоні киплячого шару розміщують змійовики з охолоджувальною водою або парові труби котла – утилізатора. З метою інтенсифікації роботи розроблено конструкції печей, які комбінуються з циклонами. У таких печах швидкість газу вища від швидкості винесення частинок, але винесені частинки вловлюються в циклоні і повертаються в шар. Ці печі мають найвищу інтенсивність роботи. Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного гару (до 200 г/м³). Печі КШ широко використовують у промисловості, зокрема, для випалювання колчедану, сульфід руд кольорових металів, вапняку, спалювання і газифікації твердого палива, розкладу мірабіліту $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ тощо.

Контрольні запитання

1. Камерні і трубчасті реактори, їх особливості.
2. Реактори типу ”труба в трубі”.
3. Реактори з пневматичним перемішуванням.
4. Яким чином можна здійснити перемішування реагентів у хімічних реакторах.
5. Дайте характеристику реакторам для здійснення гетерогенних процесів у системі газ – рідина.
6. Особливості промислових реакторів для системи газ – тверда речовина.
7. Печі, їх види.

ТЕМА 5 ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

1 Сировина, хімізм процесу. Функціональні схеми.

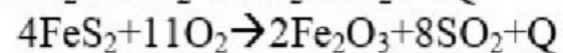
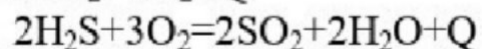
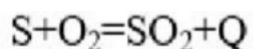
2 Технологічна схема виробництва.

Серед мінеральних кислот, які виробляються хімічною промисловістю, сульфатна кислота за обсягами виробництва та використання займає перше місце. Це пояснюється, перш за все, тим, що вона є однією з найсильніших і найдешевшою із усіх кислот, не димить і не має запаху. Концентрована сульфатна кислота не руйнує чорних металів, знаходиться у рідкому стані в широкому температурному інтервалі (від - 40 ...- 20 °С до 260...336,5 °С). Ці властивості зумовлюють її дуже широке використання. Зараз сировиною для виробництва сульфатної кислоти є переважно сірка. У природі сірка знаходиться у вільному стані (природні самородні руди) та хімічно зв'язаному: сульфідна сірки (сульфіди заліза та кольорових металів, сірководень) і сульфатна (сульфати лужних та лужноземельних металів). Як шкідливі домішки сполуки сірки знаходяться у вугіллі, нафті, природному газі та багатьох інших корисних копалинах. Виробництво сульфатної кислоти охоплює такі основні стадії:

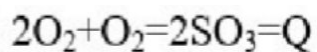
1. Окиснення сірковмісної сировини з одержанням сірки (IV) оксиду.

2. Окиснення сірки (IV) оксиду до SO₃.

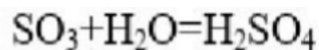
3. Абсорбція SO₃ з одержанням сульфатної кислоти. Спалювання сірковмісної сировини з одержанням сірки (IV) оксиду, залежно від виду вихідної сировини, описується такими рівняннями:



Окиснення сірки (IV) оксиду до сірки (VI) оксиду здійснюють каталітично, тобто контактним методом:



Абсорбцію сірки (VI) оксиду з утворенням сульфатної кислоти спрощено можна описати рівнянням



Хоча на практиці абсорбцію здійснюють концентрованою (98,3%-ю) сульфатною кислотою. Зараз у промисловості використовують декілька схем виробництва сульфатної кислоти, зокрема, одинарного контактування, подвійного контактування і подвійної абсорбції та циклічні. Функціональну схему виробництва сульфатної кислоти із сірки за методом одинарного контактування подано на рис.5.1. та подвійного контактування рис. 5.2.:



Рисунок 5.1. – Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти методом одинарного контактування



Рисунок 5.2. – Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти методом подвійного контактування і подвійної абсорбції

Для збільшення продуктивності за сульфатною кислотою і зменшення викидів у довкілля токсичної домішки сірки (IV) оксиду застосовують схеми з подвійними контактуванням та абсорбцією або ж процес здійснюють за циклічною (замкнутою) схемою з використанням технічного кисню (рис.5.3).

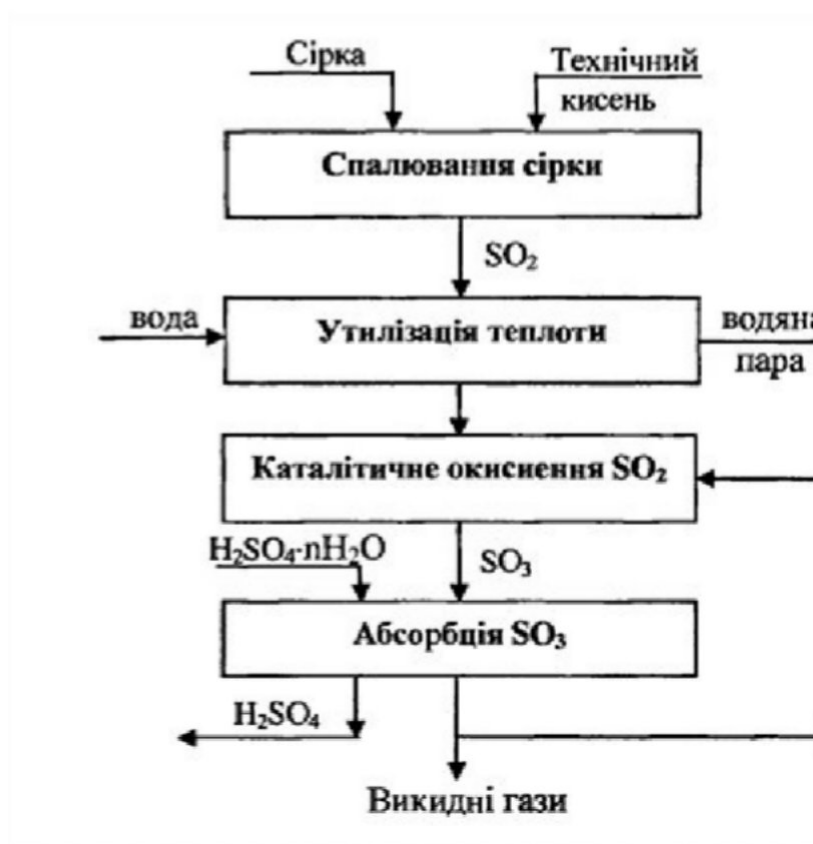


Рисунок 5.3. – Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти циклічним методом.

2. Технологічна схема виробництва

На рис. 5.4 наведено технологічну схему виробництва сульфатної кислоти методом подвійного контактування та подвійної абсорбції з природної або газової сірки, що не містить каталітичних отрут (сполук арсену, селену, хлору тощо). Розтоплену і відфільтровану від мінеральних і бітумінозних домішок сірку спалюють в атмосфері попередньо висушеного повітря в печі 1. Отриманий пічний газ з масовою часткою SO_2 -10% і температурою $-1000\text{ }^\circ\text{C}$ охолоджують у котлі – утилізаторі 2 до $420\dots440\text{ }^\circ\text{C}$ і подають у п'ятишаровий контактний апарат 3. У першому шарі каталізатора ступінь окислення дорівнює 68,6%, а температура зростає до $586\text{ }^\circ\text{C}$. Газ після першого шару охолоджують у виносному теплообміннику 4 до температури $482\text{ }^\circ\text{C}$ і подають в другий шар, де ступінь окиснення досягає 87,5%, а температура – $522\text{ }^\circ\text{C}$. Як і в попередньому випадку, газ охолоджують у

виносному теплообміннику 4 до 450 оС і подають у третій шар каталізатора. Там ступінь контактування досягає 93...95%, а температура – 440 °С. Після третього шару газ охолоджують у теплообміннику 4 до температури – 100 °С і подають в абсорбер 6, у якому сірки (VI) оксид поглинають концентрованою (98,3% -ю) сульфатною кислотою практично повністю.

Після абсорбера 6 газову суміш із співвідношенням $O_2:SO_2-10:1$ нагрівають у теплообмінниках 4 до температури 436 °С і подають у четвертий шар каталізатора. Сірки (IV) оксид (- 0,5%), який міститься у газовій суміші, окислюється на 97,4% і подається у п'ятий шар. Охолодження газової суміші перед п'ятим шаром здійснюють додаванням холодного повітря. Загальний ступінь окислення після п'ятого шару є не меншим, ніж 99,5%. Після п'ятого шару газову суміш охолоджують у котлі – утилізаторі 10 і подають у моногідратний абсорбер 7 другого ступеня. Після абсорбції SO_3 відхідні газивикидають у атмосферу.

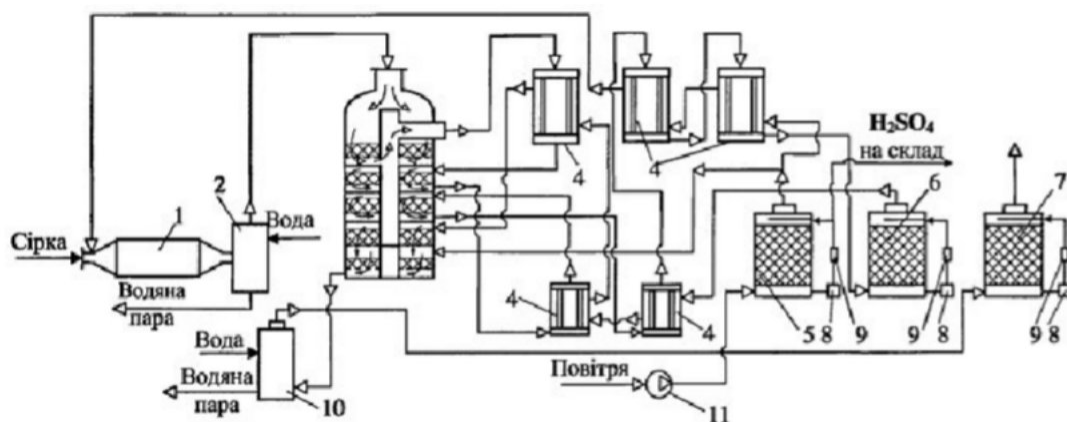


Рисунок 5.4. – Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти методом подвійного контактування та подвійної абсорбції: 1 – піч; 2, 10 – котел – утилізатор; 3 – контактний апарат; 4 – теплообмінники; 5 – сушильна башта; 6 – моногідратний абсорбер першого ступеня; 7 – моногідратний абсорбер другого ступеня; 8 – ємкість; 9 – холодильник; 11 – повітря-нагнітач

Абсорбцію сірки (VI) оксиду здійснюють у баштах з насадкою, яку

зрошують 98,3% - ю сульфатної кислоти. Для покращання абсорбції кислоти,

яка надходить в абсорбери, охолоджують у змішувальних холодильниках 9 повітрям або водою до температури 60...70 оС. В абсорберах циркулює набагато більша кількість кислоти, ніж потрібна для зв'язування сірки (VI) оксиду. Її витрату розраховують за тепловим балансом. Невелику частку кислоти передають у сушильну башту 5, а з неї відбирають готову продукцію.

Абсорбцію сірки (VI) оксиду здійснюють у баштах з насадкою, яку зрошують 98,3% - ю сульфатної кислоти. Для покращання абсорбції кислоту, яка надходить в абсорбери, охолоджують у змішувальних холодильниках 9 повітрям або водою до температури 60...70 оС. В абсорберах циркулює набагато більша кількість кислоти, ніж потрібна для зв'язування сірки (VI) оксиду. Її витрату розраховують за тепловим балансом. Невелику частку кислоти передають у сушильну башту 5, а з неї відбирають готову продукцію.

Контрольні запитання

1. Застосування сульфатної кислоти.
2. Хімізм процесу виробництва сульфатної кислоти.
3. Охарактеризуйте технологічні схеми одержання H_2SO_4 , які застосовуються в хімічній технології.

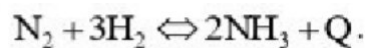
ТЕМА 6: ВИРОБНИЦТВО АМОНІАКУ

ПЛАН:

1. Фізико-хімічні основи синтезу
2. Функціональна схема одержання амоніаку з азотоводневої суміші
3. Технологія амоніаку.

1. Фізико-хімічні основи синтезу

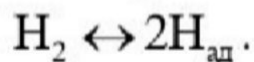
Синтез амоніаку відбувається за реакцією:



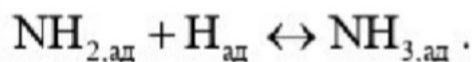
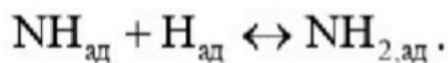
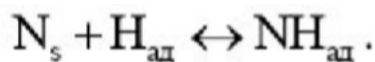
Для зсуву рівноваги в бік утворення амоніаку необхідно збільшувати тиск і знижувати температуру. У разі підвищення тиску збільшується вихід амоніаку та збільшується швидкість реакції, тобто продуктивність. Але за підвищеного тиску збільшується вартість обладнання і експлуатаційні ризики та підвищуються енерговитрати. Залежно від тиску існує 3 типи установок: до 19 МПа – установки низького тиску; 20...44 МПа – установки середнього тиску; 45...100 МПа – установки високого тиску. Економічно найвигідніші установки середнього тиску, які працюють за тиском 30 МПа. Вплив тиску на вихід амоніаку наведено на рис. 2.4, де Z – рівноважна мольна частка амоніаку. Негативно впливають на рівновагу домішки інертів в АВС – метану (1...1,1 %) та аргону (0,3 %). Вони не приймають участі в реакціях, но поступово накопичуються у циклі та суттєво зменшують рівноважну концентрацію амоніаку (Z). Реакція відбувається за участю каталізатора, основний компонент якого – пористе залізо, одержане з магнетиту Fe_3O_4 . Активатори: Al_2O_3 – для збереження структури (запобігає укрупненню кристалів), CaO , K_2O – для видалення амоніаку з поверхні каталізатору. Отже процес синтезу амоніаку – це процес гетерогенного каталізу, який складається з таких стадій:

1. Підведення реагентів з ядра газового потоку до зовнішній поверхні каталізатора і далі через систему пор – до внутрішній поверхні зерна.

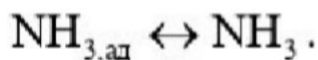
2. Дисоціативна адсорбція азоту і водню



3. Реакції на поверхні каталізатора:



4. Десорбція амоніаку



5. Відведення амоніаку через систему пор і ламінарний суміжний шар в ядро газового потоку. Лімітуюча стадія – адсорбція азоту.

2 Функціональна схема одержання амоніаку з азотоводневої суміші

Рівноважна ступінь перетворення невелика (20...40 %) і за один прохід через каталізатор не досягається. Виробництво будується за циклічною схемою: амоніак легко відділяють в процесі конденсації, а суміш, яка не прореагувала повертають на синтез (рис. 6.1).

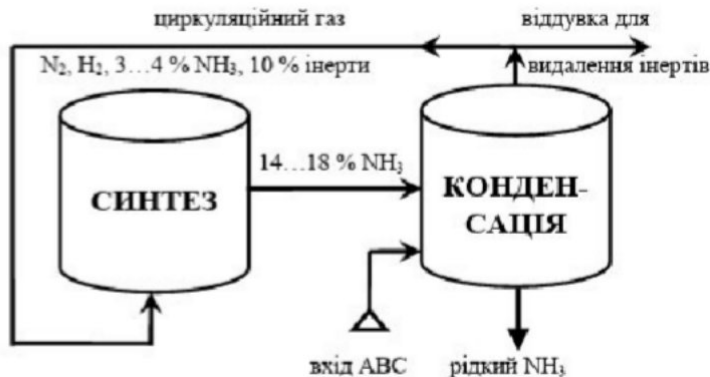


Рисунок 6.1. – Функціональна схема одержання амоніаку

3 Функціональна схема двоступеневої конденсації амоніаку

Конденсацію амоніаку здійснюють у два ступеня (рис. 6.2):

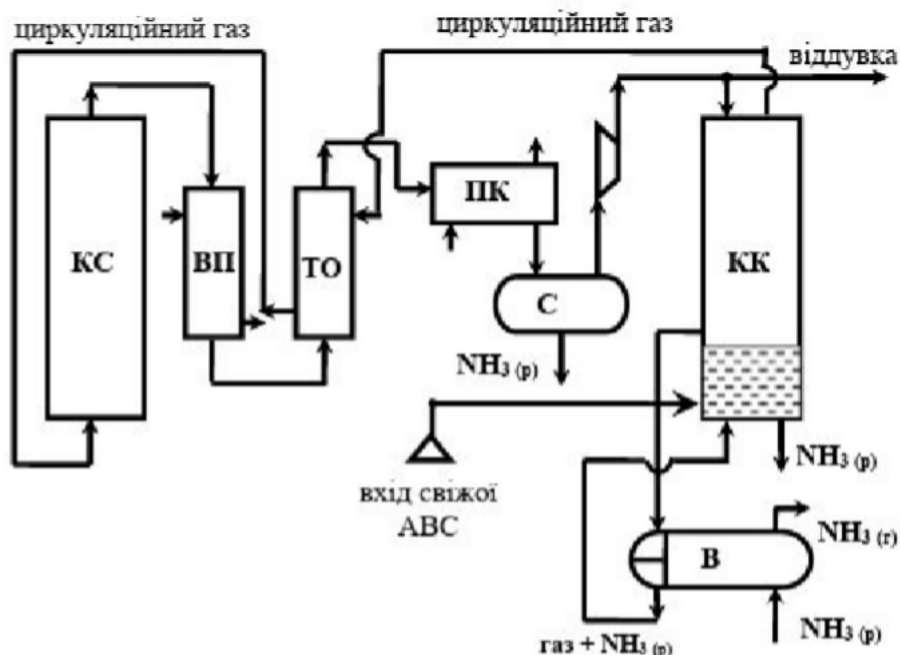


Рисунок 6.2. – Функціональна схема двоступеневої конденсації амоніаку

4 Технологія амоніаку

На рис. 6.3. наведено схему агрегату потужністю 1500 т/добу, що включає двоступінчасту пароповітряну конверсію метану,

високотемпературну і низькотемпературну конверсію CO, моноетаноламінове очищення від CO₂, остаточне очищення від CO і CO₂ каталітичним гідруванням (метанування) і синтез амоніаку. Природний газ під тиском 4 МПа після очищення від сполук сульфуру змішується з парою у співвідношенні пара : газ = 3,7 : 1, підігрівається в теплообміннику відхідними газами і надходить у трубчасту піч з топкою, у якій спалюється природний газ. Процес конверсії метану з водяною парою до утворення карбон(II) оксиду перебігає на нікелевому каталізаторі за 800 ± 50 °С. Вміст метану в газі після першого ступеня конверсії становить 9...10 %. Далі газ змішується з повітрям і надходить у шахтний конвертор, де відбувається конверсія залишкового метану киснем повітря за 900...1000 °С і співвідношенні пара : газ = 0,8 : 1. Із шахтного конвертора газ направляють в котел-утилізатор, де одержують пару високих параметрів (1·МПа, 480 °С), яку використовують в газових турбінах відцентрових компресорів. З котлаутилізатора газ надходить на двоступеневу конверсію карбон(II) оксиду. Конверсія CO здійснюється спочатку в конверторі 1-го ступеня на середньо температурному залізохромовому каталізаторі за 430...470 °С, потім у конверторі 2-го ступеня на низькотемпературному цинкхроммідному каталізаторі за 200...260 °С. Між першим і другим ступенями конверсії встановлюють котел-утилізатор; тепло використовують для регенерації моноетаноламінового розчину. Далі газ надходить у абсорбер, зрошуваний холодним розчином моноетаноламіну, де за 30...40 °С відбувається очищення газу від CO₂, CO, і O₂. Залишки сполук кисню гідруються за 280...350 °С у метанаторі на нікелевому каталізаторі. 50 °С. Вміст метану в газі після першого ступеня конверсії становить 9...10 %. Далі газ змішується з повітрям і надходить у шахтний конвертор, де відбувається конверсія залишкового метану киснем повітря за 900...1000 °С і співвідношенні пара : газ = 0,8 : 1. Із шахтного конвертора газ направляють в котел-утилізатор, де одержують пару

теплообмінник; 22 – підігрівач води; 23 – гарячий теплообмінник; 24 – повітряний холодильник; 25 – полична колона синтезу.

Рисунок 6.3. – Технологічна схема виробництва амоніаку

Для стиснення АВС до 30 МПа і циркуляції газу в агрегаті синтезу встановлено відцентровий компресор із приводом від парової конденсаційної турбіни. Свіжа АВС змішується з циркуляційною сумішшю перед системою вторинної конденсації, яка складається з амонійного холодильника і сепаратора, проходить далі два теплообмінники і прямує в колону синтезу. Газ, що прореагував за 320...380 °С проходить послідовно підігрівач живильної води, гарячий теплообмінник, апарат повітряного охолодження, холодний теплообмінник, сепаратор рідкого амоніаку і надходить в компресор. Рідкий амоніак із сепараторів прямує в сховище.

Контрольні питання :

1. Охарактеризуйте методи одержання водню для синтезу амоніаку.
 2. Як відбувається одержання і очищення азотоводневої суміші для синтезу амоніаку? Наведіть функціональну схему процесу.
 3. Як впливає тиск і температура на рівновагу реакції синтезу амоніаку?
- 31
4. Наведіть стадії синтезу амоніаку як гетерогенного каталітичного процесу. Яка стадія є лімітуючою?
 5. Як впливає температура на швидкість реакції?
 6. Що таке оптимальна температурна послідовність?
 7. Наведіть і поясніть функціональну схему одержання амоніаку з азотоводневої суміші.
 8. Наведіть і поясніть функціональну схему двоступеневої конденсації амоніаку.

ТЕМА 7: ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

ПЛАН:

1 Класифікація мінеральних добрив

2 Виробництво фосфорних добрив. Сировина для фосфорних добрив та їх основні види. Виробництво простого суперфосфату. Виробництво подвійного суперфосфату.

3. Виробництво нітрогенних добрив. Класифікація нітрогенних добрив. Виробництво амонійної селітри. Виробництво карбаміду.

1. Класифікація мінеральних добрив

Мінеральні добрива класифікують за такими ознаками:

1. За походженням: мінеральні, органічні, органо-мінеральні та бактеріальні.

2. За видами живильних речовин: основні (містять нітроген, фосфор, калій) та мікродобрива (містять Cu, Mn, Fe і т.п.).

3. За агрохімічним значенням: прямі (джерело живильних елементів) та непрямі (поліпшують властивості ґрунту).

4. За вмістом живильних речовин: прості (KCl, NH_4NO_3) та комплексні (двійні або двосторонні (KNO_3) та повні або тристоронні). Також комплексні добрива поділяють на змішані (тукосуміші), складні (містять живильні елементи в декількох формах, що утворюються в заводських умовах в процесі перебігу хімічних реакцій, наприклад, амофос, який містить 90 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) та складне-змішані (одержані під час взаємодії твердих продуктів з рідкими і з наступною грануляцією, яка супроводжується перекристалізацією солей, наприклад,

амонізований суперфосфат).

5. За агрегатним станом: рідкі та тверді. Тверді добрива поділяють на порошкоподібні (частинки 1 мм), кристалічні (кристали > 0,5 мм) та гранульовані (гранули > 1 мм).

6. За розчинністю: водорозчинні ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), цитратнорозчинні (розчиняються у реактиві Петемана – амонійному розчині амоній цитрату, наприклад, преципітат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)), лимоннорозчинні (розчиняються у 2 % розчині лимонної кислоти, наприклад, термофосфати, кістяна мука), важкорозчинні (фосфоритна мука) та нерозчинні (фторапатит).

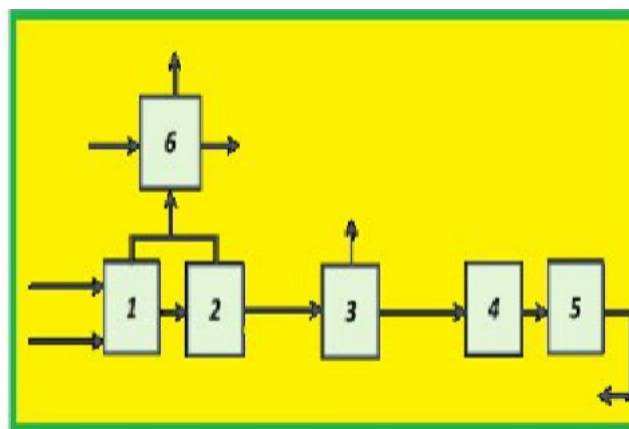
2 Виробництво фосфорних добрив

2.1 Сировина для фосфорних добрив та їх основні види Основна сировина – апатити та фосфорити. Апатити – мінерали вулканічного походження з загальною формулою $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, де X – F, Cl, OH. Основні поклади у Росії, Швеції, ПАР, Бразилія, Уганда. В Україні – Стремигородське (Житомирська обл.) та Новополтавське (Запорізька обл.) родовища. Фосфорити $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – руди осадочного походження. Основні поклади у Казахстані, Марокко, Росії, Сирії, Алжиру, США. В Україні – Осиковське (Донецька обл.) та Ратнівське (Волинська обл.) родовище. Основний показник якості сировини – вміст P_2O_5 . Розрізняють загальний вміст P_2O_5 та вміст P_2O_5 , що засвоюється. Основні види фосфорних добрив такі. Фосфоритна мука. Це дрібно помелений природний фосфорит. Містить 20...25 % P_2O_5 у важко засвоюваній формі. Ефективність залежить від кислотності ґрунту. Основна перевага – просте виробництво: подрібнення, сушіння, просіювання. 32 Простий суперфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Містить 15...20 % P_2O_5 в легко засвоюваній формі. Є

неконцентрованим баластним добривом. Подвійний суперфосфат. Містить 44...48 % P_2O_5 в засвоюваній формі $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Концентроване добриво. Капітальні витрати вищі в 1,5 рази ніж в простому суперфосфаті. Преципітат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Містить 32 % засвоєного P_2O_5 . Існує два види: кормовий та добривний, який спеціально не виробляють, оскільки H_3PO_4 вигідніше переробляти у подвійний суперфосфат, а одержують, наприклад під час утилізації відходів виробництва желатину). Термофосфати. Це продукти, які одержано спіканням або сплавленням природних фосфатів з різноманітними добавками: H_3PO_4 , кремнеземом, вапняком, магній силікатами, лужними сполуками. Вони негігроскопічні, не злежуються, містять до 20...42 % P_2O_5 . Фосфатшлаки – побічні продукти в процесі плавлення сталі з фосфорвмісного чавуну. Містять 8...16 % засвоєного P_2O_5 .

2.2. Виробництво простого суперфосфату

Функціональну схему виробництва простого суперфосфату наведено на рис. 7.1.

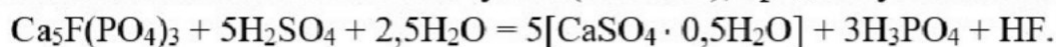


1 – змішування реагентів; 2 – визрівання суперфосфату в камері; 3 – дозрівання на сховищі; 4 – нейтралізація суперфосфату та грануляція; 5 – сушка; 6 – очищення газів.

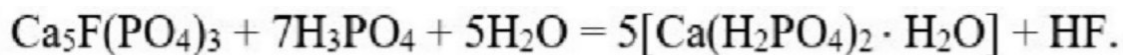
Рисунок 7.1 – Функціональна схема виробництва простого суперфосфату.

1 стадія відбувається на поверхні твердих частинок за надлишку

сульфатної кислоти протягом 20...40 хв. Починається в змішувачі (5...7 хв.), продовжується в камері:



Ступінь розкладання апатиту становить 70 %. 2 стадія – розкладання апатиту фосфатною кислотою:



Сумарна реакція:



Дві стадії проходять послідовно, оскільки неможливо сумісне існування H_2SO_4 і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ через обмінну реакцію з виділенням CaSO_4 .

Основні параметри технологічного режиму: Температура. В змішувачі – 105...115 °С, в камері – 115...120 °С, на сховищі – 40...50 °С. Концентрація H_2SO_4 – 68...72 %. Збільшення концентрації приводить до утворення корок CaSO_4 на зернах фосфату, зменшення – утворюється суспензія, яка не схоплюється. Норма H_2SO_4 . Це кількість масових частин H_2SO_4 , що необхідне для розкладання 100 м. ч. фосфату. Теоретична норма – 63,4 м.ч.; практична – 110...112 % від теоретичної. Коефіцієнт розкладання – відношення засвоєного P_2O_5 до загальної кількості P_2O_5 в суперфосфате. Затвердіння суперфосфату починається за $K_{\text{розкл.}} = 50...55$ %. $K_{\text{розкл}}$ у камерному суперфосфаті – 83...88 %, в експедиційному – 92...96 %. Суперфосфат с високою вільною кислотністю (> 5 % P_2O_5) поглинає атмосферну вологу, що приведе до розкладання $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, злежування, корозії апаратури. Тому вільну кислотність нейтралізують фосфоритним або кістяним борошном, вапном, крейдою, вапняком, амоніаком. Занадто зниження кислотності приведе до утворення важкорозчинного у воді CaHPO_4 . Гранульований суперфосфат не злежується, має понижену вологість, пролонгованіший.

2.3 Виробництво подвійного суперфосфату Містить 42...50 % P_2O_5 (засв). Одержують за температури 90...100 °С за реакцією 3.2. На швидкість розкладання фосфатів впливають: Норма H_3PO_4 . Практична норма – 100...110 %, при цьому в реакторах ступінь розкладання фосфату становить 60...70 %. Якість H_3PO_4 . Найактивніша термічна фосфатна кислота та екстракційна, яку одержано із апатитового концентрату, який не забруднений алюміній, ферум оксидами і магній фосфатом. Ступінь подрібнення фосфату та інтенсивність перемішування. Існує два способи одержання: камерний (схема одержання подібна простому суперфосфату – періодична з дозріванням продукту на сховищі, при цьому ступінь розкладання фосфату 77...80 %) та поточний (безперервна схема (рис. 7.2) з одержанням нейтралізованого гранульованого продукту, ступінь розкладання фосфату 80...85 %).



Рисунок. 7.2 – Схема одержання подвійного суперфосфату

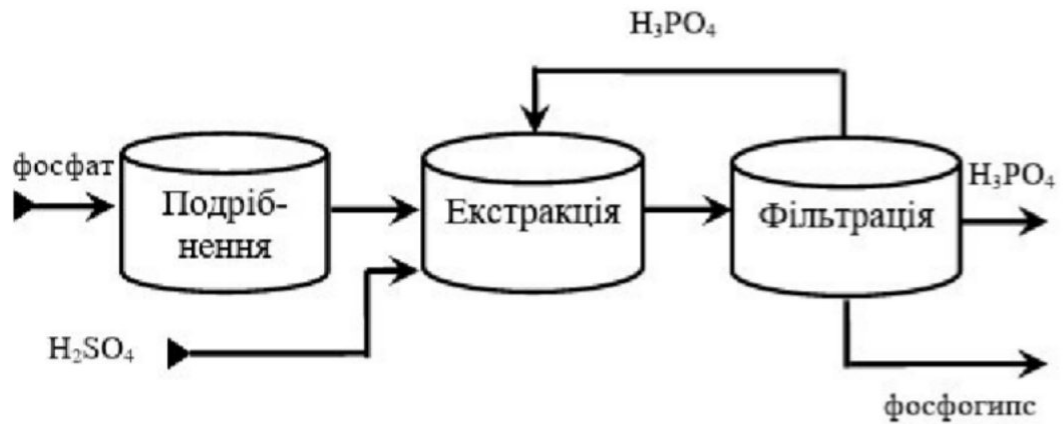


Рисунок 7.3 – Схема одержання екстракційної фосфатної кислоти

Змішування реагентів і розкладання фосфориту відбуваються у каскаді реакторів. Використовують екстракційну фосфатну кислоту. Сушку здійснюють одночасно з грануляцією в БГС, що спрощує технологічну схему. Ретур необхідний для утворення гранул під час нашарування рідкої пульпи, на дрібних частинках ретура. Готовий продукт містить вільну фосфатну кислоту, яку нейтралізують газоподібним амоніаком у барабані-амонізаторі.

3. Виробництво нітрогенних добрив.

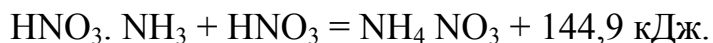
3.1 Класифікація нітрогенних добрив

1. Амонійні. Містять нітроген у формі катіону NH_4^+ ($(NH_4)_2SO_4$) або у формі амоніаку (рідкий NH_3 , амонійна вода – 20...25 % розчин NH_4OH).
2. Нітратні. Містять нітроген у формі аніону NO_3^- ($Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$).
3. Амонійно-нітратні (амонійна селітра NH_4NO_3).
4. Амідні. Містять нітроген у формі груп NH_2 – або $-CN_2$ (карбамід $CO(NH_2)_2$, кальцій ціанамід $CaCN_2$)

3.2 Виробництво амонійної селітри

Амонійна селітра містить 34...35 % нітрогену, добре засвоюється рослинами і є універсальним добривом. Недолік – гігроскопічність і як наслідок злежуваність, яку зменшують гранулюванням, обробленням гранул

ПАР, опудренням гранул мало гігроскопічними речовинами (вапно, гіпс, крейда). Сировина для виробництва – амоніак і розбавлена



Швидкість практично незворотної хімічної реакції в системі Г-Р дуже висока, тому гетерогенний процес лімітується швидкістю підвода реагентів і перебігає в дифузійній області. В процесі реакції виділяється велика кількість теплоти, яку в спеціальній конструкції реактора використовують для випаровування води і концентрування одержаного розчину. Функціональну схему виробництва амонійної селітри наведено на рис. 7.4. Нейтралізація. Попередньо підігріту розведену HNO_3 (70...80 °С) нейтралізують нагрітим (120...130 °С) амоніаком в апараті ВТН – використання тепла нейтралізації.

В HNO_3 перед апаратом ВТН додають H_3PO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для зменшення злежуваності. В нижній частині відбувається реакція нейтралізації за $t = 155...170$ °С з одержанням розчину амонійної селітри (91...92 %). У верхній частині водяна пара, яку випаровують з розчину (сокова пара) відмивається від бризок розчину амонійної селітри і пари HNO_3 . Далі сокова пара очищується в промивних скруберах і викидається в атмосферу.

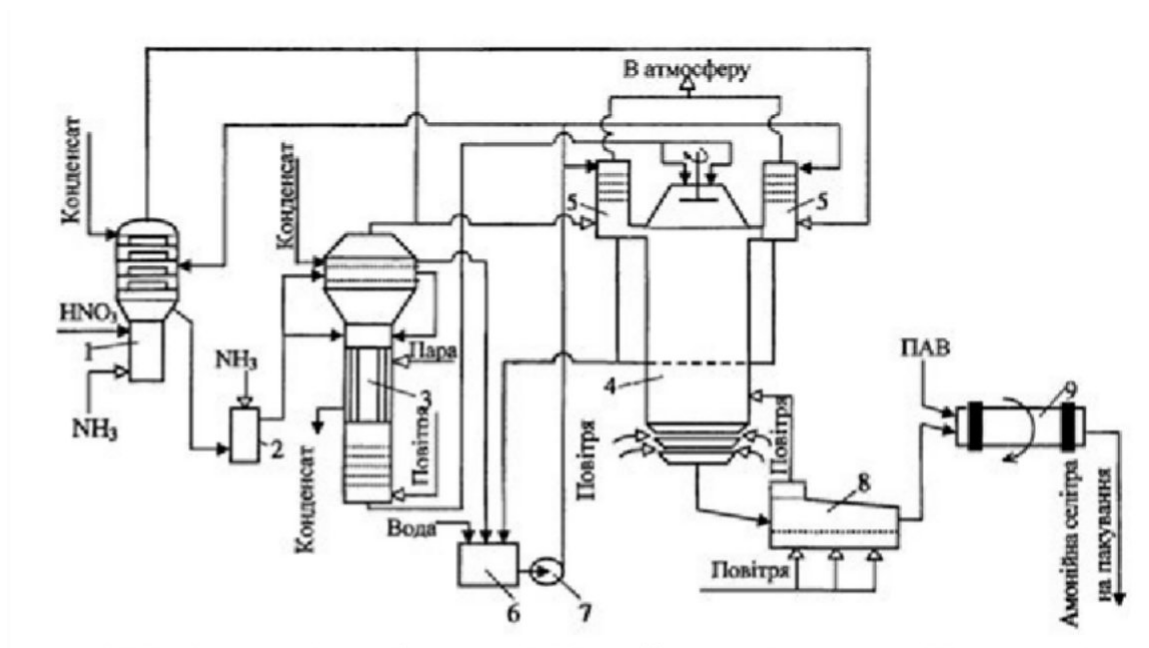


Рисунок 7.4 – Функціональна схема виробництва амонійної селітри

Донейтралізацію здійснюють газоподібним амоніаком для нейтралізації надлишкової кислотності амонійної селітри. Випаровування здійснюють за допомогою гарячого повітря, яке барботує через розчин амонійної селітри, та водяної пари, що передає теплоту через стінки трубок випарного апарату. Здійснюють в одну або декілька стадій залежно від концентрації розчину. Одержують плав амонійної селітри концентрацією 99,5...99,7 %.

Грануляція відбувається в гранбашті ($h = 50...55$ м) внаслідок розбризкування плаву на окремі краплі і застигання крапель у потоці повітря, яке піднімається догори по башті. У верхній частині встановлено тарілчасті промивачі, де повітря промивається від захоплених ним дрібних частинок селітри за допомогою 20 % розчину амонійної селітри. Охолодження гранул здійснюється в апараті з псевдозрідженим шаром холодним повітрям, яке далі надходить у гранбашту. Охолоджені гранули обробляють ПАР

диспергатором. Далі селітру пакуюць. Технологічну схему виробництва амонійної селітри наведено на рис. 7.5:



1 – апарат ВТН; 2 – донейтралізатор; 3 – 'комбінований випарний апарат; 4 – грануляційна башта; 5 – скрубери для промивання повітря; 6 – збірник; 7 – насос; 8 – охолоджувач гранул; 9 – барабан для покриття гранул ПАВ.

Рисунок. 7.5 – Технологічна схема виробництва амонійної селітри

3.3 Виробництво карбаміду

Карбамід є концентрованим безбаластним добривом. Чистий карбамід містить 46,6 % нітрогену – більше, ніж у інших добривах (крім амоніаку). Нітроген карбаміду легко засвоюється рослинами. Карбамід має переваги порівняно з амоній нітратом – він містить більше нітрогену, менш вибухонебезпечний, повільніше вимивається з ґрунту, менш гігроскопічний.

Синтез карбаміду відбувається у 2 стадії: Стиснений рідкий NH₃ Стиснений CO₂(газ) Змішування реагентів розчин карбамату Синтез карбаміду газова фаза на абсорбцію розчин карбаміду водяна пара Рециркуляція / Дистиляція розчин

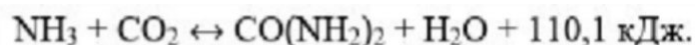
карбаміду водяна пара конденсат Випаровування конденсат СП плав карбаміду Грануляція на десорбцію і гідроліз продукт Рис. 3.7 – Функціональна схема виробництва карбаміду 1 стадія – утворення амоній карбамату, перебігає швидко з виділенням теплоти і зменшенням газового об'єму. За принципом Ле-Шательє температуру необхідно зменшувати (що знижує швидкість), а тиск – збільшувати.



2 стадія – синтез карбаміду – перебігає повільно, з поглинанням теплоти, яка компенсується першою реакцією.



Сумарна реакція:



Сумарними умовами процесу, за яких реакції відбуваються з достатніми швидкостями і практично повністю, є $t = 170...190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 14...17 \text{ МПа}$. Функціональну схему виробництва карбаміду наведено на рис. 7.7. У карбамід перетворюється тільки частина вихідних реагентів (ступінь використання CO_2 70 %), тому в технологічних схемах передбачено їх виділення. Існує 2 способи виробництва: Відкрита схема. Розкладання карбамату здійснюють внаслідок зниження тиску. NH_3 і CO_2 , які виділяються при цьому, використовують для виробництва карбоноамонійних солей. Закрита схема найрозповсюдженіша. Для розкладання карбамату використовують метод віддувки CO_2 – стріпінг-процес. Розчин продувають CO_2 , при цьому зменшується парціальний тиск NH_3 і карбамат розкладається. NH_3 і CO_2 повертають в цикл.



Рисунок. 7.7 – Функціональна схема виробництва карбаміду

Контрольні питання:

1. Як класифікують мінеральні добрива?
2. Обґрунтуйте вибір оптимальних технологічних параметрів виробництва простого і подвійного суперфосфату.
3. Наведіть і поясніть хімічні і функціональні схеми виробництва простого і подвійного суперфосфату.
4. В які способи одержують фосфатну кислоту? Охарактеризуйте ці способи. В чому різниця продуктів, одержаних в ці способи?
5. Наведіть класифікацію нітрогенних добрив.
6. Зобразіть функціональну схему виробництва амонійної селітри.
7. В апараті якого типу здійснюють взаємодію нітратної кислоти з амоніаком у виробництві амонійної селітри?
8. За якими хімічними реакціями одержують карбамід?
9. Наведіть функціональну схему виробництва карбаміду.

ТЕМА 8: . ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ОСНОВНОЇ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ

ПЛАН:

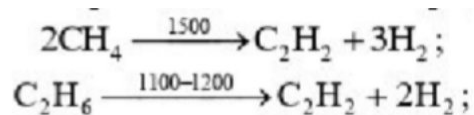
1 Продукти і сировина промисловості основного органічного синтезу.

1 Продукти і сировина промисловості основного органічного синтезу.

До продуктів основного органічного синтезу належать насичені, ненасичені й ароматичні карбоногідрогени та їх похідні. Промисловість виробляє сировину для одержання інших органічних речовин, зокрема мономерів, а також продукти, які використовують як розчинники, холодоагенти, отрутохімікати, теплоносії, антифризи, добавки до палива, мийні засоби. Мономери – прості органічні речовини (етилен, пропілен, ізобутилен, хлорид вінілу, адипінова кислота), з яких одержують пластмаси, каучуки, волокна. Розчинники: карбоногідрогени, спирти, кетони, кислоти, ефіри, галогеноорганічні сполуки. Напівпродукти: анілін, хлорбензол, гліколи, гліцерин, феноли, ацетон, карбонові кислоти, ефіри, нітрогенсполуки, аміносполуки. Сировиною слугують парафіни, олефіни, діолефіни, етиленові й ароматичні карбоногідрогени, СО і водень. Джерелом карбоногідрогенів, СО і водню є нафта, вугілля і природний газ.

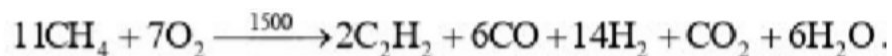
1.2 Виробництво ацетилену крекінгом метану

Сировиною є метан або суміш карбоногідрогенів, що містяться в природному газі чи в рідких фракціях перероблення нафти. За високих температур відбуваються такі реакції:



За таких високих температур утворений ацетилен може швидко розкладатися на вуглець і водень. Тому концентрація ацетилену буде тим вищою, чим менший час перебування прореагованої суміші в зоні високих температур. З іншого боку за температур, нижчих від 1200 65 °С, ацетилен у

присутності водню термодинамічно нестійкий. Тому продукти реакції необхідно різко охолодити одразу ж на виході з реакційної зони. Розрізняють термічний крекінг, термоокисний піроліз і електрокрекінг (розклад у полум'ї електричної дуги). Термічний крекінг здійснюють в печах-регенераторах з вогнетривкою насадкою з пластин глинозему. Насадка має циліндричні канали, якими рухаються гази. Продукти крекінгу містять близько 7...10 % об. ацетилену. Термоокиснювальний крекінг полягає в неповному окисненні метану:



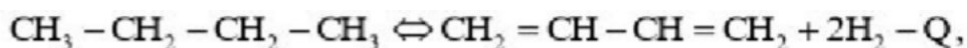
Високої температури досягають спалюванням частини природного газу. Суміш газів пропускають через піч з такою швидкістю, щоб згоряння було неповним. Продукти крекінгу містять 8 % C₂H₂, 26 % CO, 54 % H₂, решта – CO₂, етилен, нерозкладений метан, азот. Ступінь перетворення метану на ацетилен становить 30...32 %. Після відділення ацетилену газ використовують для синтезу метанолу та інших продуктів. Електрокрекінг відбувається під час пропускання газу через електричну дугу, де температура досягає 1600 °С. Для швидкого охолодження продуктів в нижню частину реактора вприскують воду. Склад продукту, % об.: C₂H₂ – 13...14;

етилену

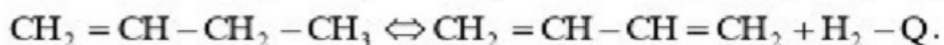
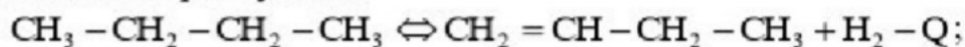
– 1, водню – 50...55, непрореагованого CH_4 – 30...35. Ступінь перетворення метану – 50 %.

1.3 Виробництво бутадієну (дивінілу)

У промисловості бутадієн одержують двома основними способами: дегідрогенуванням бутану і за способом С.В. Лебедева. Бутадієн використовують як сировину для виробництва синтетичного каучуку. Виробництво бутадієну дегідрогенуванням бутану. Одержують або за одну стадію:



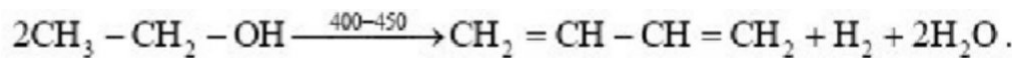
або за дві стадії через бутилен:



Процес здійснюють під атмосферним тиском за температури 500...575

°С у присутності алюмохромового каталізатора. Застосовують контактні апарати з нерухомим шаром каталізатора, з киплячим шаром або з рухомим каталізатором. Ступінь конверсії бутану за одне проходження газу через

каталізатор становить 40...60 %. Одержаний бутадієн у суміші з іншими карбоногідрогенами абсорбують маслом та відганяють їх з абсорбенту, а потім дивініл екстрагують водно-амонійним розчином купрум(І) ацетату, з яким бутадієн утворює водорозчинні комплекси. У разі кип'ятіння водного розчину, комплексна сполука розкладається, бутадієн-сирець очищають ректифікацією. Виробництво бутадієну за способом С.В. Лебедева відбувається за реакцією:



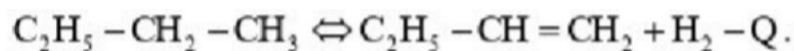
Каталізатор – суміш цинку оксиду з алюмінієм оксидом.

Побічні процеси призводять до утворення альдегідів, вищих спиртів, ефірів. З одержаних продуктів конденсують пару води і непрореагований етанол, після чого бутадієн абсорбується охолодженим етанолом. Далі він відділяється від спирту в ректифікаційній колоні. Після конденсації його подають на відмивання від альдегідів і ще раз ректифікують.

1.4. Виробництво стиролу (вінілбензолу)

Стирол використовують у виробництві пластмас і синтетичного каучуку.

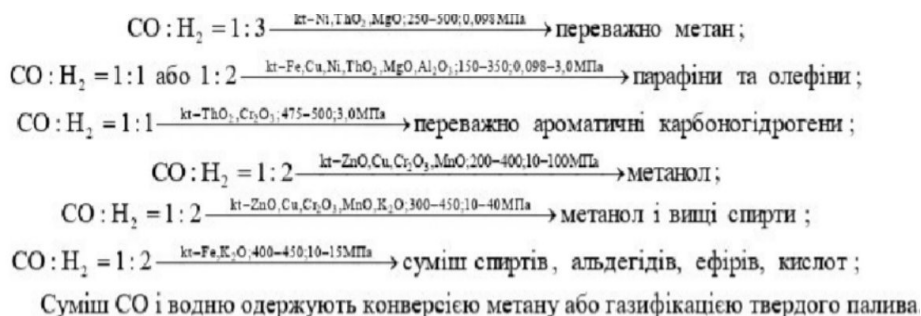
Одержують дегідрогенуванням етилбензолу за реакцією:



Оптимальною є температура 560...600 °С; за вищої температури починається розклад етилбензолу і стиролу з утворенням бензолу, толуолу і смолоподібних продуктів. Ступінь перетворення зростає з пониженням тиску до 0,01 МПа. Каталізаторами слугують оксиди феруму, магнію, цинку, міді. Функціональну схему наведено на рис. 7.1. На стадії випарювання за рахунок теплоти перегрітої водяної пари прореагованої суміші етилбензол випаровується. Суміш його з водяною парою на стадії перегрівання нагрівається до 530 °С. Під час охолодження в котлі-утилізаторі одержують необхідну для процесу водяну пару. Конденсація відбувається спочатку водою, потім – розсоллом. Конденсуються стирол і вода, які на стадії відстоювання розділяються. Стирол спрямовують на очищення від домішок інших карбоногідрогенів ректифікацією. Несконденсовані гази, які містять водень, використовують як паливо.

1.5 Процеси гідрогенування

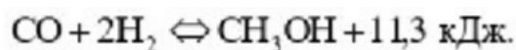
Залежно від каталізаора, який використовують, температури, тиску і співвідношення $\text{CO} : \text{H}_2$, можна одержати продукти різного складу згідно с такими схемами:



Залежно від каталізаора, який використовують, температури, тиску і співвідношення $\text{CO} : \text{H}_2$, можна одержати продукти різного складу згідно с такими схемами:

1.6 Синтез метанолу.

Метанол застосовують у виробництві формальдегіду, метилового ефіру акрилової кислоти, метиламіну, барвників, лаків та ін. Метанол є розчинником та складовою частиною антидетонаційних сумішей та моторних палив. Метанол утворюється за такою реакцією:



Для зміщення рівноваги праворуч необхідно знижувати температуру і підвищувати тиск. Разом з тим за низьких температур швидкість процесу надзвичайна мала. Тому застосовують цинко-хромовий каталізатор ($8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$) який працює за температур 350...400 °С, тиск 25...30 МПа та надлишок водню $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$. Одночасно відбуваються побічні реакції, які призводять до утворення CH_4 , НСНО , $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, H_2O . За одне проходження синтез-газу через каталізатор ступінь перетворення досягає лише 5...20 %, тому синтез здійснюють за циклічною

схемою. Функціональну схему синтезу метанолу наведено на рис. 8.1.



Рисунок. 8.1 – Функціональна схема синтезу метанолу

На першій стадії очищення синтез-газ звільняється від механічних домішок, H_2S та інших сполук сульфуру, що отруюють каталізатор.

Очищений газ стискають і змішують з газовою сумішшю, що циркулює. Далі методом абсорбції суміш очищають від $Fe(CO)_5$, який утворюється внаслідок взаємодії CO зі сталевією апаратурою та від машинного масла. Очищена газова суміш нагрівається за рахунок теплоти прореагованих газів і надходить на синтез метанолу. Продукти синтезу охолоджуються, віддаючи свою теплоту холодному синтез-газу. На стадії конденсації відбувається подальше їх охолодження, внаслідок чого пари метанолу конденсуються. Разом з ним конденсуються і пари побічних продуктів (формальдегіду, ацетону, вищих спиртів тощо).

Утворений метанол-сирець відділяється від непрореагованої газової суміші та подається на ректифікацію. Тиск циркуляційного газу, який пройшов низку апаратів, падає, тому його дотискають і подають на змішування зі свіжим синтез-газом.

Перелік використаних джерел

1. Загальна хімічна технологія: підручник / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. Видавництво Національного університету В. Савчук. - Львів: "Львівська політехніка", 2005. - 552 с.
2. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. – К.: Наукова думка, 1991. – 568 с.
3. Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Вища школа, 2004. – 568 с.
4. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: «Химия», 1977. – 464 с.
5. Електрохімічна технологія неорганічних речовин : навчальний посібник / Волошин М. Д., Іванченко А.В. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2012. — 325 с.
6. Технологія неорганічних речовин. Частина 2. Кислоти та луги: навчальний посібник / М. Д. Волошин, А. Б. Шестозуб, Я. М. Черненко, А.В. Іванченко. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2014. — 349 с.
7. Загальна хімічна технологія. Промислові хіміко-технологічні процеси/ Іванов С.В., Борсук П.С., Манчук Н.М. - Київ: НАУ-друк, 2010. — 270 с.

ЗМІСТ

1. ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ. ХІМІЧНИЙ КОМПЛЕКС УКРАЇНИ	3
2. ОСНОВИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	17
3. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	29
4. ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ	45
5. ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ	68
6. ВИРОБНИЦТВО АМОНІАКУ	74
7. ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	80
8. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ОСНОВНОЇ ОРГАНІЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ	91