МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К. И. Сатпаева

В. И. Капралова, Ш. Н. Кубекова,
Ш. У. Мырзабекова

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

Утверждено Научно-методическим советом университета
в качестве учебного пособия

Алматы 2016

УДК 66.0 (075.8)
К 20

Рецензенты:
Ошакбаев М. Т., д-р техн. наук, проф;
Искаков Р. М., д-р хим. наук, проф;
Ефремова С. В., д-р техн. наук.

Капралова В. И.

К20 Введение в специальность: Учеб. пособие для бакалавров специальности 5В072000 – Химическая технология неорганических веществ. / *В. И. Капралова, Ш. Н. Кубекова, Ш. У. Мырзабекова.* – Алматы: КазНИТУ имени К. И. Сатпаева, 2016. – 230 с.: Ил. 16. Табл. 10. Библиогр. – 29 назв.
ISBN 978-601-323-006-1

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2016 год.

Учебное пособие составлено на основании Типовой учебной программы данной дисциплины и в соответствии с требованиями Государственного общеобязательного стандарта образования специальности.

В данном пособии рассмотрены структура химической промышленности, особенности химической технологии как науки и ее связь с другими науками, основные компоненты химического производства, основы организации и экономика химического производства. В пособии также уделено внимание экологическим последствиям развития химических производств, основным принципам создания малоотходных производств. В практикуме приведены расчеты по разбавлению и смешению растворов, расчет состава и характеристика твердых материалов, примеры составления материального и теплового балансов. В конце каждого раздела даны контрольные вопросы для закрепления теоретического материала.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по специальности 5В072000 «Химическая технология неорганических веществ».

ISBN 978-601-323-006-1

© Капралова В. И, Кубекова Ш. Н., Мырзабекова Ш.У., 2016
© КазНИТУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Стратегия индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2004–2015 годы, утвержденная Указом Президента РК Н. А. Назарбаева от 17 мая 2003 г. № 1096, направлена на создание модели конкурентоспособной экономики с приоритетными отраслями, дающей республике стартовые возможности для активного участия в интеграционных процессах и вхождения в число наиболее индустриально-развитых стран мира. Приоритетное развитие должны получить в частности, химическая и нефтехимическая промышленности [1].

В своем послании народу Казахстана Президент Республики Казахстан Лидер Нации Нурсултан Абишевич Назарбаев отметил необходимость структурной перестройки экономики Казахстана и осуществления технологического прорыва: «К 2020 году Казахстан должен иметь все признаки и атрибуты государства инновационного типа» [2].

Химическая промышленность неорганических веществ среди других отраслей химической промышленности занимает одно из важнейших мест. Традиционно она была связана с развитием азотных, фосфорных удобрений, минеральных солей и кислот, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, кальцинированной соды и др. продуктов.

В настоящее время благодаря научной и научно-инновационной политике, проводимой в Республике Казахстан в последние десятилетия, произошел рывок в области получения новых неорганических материалов полифункционального действия. Исключительно важным этапом в развитии технологии неорганических веществ явилась разработка химических аспектов атомной энергетики, ряда ценных конструкционных материалов для новой техники, в том числе, космической техники, а также синтез веществ с различными физическими и химическими свойствами для радиотехники, электроники и других целей.

Интенсивное развитие химической промышленности неорганических веществ обусловлено ее значимостью в развитии экономики страны, в частности в области создания новых неорганических материалов с повышенной прочностью, жаропрочностью и химической стойкостью, работающих в условиях высоких и низких температур, высоких давлений и глубокого вакуума, а также в различных агрессивных средах. Такие материалы крайне необходимы атомной энергетике, космической технике, авиационной и химической промышленности, машиностроению и другим отраслям народного хозяйства.

В свою очередь развитие этих новейших отраслей науки и техники, потребовало от химической промышленности изыскания путей для получения новых соединений, обладающих исключительными физико-химическими свойствами. В этой связи резко возросла роль редких и редкоземельных металлов, обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность суверенного государства [3].

На сегодняшний день с внедрением редких и редкоземельных металлов связаны разработки принципиально новых энерго- и ресурсосберегающих технологий, создание высококачественных материалов с заданными свойствами, нашедших применение в лазерных технологиях (Cd, Ga, Gd, Sc), оптическом материаловедении (Ga, Ge, Li, Tl, Hg, Cs, Rb), в высокотемпературных сверхпроводниках (Bi, Tl, Sr, Li, In, V, Ga, Sc, Ta).

Основной особенностью производства редких и редкоземельных металлов является тот факт, что ни один редкий металл не выплавляют непосредственно из рудного концентрата, а в основе их получения лежат многочисленные процессы и операции химической технологии, связанные с применением различных химических неорганических реагентов [3]. Все эти технологические операции требуют наличия квалифицированных кадров, а именно, инженеров-технологов в области химической технологии неорганических веществ.

Научной основой химической промышленности неорганических веществ является *химическая технология*, возникновение и основные этапы развития которой, ее особенности как науки и связь с другими науками, а также ее роль в формировании

экономического потенциала государства являются предметом изучения данной дисциплины. Наряду с этим раскрываются основные понятия химической технологии, такие как операция, процесс, параметр, технологический режим, материальный поток и технологическая схема, являющиеся неотъемлемой частью любого химического производства. В конце первого раздела рассмотрены основные тенденции развития химической технологии неорганических веществ.

Исходя из современных представлений о химическом производстве как о специализированном материальном производстве, потребляющем огромные количества сырья, воды и энергии, в учебное пособие вошли разделы об основных компонентах химического производства, краткое описание основных процессов и аппаратов химической технологии, основных принципах создания энерготехнологичных и безотходных производств, основанных на способах рационального использования природных ресурсов.

Для химической промышленности, как отрасли крупномасштабного материального производства, имеет значение не только технический, но и тесно связанный с ним экономический эффект. Организация любого нового химического производства не обходится без количественных расчетов, основанных на материальном и энергетическом балансах. Знание закона сохранения массы и энергии, лежащих в основе уравнений материального и теплового балансов производства позволит бакалаврам самостоятельно проводить технико-экономический расчет и давать оценку эффективности действующего или нового химического производства, находить оптимальную мощность производства и другие показатели. В связи с этим, авторы уделили внимание рассмотрению основных технико-экономических показателей и структуре экономики химического производства.

Вследствие возросшего антропогенного воздействия на природу в результате производственной деятельности человека, будущий специалист должен уметь определять как положительные, так и отрицательные стороны этого воздействия, давать

оценку последствиям развития химической индустрии, принимать обоснованные эколого-технологические решения и иметь нравственную позицию при реализации этих решений в производственной деятельности. Учитывая вышеизложенное, в учебном пособии также рассматриваются экологические последствия развития химических производств, способы утилизации основных загрязнений гидросферы, литосферы и атмосферы.

Данное учебное пособие предназначено для бакалавров высших учебных заведений, обучающихся по специальности 5В072000 «Химическая технология неорганических веществ».

1. МЕСТО И РОЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Структура химической промышленности, ее отраслевой состав

В настоящее время практически нет такой отрасли народного хозяйства, науки или техники, которые не использовали бы научные достижения и открытия в области химической технологии, либо не были бы в той или иной степени связаны с химической промышленностью. Тысячи новых веществ, материалов и изделий, без которых невозможны были бы успехи в сельском хозяйстве, строительстве, на транспорте, во многих отраслях промышленности, фотографии и кино-, телевидении, космической и ракетной технике созданы методами химической технологии. А самое главное, химическая технология и, соответственно, химическая промышленность обеспечивают потребность общества в различных предметах бытового назначения, создают базу для экономического подъема и укрепления экспортного потенциала страны, способствуют росту оборонной мощности государства.

Химическая промышленность подразделяется на *отрасли широкой специализации* (горная химия, основная химия, производства органического синтеза и т. д.) и *отрасли узкой специализации* (производства минеральных удобрений, пластмасс, синтетических каучуков, красителей и т. п.) [4–7].

Отраслью промышленности называется совокупность предприятий и производств, обособившихся в процессе разделения труда и характеризующихся общностью назначения производимой продукции, спецификой сырья, средств труда и технологических процессов, составом работников и т. д. Главным при отнесении производства к той или иной отрасли является общность технологической базы и технологии производственного процесса [5].

Всю промышленность принято делить на *добывающую* и *обрабатывающую*, а по назначению выпускаемой продукции на

отрасли, производящие *средства производства*, и отрасли, производящие *средства потребления* [4–7].

Среди других отраслей химическая промышленность занимает одно из ведущих мест. Так, к примеру, в США, Англии, Германии, Японии доля химической промышленности в структуре промышленного производства достигает 10–12 %. Удельный вес химической и нефтехимической отраслей промышленности РФ составляет около 9 %, что соизмеримо с удельным весом таких отраслей как черная и цветная металлургия и уступает только топливной отрасли и машиностроению (20 %) [8].

Химическая промышленность Республики Казахстан играла и играет первостепенную роль в развитии производственных сил страны, повышении эффективности материального производства, удовлетворении потребностей человека. В последние годы в республике созданы новые акционерные хозяйственные структуры (такие как, например, «КазФОСФАТ», «КазАЗОТ», «КазХРОМ») как внутриотраслевые, так и межотраслевые типы холдинга [9]. Межотраслевые холдинги связаны с комплексной добычей минерального и углеводородного сырья, имеют достаточно сложную структуру и состав заинтересованных в той или иной продукции холдинга акционеров, способных вложить крупные средства в их развитие. Внутриотраслевые холдинги могут объединить предприятия, связанные с последовательной технологией переработки разных видов сырья, полупродуктов, внутри самого химического комплекса. Предполагается привлечение зарубежных инвесторов во вновь создаваемые структуры с непременным комплексным решением вопросов по охране окружающей среды.

Республика Казахстан, имеющая богатую минерально-сырьевую базу, промышленный потенциал, институты, работающие в области прикладных технологий, ядерные и космические центры, имеет все условия для технического и экономического прогресса. Последние десять лет показали устойчивую тенденцию в сторону увеличения числа промышленных предприятий: от 6936 в 2002 г. до 7453 в 2005 г.

На 2005 г. промышленные предприятия распределились следующим образом:

- в обрабатывающей промышленности – 6142, в т. ч. производство пищевых продуктов – 1295, производство кокса, нефтепродуктов и ядерных материалов – 14;
- металлургическая промышленность – 801;
- в горнодобывающей промышленности – 469;
- производство машин и оборудования – 405;
- химическая промышленность – 223 [10].

Такое малое количество производств химической промышленности может быть объяснено недостаточно рациональным использованием топливно-энергетических и минерально-сырьевых ресурсов страны, высокой энергоемкостью и отсутствием высокотехнологичных и малоотходных производств. Изменение ситуации возможно только при переходе к энерго- и ресурсосберегающих технологиям, экологически безопасным производствам, выпуску конкурентоспособной продукции, созданию выгодных условий работы для товаропроизводителей.

На 2008–2010 гг. в Республике было намечено строительство ряда новых химических производств:

1) организация производства по выпуску сложных минеральных удобрений на ТОО «Казазот» в г. Актау;

2) организация производства кальцинированной соды на базе АО «Сары-Тас» в г. Каратау Жамбылской области;

3) строительство обогатительной фабрики по производству концентрата на месторождении Шалкия Кызылординской области;

4) организация производства листового полированного стекла мощностью 180 тыс. т и других на ОАО «Гипростекло» Кызылординской области;

5) строительство электролизного завода в г. Павлодар по производству металлического алюминия [10].

Мировая химическая промышленность в настоящее время производит свыше 25 тысяч различных продуктов и изделий, достаточно сказать, что ежегодно в мире синтезируется около 200 тысяч соединений, а всего человечество располагает сведениями о свыше 6 млн. химических соединений. По принятой

классификации, продукция всей химической промышленности сгруппирована в семь классов, каждый из которых насчитывает от сотен до тысяч различных наименований:

I класс – Продукты неорганического синтеза;

II класс – Полимерные материалы (синтетические каучуки, пластмассы, химические волокна);

III класс – Лакокрасочные материалы;

IV класс – Синтетические красители и полупродукты;

V класс – Продукты органического синтеза (нефте-, коксо- и лесохимия);

VI класс – Химические реактивы и чистые вещества;

VII класс – Химико-фармацевтические препараты [8].

Следует иметь в виду, что эта классификация достаточно условна, поскольку к собственно химической промышленности не относятся такие отрасли как металлургия, производство силикатных материалов, хотя в них используются методы и процессы химической технологии.

В соответствии с методикой Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) вся промышленная химическая продукция по уровню наукоемкости делится на четыре группы [10]:

1) продукция высокой наукоемкости: авиакосмическая и передовая военная продукция, медицинское оборудование и продукция фармацевтики;

2) продукция средневысокой наукоемкости: научное оборудование, сама химическая продукция и др.;

3) продукция средненизкой наукоемкости: черные и цветные металлы; металлические и неметаллические минеральные продукты; рафинированная медь; химическая и резинотехническая продукция;

4) продукция низкой наукоемкости: бумага и печатная продукция, кожа, шерстяные изделия, продукты питания, мебель и др.

Анализ структуры производства основных видов продукции в обрабатывающей промышленности показывает, что Казахстан развивал продукцию, входящую в 3 и 4 группы классификации ОЭСР.

Структура химической промышленности исторически меняется вследствие изменения баланса сырья, повышения удельного веса прогрессивных технологических процессов, что вызвано потребностями современного общества в новых видах химической продукции.

В системе материального производства химическая промышленность занимает особое место в силу присущих ей специфических особенностей. К ним относятся:

- особые методы воздействия на предметы труда, приводящие к химическим превращениям, что позволяет изменять состав, структуру и саму природу сырья, т. е. производить новые вещества;
- разнообразие и узкая специализация применяемых машин, аппаратов и другого оборудования;
- широкий спектр источников сырья для производства одного и того же вида продукции;
- высокая (до 85 %) материалоемкость производства;
- высокое энергопотребление, превосходящее в 2 раза энергопотребление промышленности в целом;
- низкая доля живого труда и высокая степень автоматизации;
- широкое комбинирование производств на основе единого вида сырья и его комплексного использования [8].

Перечисленные особенности химической промышленности определяют ее высокую эффективность, способность быстро и гибко перестраиваться на производство новых видов продукции, определяют ее решающую роль в получении новых материалов.

Так, еще 60–70 лет назад первоначально к основной продукции неорганического синтеза относились неорганические химикаты, а также многочисленные минеральные соли – азотные, сернистые, сульфитные и т. д., карбиды, цианамиды, цианиды. Бурное развитие химической промышленности в период научно-технического прогресса и расширение ассортимента отрасли привело к тому, что в состав основной химической промышленности вошло, как её самостоятельная ветвь, производство минеральных удобрений – азотных, фосфорных, а также производства HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 и NH_3, значительная часть которых расходуется на производство минеральных удобрений.

В связи с ежегодным растущим спросом на хлорсодержащие продукты самостоятельное значение получила и хлорная промышленность. Громадный рост производств и потребления содопродуктов привел к выделению содовой промышленности в самостоятельную отрасль химической индустрии.

В современной химической промышленности существенная роль принадлежит полимерным материалам, которые широко используются как в быту, так и в других отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Продукты химии полимеров широко используют и в качестве мелиорантов – этот термин появился в 70-е годы XX в. *Мелиоранты* – это вещества, способствующие мелиорации земель, т. е. улучшению их качества и плодородия. Так, английскими учеными создан мелиорант «лэндспид». На песчаных почвах он связывает песчинки в глобулы, к которым прикрепляются корни растений. На глинистых почвах этот же мелиорант дробит частицы глины, улучшая структуру почвы. Однако в качестве мелиорантов могут выступать не только полимерные материалы. В настоящее время очень актуальна проблема получения неорганических мелиорантов из отходов химической промышленности. При этом наряду с производством новых материалов решается и экологическая задача. Возьмем, например, отход производства минеральных фосфорных удобрений – фосфогипс. Он может быть использован в качестве мелиоранта на солончаковых почвах (6 т фосфогипса на 1 га солончаков). Мелиорантом может служить и зола органических остатков, которую вводят в почву и как удобрение, и как агент для известкования почв [7].

Химия органического синтеза и полимеров.

Это сравнительно новая отрасль, использующая в качестве сырья преимущественно нефть, попутный и природный газ, уголь. Нефте- и газохимия базируются на нефте- и газопереработке (топливная промышленность), применяя не первичные источники углеводородного сырья (нефть, природный и попутный газ), а продукты их переработки: бензин, пропан, бутан и другое сырье для производств полимерной химии. Промышленность полимерных материалов включает, прежде всего, произ-

водство мономерных материалов и полимерных полупродуктов (этилен- полиэтилен; пропилен – полипропилен и др.) [7].

Промышленность химических волокон и нитей в последние годы изменила структуру за счет роста производства синтетических волокон (капрон, лавсан, нейлон), с уменьшением в них доли искусственных, прежде всего вискозных, изготовляющихся в основном из целлюлозы, и ацетатных, сырьем для которых является линт – хлопковый пух. Сырьем для получения химических синтетических изделий служат синтетические смолы, полученные на базе переработки нефти, попутных нефтяных и природных газов и угля.

Синтетические волокна широко используются для изготовления разнообразных тканей, трикотажных и ковровых изделий, парашютного шелка, рыболовных сетей, корда для шин, кожзаменителей и многих других видов продукции.

Промышленность синтетического каучука занимает заметное место в мире. Производства синтетического каучука (СК) в бывшем Советском Союзе возникли на базе пищевого спирта (в Центральном, Поволжском, Центрально-Черноземном районах) и гидролизного спирта (в Красноярске). Каучук необходим в производстве широко использующихся резиновых изделий. Отсутствие полноценных каучуконосных растений – источников натурального каучука (основным источником, использовавшимся во всем мире, была бразильская гевея) привело к изобретению в 1930-х гг. в СССР синтетического каучука. Современное его производство в последние годы все в большей степени ориентируется на углеводородное сырье, чем и объясняется ориентация на районы и центры нефтепереработки, с одновременным приближением к потребителю – шинному и резинотехническому производству [7].

Производство синтетического каучука имеется в странах СНГ: России (Ярославль, Ефремов, Воронеж, Тольятти, Нижнекамск, Казань, Пермь, Стерлитамак, Омск, Тобольск), Азербайджане (Баку, Сумгаит); Казахстане (Караганда).

Основная химия (неорганический синтез)

В основном она базируется на горно-химической промышленности, производит минеральные удобрения, кислоты, щело-

чи, соду и большое количество других продуктов. Основные отрасли – промышленность минеральных удобрений, сернокислотная промышленность, содовая промышленность [8].

Промышленность минеральных удобрений

Промышленность минеральных удобрений является основополагающим фактором в повышении урожайности сельскохозяйственных культур, и тем самым, обеспечении населения продуктами питания. В Канаде, например, на душу населения производится по 400 кг минеральных удобрений, в США – 95 кг. В табл. 1 представлены страны-лидеры в мировом производстве минеральных удобрений [11].

Таблица 1

Страны-лидеры в мировом производстве минеральных удобрений (в млн. т питательного вещества)

1950 г.		1970 г.		1990 г.		2003 г.	
США	3,8	США	15,8	СССР	31,7	Китай	53,7
ФРГ	1,7	СССР	13,1	США	23,8	США	44,9
Франция	1,6	ФРГ	4,9	Китай	18,7	Норвегия	16,7
ГДР	1,6	Франция	4,6	Канада	10,2	Индия	11,4
СССР	1,2	Канада	4,4	Индия	9,1	Россия	8,7

Минеральные удобрения бывают трех видов: азотные – производятся азотно-туковой промышленностью (туки – удобрения), калийные, фосфатные или фосфорные – фосфатно-туковой промышленностью [5–6].

Азотные удобрения (аммиачная селитра, мочевина и др.) получают на основе аммиака, который, в свою очередь, получает прямым синтезом из азота воздуха и водородом. Самый дешевый источник водорода в наше время – попутный, природный, и коксовый газы. Поэтому заводы азотных удобрений тяготеют к магистральным газопроводам (Поволжье, Центр), а также к центрам черной металлургии (Урал, Череповец). В Казахстане единственным предприятием по производству азотных удобрений является ТОО «КазАзот». На предприятии производится два вида продукции: жидкий аммиак технический и аммиачная селитра. В таблице 2 приведены общие данные по производству и потреблению азотных удобрений в Республике Казахстан [9].

Аммиак является основным сырьем для производства минеральных удобрений, преимущественно азотных (карбамида, нитрата и сульфата аммония) и фосфатных (аммофоса, диаммофоса). Большая часть производимого в настоящее время в Республике аммиака жидкого технического перерабатывается в азотные минеральные удобрения. Также азотная кислота является исходным продуктом для получения большинства азотсодержащих веществ.

Таблица 2

Общие данные по производству и потреблению азотных удобрений, тыс. тонн

Показатели	2006	2007	2008	2009
Производство	54,1	221,8	204,8	205,4
Импорт	250,5	246,4	246,7	207,7
Внутреннее потребление	250.7	284,5	291,3	330,1
Экспорт	37.6	198,2	155,5	83,1

Калийные удобрения получают из калийно-натриевых солей, растворяя их в воде, с последующей кристаллизацией из раствора отдельно солей калия (KCl) и солей натрия (NaCl). Производство это в России ориентируется на месторождения калийных солей Урала (Березники, Соликамск) [8].

Из стран СНГ производством калийных удобрений на базе крупных залежей калийных солей выделяются Белоруссия (Солигорск) и Украина (Калуш, Стебник). В Казахстане, несмотря на наличие калийсодержащего сырья на западе республики – четыре месторождения: Жилянское, расположенное в Актюбинской области, месторождение Индерское и № 99 в Атырауской области, месторождение Сатимола в Западно-Казахстанской области, производство калийных удобрений в республике отсутствует.

Фосфатные удобрения получают из апатитов («камень плодородия») и фосфоритов. При производстве суперфосфата из тонны обогащенного апатита получают две тонны удобрений,

чем и определяется тяготение суперфосфатных заводов к земледельческим районам.

Основной источник фосфатного сырья России – Хибинское месторождение апатитов. Кроме того, имеются запасы фосфоритов в Центральном экономическом районе – Егорьевское и Полпинское месторождения. Крупные предприятия размещаются в Центральном экономическом районе (Воскресенск), Центрально-Черноземном (Уварово), Северо-Западном районе (Санкт-Петербург, Волхов).

Вторым по значению по запасам фосфатного сырья на постсоветском пространстве и лидером в Центрально-Азиатском регионе является Казахстан, где был на крупном месторождении фосфоритов хребта Каратау сформирован Каратау-Джамбулский территориально-производственный комплекс (ТПК) [12]. Здесь выявлено до 50 месторождений фосфоритов с учтенными балансовыми запасами в количестве 5 млрд. тонн по руде и около 1,2 млрд. тонн пятиокиси фосфора (P_2O_5). Основным производителем фосфорсодержащих соединений (табл.3) является ТОО «Казфосфат» [9].

В настоящее время на территории СНГ термическая фосфорная кислота выпускается только в Республике Казахстан. В остальных странах СНГ производство фосфорной кислоты осуществляется экстракционным способом.

Сернокислотная промышленность.

Серная кислота широко применяется при производстве минеральных удобрений (суперфосфат, сульфат аммония), в металлургии (разложение руд, например, урановых), для очистки нефтепродуктов, выработки искусственных волокон, красителей, лекарственных и моющих средств, взрывчатых веществ. Сырьевая база включает, прежде всего, ископаемое сырье: серный колчедан – пирит и самородную серу. Кроме того, серная кислота вырабатывается из сернистого газа, улавливаемого при плавке сульфидных руд, переработке сернистой нефти, сероочистке природного и коксового газа.

В Республике Казахстан сырьем для производства серной кислоты являются отходящие газы цветной металлургии – Жезказганского и Балхашского медеплавильных заводов (АО «Казахмыс») и Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (АО «Казцинк»). В настоящее время производство серной кислоты в Республике Казахстан составляет около 1 млн. тонн в год. В основном потребляется для подземного выщелачивания урановых руд и производства удобрений.

К настоящему моменту прорабатывается несколько проектов по производству серной кислоты с использованием комовой серы, образующейся и являющейся отходом производства при добыче и переработке нефти.

Таблица 3

Экспорт, импорт и производство фосфорсодержащих удобрений, тыс. тонн

Наименование	Экспорт		Импорт		Производство	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Кислота ортофосфорная и кислоты полифосфорные	7,7	5,7	0,2	0,4	79,0	43,9
Фосфорные удобрения	-	-	10,9	8,1	59,3	45,1

В соответствии с принятой НАК «Казатомпром» программой по наращиванию добычи урана прогнозируется, что в 2015 г. потребление серной кислоты на предприятиях компании возрастет почти в четыре раза по сравнению с 2006 годом. В связи с этим, НАК «Казатомпром» для обеспечения своих возрастающих потребностей планирует строительство завода по производству серной кислоты мощностью 500 тыс. тонн в год в Жанакорганском районе Кызылординской области. Кроме того, совместно с ТОО «Объединенная химическая компания» прорабатывается проект «Реконструкция сернокислотного завода производственной мощностью 180 тыс. тонн/год»

(ТОО «Совместное предприятие Сернокислотный завод Казатомпром») [9].

В общем объеме потребления серной кислоты в стране 1/4 приходится на долю производств фосфорных удобрений. В будущем для проектов по производству фосфорных, азотно-фосфорных и комплексных удобрений в Южно-Казахстанской, Актюбинской и Жамбылской областях потребуется серная кислота в соотношении 1:3 руды к кислоте. В связи с увеличением добычи фосфорного концентрата, ТОО «Казфосфат» запустил строительство сернокислотного цеха мощностью 650 тыс. тонн.

Содовая промышленность

Сода, имеющая несколько видов, применяется в химической, стекольной, целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности, в цветной металлургии, а также в быту. Предприятия содовой промышленности требуют сочетания соли, известняка и угля (топливо). Предприятия по производству каустической и кальцинированной соды в своем размещении ориентируются, в основном, на сырьевые базы – месторождения поваренной соли (NaCl), а также соли калийной (KCl), поскольку на калийных комбинатах, в виде отходов, находится большое количество поваренной соли. Основные содовые предприятия РФ находятся на Урале (Березники, Стерлитамак), в Восточной Сибири (Усолье).

Среди стран СНГ по производству соды выделяется Украина (Артемовск и Славянск). В Казахстане производство каусти-ческой соды действует в г. Павлодаре [9] на базе завода АО «Каустик». Основным сырьем является поваренная соль с Калкаманского месторождения, запасы которой составляют 7 млн. тонн, а также других месторождений. Утвержденные запасы соли в соленых озерах Павлодарской области составляют 50 млн. тонн и соль со временем самовосстанавливается. Потребность же АО «Каустик» составляет около 50 тыс. тонн поваренной соли в год [9].

1.2. Рациональное размещение химической промышленности

Для эффективного функционирования и высокой экономичности химической промышленности большое значение имеет размещение химических производств на территории страны. В его основу положены общие для всех отраслей промышленности принципы, предполагающие максимальную эффективность производства и экономию общественного труда на всех стадиях производства продукции [8]. К ним относятся:

- максимальное приближение производства к источникам сырья, топлива и районам потребления производимой продукции;
- комплексное использование всех материальных и трудовых ресурсов региона;
- первоочередное развитие тех отраслей, для которых в регионе имеются наиболее благоприятные природные и экономические условия;
- концентрация производства в форме производственных узлов и комплексов;
- наличие экономических связей с другими регионами.

При размещении химических производств должны учитываться также:

- исторически сложившееся размещение предприятий;
- установившиеся внутренние и внешние связи химических производств;
- разнообразие ассортимента, сложность и многообразие методов производства химической продукции;
- материало-, энерго-, водо- и трудоемкость химического производства;
- необходимость очистки промышленных стоков и атмосферных выбросов в процессе производства;
- взаимозаменяемость сырья и возможность многоцелевого использования его.

Из сказанного вытекает противоречивость развития химической промышленности, наличие в нем двух взаимоисключающих тенденций:

- тенденция к равномерному рассредоточению по стране, обусловленная освоением новых источников сырья и энергии,

созданием новых технологий на базе низкосортного сырья, достижениями в области синтеза, совершенствованием методов и средств транспортировки сырья, энергии и готовой продукции;

- тенденция к пространственной концентрации, вызванная наличием локальных месторождений сырья, возможностью его комплексного использования, увеличением единичных мощностей агрегатов, созданием комбинированных производств, опирающихся на один вид сырья.

Все химические предприятия делятся на четыре группы по основному фактору, определяющему выбор района и место дислокации:

1) предприятия с большим объемом производимой продукции и высоким потреблением сырья (гидроксид натрия, карбонат натрия, фосфорные и калийные минеральные удобрения, сульфат натрия, целлюлоза, кормовые дрожжи, пластмассы, синтетические каучуки, продукты основного органического синтеза) размещают максимально близко к источникам сырья;

2) предприятия, транспортировка продукции которых дороже, чем доставка сырья к предприятию (аммиак, азотные и комплексные минеральные удобрения, резиновые изделия, изделия из пластмасс, поро- и пенопласты), размещают в районах потребления готовой продукции;

3) предприятия со сложным технологическим циклом, с использованием широкого ассортимента реагентов (малотоннажные производства красителей, полимерных добавок, пестицидов, некоторых мономеров, чистых реактивов) размещают в районах сосредоточения химической промышленности, где производятся многие виды сырья и полупродуктов и имеется квалифицированная рабочая сила;

4) предприятия, производящие продукцию с высоким потреблением энергии (фосфор, карбид кальция, кальций цианамид, электролизные производства) размещают в районах, обеспеченных достаточным количеством электроэнергии.

В отдельных случаях при размещении химических производств учитываются только условия и стоимость импорта и экспорта готовой продукции, полуфабрикатов и сырья и наличие транспортных артерий (нефте- и газопроводы и т. п.).

Соблюдение этих требований размещения химических производств привело в исторически сложившимся в стране производственно-экономических условиях к районированию химической промышленности, т. е. к формированию на территории страны так называемых экономических районов и их структурных элементов.

Экономическим районом называется комбинированный территориально-производственный комплекс, охватывающий систему экономических, исторических и естественно-географических явлений. Экономическим районам свойственна развитая производственная и социальная инфраструктура, обеспечивающая интенсификацию производства и расширение хозяйственных связей, что обеспечивает эффективность производства, химического в частности.

Внутри экономических районов можно, в свою очередь, выделить структурные образования различной сложности, создаваемые на основе более глубоких связей предприятий по сырью, энергии, транспорту, рабочей силе.

К таким образованиям относятся:

- промышленные узлы, представляющие группы предприятий;
- промышленные центры в виде городов, в которых сосредоточены предприятия различного профиля;
- территориально-производственные комплексы (ТПК).

Территориально-производственным комплексом называется совокупность экономически взаимосвязанных, пропорционально развивающихся производств, сосредоточенных на ограниченной территории и комплексно использующих ее ресурсы. ТПК представляет группу предприятий, связанных единой технологической цепочкой, общим использованием сырья, энергетических, водных и иных ресурсов. Для ТПК характерны специализация входящих в него предприятий, единая инфраструктура региона, совместное решение задач по охране окружающей среды. Создание ТПК увеличивает концентрацию химической промышленности и повышает ее рентабельность.

На территории Республики Казахстан можно выделить четыре группы регионов, различающихся ресурсно-производственным потенциалом, специализацией и характером решаемых задач. Первая группа включает области с высокими

научно-производственным потенциалом и благоприятными экономическими условиями для создания высокотехнологичных наукоемких производств. Это Восточно-Казахстанская, Павло-дарская, Карагандинская, Костанайская и Северо-Казахстанская области [10].

В Восточно-Казахстанской области идет модернизация производства редких металлов (ТОО «КазНиобийИХМЗ), освоение флюоритовых руд месторождения Каражал. Павлодарская область обеспечивает рынок топливно-энергетическими ресурсами. Наиболее значимыми инвестиционными проектами и новыми производствами являются АО «Алюминий Казахстана», Аксуский завод ферросплавов, строительство 9-й батареи декомпозеров, что позволило увеличить объемы производства глинозема. В Северо-Казахстанской области создано единственное в СНГ производство биоэтанола на основе глубокой переработки зерна пшеницы, применяемой в качестве высокооктановой топливной присадки [10].

Вторая группа – области (Атырауская, Актюбинская, Мангистауская, Западно-Казахстанская, частично Кызылординская и Жамбылская), обладающие уникальными запасами минеральных ресурсов стратегического характера и достаточно высоким уровнем развития научно-производственного потенциала. Химическая отрасль Актюбинской области представлена продукцией АО «АЗХС», реализовываются проекты по переработке медной руды и производству медного концентрата, завода по выпуску листового стекла, стеклянной посуды. В Жамбылской области расширяются производства фосфора, золота, урана. Атырауская и Мангистауская области связаны с добычей нефти, развитием нефтехимии и нефтепереработки. Реализовывается проект по увеличению мощности производства гранулированной серы.

К третьей группе относятся Северо-Казахстанская, Акмолинская, Кокшетауская, Южно-Казахстанская, Западно-Казахстанская, Алматинская и др. области. Химическая промышленность Акмолинской области представлена предприятиями по производству молибдена, золота, серной кислоты, патронированного аммонита, фармацевтической продукции.

Приоритетными направлениями развития химической промышленности Южно-Казахстанской области являются нефтеперерабатывающая и химическая промышленности.

Четвертая группа – области, имеющие экстремальные технико-технологические условия.

В осуществлении Стратегии индустриально-инновационного развития РК большое внимание уделяется крупным городам, таким как Астана, Алматы, Караганда и др., а также созданию кластеров, индустриальных зон (ИЗ), специальных экономических зон (СЭЗ), социально-предпринимательских корпораций (СПК) [10].

1.3. Особенности химической технологии как науки и ее связь с другими науками

В XX–XXI столетиях взаимодействие человека с окружающей средой или антропогенная деятельность реализовалась в форме крупномасштабного материального производства. Современное материальное производство, в том числе химическое, представляет многотоннажное специализированное производство, основанное на достижениях науки и техники. Научной основой химического производства является *химическая технология* (от techne – искусство, мастерство + logos – понятие, учение) – научная дисциплина, сформировавшаяся в ее современном виде к середине XX столетия [8].

Химическая технология относится к естественным наукам, изучает определенную область явлений природы, следовательно, имеет дело с объектом и процессом. *Объекты* химической технологии – вещества и системы веществ, участвующие в химическом производстве, *процессы* химической технологии – совокупность разнообразных операций, осуществляемых в ходе производства с целью превращения этих веществ в другие. Таким образом, химическая технология – это отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращений в ходе химического производства.

Формирование химической технологии как самостоятельной науки вызвано особенностями развития материального производства в XX столетии. К таким особенностям можно отнести:

- увеличение масштабов и изменение характера промышленного производства;
- успехи смежных общенаучных дисциплин;
- многообразие производимой химической продукции и технологических процессов их получения;
- разработка научной классификации и создание теоретических основ химических процессов.

Современное химическое производство перерабатывает гигантские объемы сырья, использует громадное количество энергии различных видов, осуществляется при больших объемах капитальных и эксплуатационных затрат. Отсюда вытекает одно из основополагающих требований к современному производству – его экономичность. Эту особенность химической технологии отметил еще Д. И. Менделеев, определив ее как: «учение о выгодных приемах переработки природных продуктов в продукты потребления».

Следовательно, в широком смысле слова, технология – это наука о наиболее экономических методах и средствах массовой переработки природных веществ в продукты потребления и промежуточные продукты, применяемые в различных отраслях материального производства [8].

Технология подразделяется на механическую технологию, изучающую производственные процессы переработки, связанные только с изменением размеров, формы, агрегатного состояния, кристаллической структуры веществ, и на химическую технологию. Химическая технология не может быть сведена только к методам химической переработки, так как в химическом производстве собственно химическим превращениям сопутствуют разнообразные физические, физико-химические и механические процессы.

Таким образом, *химическая технология* – это наука, изучающая производственные процессы переработки, в ходе которых происходит изменение состава, строения и свойств участвующих веществ, то есть превращение их в другие вещества.

Современная химическая технология возникла в результате закономерного, свойственного на определенном этапе развития всем отраслям науки, процесса интеграции ранее самостоятельных технологий производства отдельных продуктов, появив-

шихся, в свое время, в результате обобщения эмпирических правил их получения [4–7].

Химическая технология отличается от теоретической химии не только необходимостью учитывать экономические требования к изучаемому ею производству [8]. Перед химической технологией, как перед любой другой наукой, стоят определенные задачи и цели, существенно отличающиеся от задач и целей теоретической химии. Одной из главных задач химической технологии является установление наиболее выгодных условий осуществления промышленного производства, проектирование заводского оборудования и соответствующих технических устройств. А целью любого производства является получение конечного продукта при минимальных удельных капиталовложениях и эксплуатационных затратах. Эта цель может быть достигнута выбором соответствующих процессов, надлежащим оборудованием и построением рациональной технологической схемы, а также путем автоматизации контроля и управления технологическими процессами и производством в целом.

Рассмотрим это на примере промышленного синтеза аммиака из азота и водорода. Для химика-неорганика имеет значение сама возможность подобного синтеза:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3. \qquad (1)$$

Применение методов физической химии позволяет химику более глубоко и всесторонне оценить реакцию:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 - \Delta H, \qquad (2)$$

установить принципиальную возможность ее протекания в данных условиях ($\Delta G < 0$), управлять синтезом за счет изменения таких факторов как температура, давление, концентрация компонентов, т. е. влиять на кинетику и термодинамику процесса в масштабе лабораторного эксперимента.

Для осуществления же этого синтеза в промышленных условиях химик-технолог должен учитывать целый ряд других факторов, от которых зависит успех производства, и которые игнорировались химиками-теоретиками:

- доступность и стоимость компонентов сырья и энергии;
- использование катализаторов;
- конструкцию аппарата (реактора) и коррозионно-стойкие материалы для его изготовления;
- способы подачи реагентов в зону реакции (диффузия, турбулизация) и меры по их осуществлению;
- способы обеспечения оптимального теплового режима ведения технологического процесса;
- меры по защите окружающей среды от продуктов химико-технологического процесса и др.

Все сказанное можно представить в виде следующей схемы (рис. 1).

Следовательно, между химической реакцией, изучаемой в лабораторных условиях в рамках научного исследования и производственным процессом, изучаемым с целью его практического воплощения в промышленных масштабах имеется определенное и весьма существенное различие. Как химическое производство не может рассматриваться в виде некой «укрупненной лабораторной колбы», так и химическая технология как наука не может быть сведена к теоретической или прикладной химии [8]. В тоже время между этими отраслями химической науки существует тесная взаимосвязь, т. к. химическая технология на определенных этапах изучения технологических процессов использует понятия, законы и выводы теоретической химии.

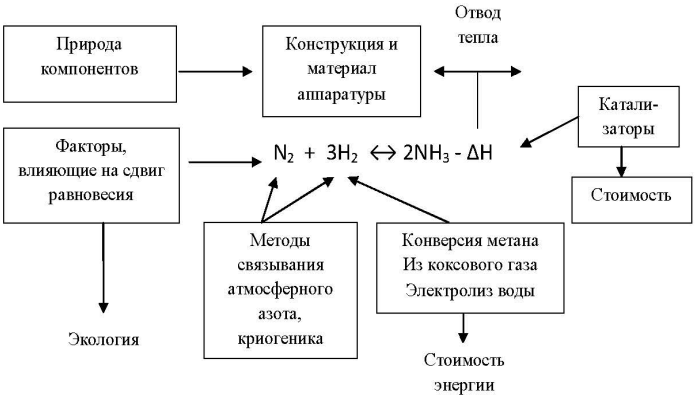


Рис. 1. Синтез аммиака из азота и водорода

В эпоху бурного развития химического ремесла и мануфактурного производства, научное и практическое направления в химии были разобщены и проблемы, стоявшие между наукой и производством, решались разобщенно. К концу XIX в. и, особенно, в начале XX в., обе ветви интегрировались в единую точную науку, целью которой стало всестороннее изучение общих химических, физических и технологических явлений в такой многофакторной системе, какую представляет собой производственный химический процесс. В этом процессе функционально связаны такие многочисленные параметры как температура, давление, тепловой эффект процесса, концентрация реагентов, скорость потока реагентов, поверхность раздела фаз, реакционный объем, состояние катализатора, степень превращения сырья в целевой продукт, выход продукта и др.

Сложность такой системы как химическое производство сделало целесообразным применение для ее исследования системного подхода и введение понятия «уровень протекания процесса». При подобном подходе в химическом производстве выделяются несколько последовательно возрастающей сложности подсистем – уровней, каждому из которых характерен свой метод изучения явления. Такими уровнями в химическом производстве являются [8]:

- молекулярный уровень, на котором механизм и кинетика химических превращений описываются как молекулярное взаимодействие (микрокинетика);

- уровень малого объема, на котором явления описываются как взаимодействие макрочастиц (гранул, капель, пузырьков газа, зерен катализатора). Для анализа явлений на этом уровне в описание химического процесса введено понятие «макрокинетика», задачей которой является изучение влияния на скорость химических превращений процессов переноса масс исходных веществ и продуктов реакции, процессов теплопередачи и влияния состояния катализатора;

- уровень потока, на котором описание явлений дается как взаимодействие совокупности частиц, с учетом характера движения их в потоке (ламинарное, турбулентное) и изменения температуры и концентрации реагентов по потоку;

- уровень реактора, на котором описание явлений дается с учетом конструкции аппарата (реактора), в котором реализуется технологический процесс;

- уровень системы, на котором при рассмотрении явлений учитываются взаимосвязи между технологическими узлами промышленной установки и производства в целом.

Таким образом, проблема различия между теоретической химией и химической технологией есть, по существу, проблема различия между фундаментальным научным исследованием и основанном на нем реальным промышленным производством.

1.4. Возникновение и основные этапы развития химической технологии

Химическая технология как наука имеет свою многовековую историю и возникла, можно сказать, одновременно с появлением способов приготовления и консервирования пищевых продуктов, выделки кож, крашения тканей, мыловарения, производства металлов и их сплавов, стекла, керамики и т. д. На первом этапе своего развития химическая технология основываясь на случайных наблюдениях и эмпирических знаниях, имела скорее описательный характер. Существовавшие производства оставались ремеслами с ручным трудом. Открытие производства керамики при обжиге глины позволило перейти к варке пищи и имело большое историческое значение. Обломки глиняных черепков до сих пор находят на местах раскопок древних поселений [13–16].

Дальнейшим важным шагом явилось развитие производства металлов из руд – сначала бронзовый век, а затем железный век. В древнее время в Египте, Вавилоне, Ассирии появляются производства извести, кирпича, стекла, минеральных красок, органических красителей (из растительных веществ), дубителей, растительных масел. Люди научились перерабатывать золото и серебро на украшения и монеты. Уже тогда умели выделять поваренную соль из природных рассолов в местах их выхода на поверхность.

Многие производства зародились в древнем Китае: во II-ом в. – сахара и бумаги, в VI в. – фарфора, в XIII в. – черного пороха.

В средние века начинает развиваться химический эксперимент на основе работ арабских и европейских алхимиков [13]. Так в XII в. был открыт элементный фосфор арабским алхимиком Алхид Бехилом, однако в Европе открытие этого элемента приписывают Брандту, разорившемуся купцу, который пытался вернуть свое богатство путем превращения металлов в золото. Примерно в 1669 г. во время алхимических опытов с мочой он открыл белый фосфор. Производство белого фосфора в течение многих лет было засекречено ввиду его таинственной способности светиться и воспламеняться на воздухе.

Тогда же впервые получили серную, азотную кислоты, многие соли. Были разработаны общие приемы получения и выделения неорганических веществ. Следствием этого явилось создание первых химических ремесел – производства поташа, серы, селитры, солеварение.

Соль получали *выварочным способом* путем упарки в варницах соляных рассолов, для добычи которых сооружали буровые скважины, которые в конце, например, XVI в. достигали глубины 165 м. Бурение производили железным долотом, которое поднимали канатом при помощи ворота и затем спускали, каждый раз поворачивая его на определенный угол. Землю вынимали при помощи специальных желонок, а чтобы земля не осыпалась, в скважину опускали деревянные обсадные трубы. На бурение такой скважины уходило от 3 до 6 лет. Полученные рассолы упаривали в больших сковородах, которые называли *ценами* или ченами. По мере упаривания воды происходила кристаллизация соли и ее оседание на дно, откуда ее потом вычерпывали [7, 13].

Кроме солеварения в средние века было развито также производство *селитры*, необходимой для получения пороха. Селитру тогда называли *ямчугой* или емчугой, от слова яма, так как селитру изготавливали тогда в ямах, которые называли еще *селитряницами*. Сырьем для производства селитры служила земля, которую брали во дворах, из-под хлевов и в других местах, где скапливался навоз и мусор. Такую землю выщелачивали водой, полученный раствор, содержащий нитрат кальция, фильтровали через солому и холстину. Для перевода

кальциевой соли в калиевую, раствор обрабатывали поташом или золой, снова фильтровали и упаривали до выпадения кристаллов селитры.

Другим важным производством в средние века было производство поташа, который использовали для получения стекла, мыла, селитры и др. Название «поташ» заимствовано из немецкого языка (*Pot – горшок, Asch – зола*). В России поташное производство возникло в XIII веке. Для получения поташа использовали довольно примитивный, но в то же время оригинальный способ с применением «*гартов*». Сначала сжигали заготовленные в кучи дрова и подвозили золу, засыпали ее в корыта, куда по желобу подавали воду для выщелачивания золы. На дно корыта в качестве фильтрующего материала укладывали солому. Полученный отфильтрованный щелок, содержащий углекислый калий, спускали в малые корыта, из которых раствор поступал в сборное корыто и затем в гарт. *Гарт* – четырехугольный ящик, выложенный по дну и стенкам кирпичом. На гарт накладывали дрова и зажигали. Пылающий костер осторожно поливали щелоком, вычерпывая его из желоба. При этом щелок упаривался, а поташ толстым слоем садился на дно гарта. Одна операция длилась 12–13 суток. При этом слой поташа достигал 225 мм. Затем поташ выламывали из гарта и упаковывали [14].

Во второй половине XVIII в. началось выделение химической технологии в специализированную отрасль знаний, закладываются ее основы как науки и учебной дисциплины. Впервые термин «технология» в этом понимании был употреблен в 1772 г. профессором Геттингенского университета И. Бекманом, который издал первые комплексные труды, с описанием технологий многих химических производств того времени. Эти труды и стали *первым учебником по химической технологии*.

В конце XVIII в. химическая технология стала обязательной учебной дисциплиной в университетах, высших технических заведениях Европы, в училищах коммерческого и технического профиля в России (в 1803 г. в Российской академии наук была учреждена кафедра химической технологии, а с 1804 г. в Санкт-Петербурге стал издаваться «Технологический журнал».

В 1807–1808 гг. профессор МГУ И. А. Двигубский издал первый русский учебник по химической технологии – «Начальные основы технологии») [7, 15].

В конце XVIII и начале XIX вв. реализуется ряд новых производств, первым из которых было производство соды из поваренной соли по *способу Леблана* для удовлетворения нужд мыловаренной, стекольной и текстильной промышленности (пуск первого завода 1791 г.), основанный на протекании следующих реакций [7, 15]:

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2, \quad (3)$$

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS. \quad (4)$$

Реализация производства соды по способу Леблана имела исключительное значение для развития химической промышленности. Это производство развилось далее в Англии. Процесс Леблана потребовал дальнейшего развития производства H_2SO_4 для получения Na_2SO_4 из NaCl ($H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$). При этом выделялся HCl, который, не находивший ранее достаточного применения, вскоре вызвал к жизни производство соляной кислоты, ее солей, хлора и хлорсодержащих соединений. С другой стороны, образование CaS, привело к переработке его через H_2S в H_2SO_4:

$$CaS+CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S;$$
$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 \text{ и т .д.}$$

Увеличение размеров и удешевление производства H_2SO_4 привело к значительному расширению ее применения для производства минеральных удобрений, органических кислот и солей, а также в других отраслях промышленности. В результате на базе производства соды и H_2SO_4 выросли многочисленные новые химические производства. По уровню производства H_2SO_4 и соды стали судить об уровне химической промышленности отдельных стран.

Так называемый цикл Леблана на ряд десятилетий стал ведущим производством основной химической промышленности во всех передовых странах. Содовые заводы,

работавшие по способу Леблана, требовавшие множество видов сырья, постепенно разрастались в большие, громоздкие комбинаты со сложной аппаратурой, что привело к ряду эксплуатационных трудностей. Кроме того, по этому способу получалась довольно дорогая продукция. Поэтому начинается поиск более выгодных способов получения соды, минуя производство H_2SO_4 и переработки поваренной соли на Na_2SO_4.

В 1865 г. эта задача была удачно разрешена в Бельгии инженером Эрнестом Сольве путем разложения поваренной соли NH_3 и углекислотой [7]:

$$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + NH_4Cl. \quad (5)$$

Метод Сольве требовал лишь поваренную соль, известняк и небольшое количество аммония, и потреблял в 3 раза меньше топлива. Вскоре этот метод получил распространение и в Англии, и во Франции.

Процесс Леблана был также вытеснен благодаря использованию электрохимического способа получения хлора и едких щелочей, который был реализован в промышленности в 1890 году. До этого едкие щелочи получали из соды, а хлор и белильную известь – из соляной кислоты, получающейся в цикле Леблана. Внедрение электрохимического метода получения хлора и щелочей, а затем легких металлов (Al и Mg) сыграли громадную роль в развитии химической промышленности. В начале XX в. метод Леблана утратил свое ведущее значение.

Крупным революционным событием в технике производства H_2SO_4 явилась реализация контактного, принципиально нового метода получения концентрированной H_2SO_4 (моногидрата и олеума). Первые контактные заводы были построены в 1875 г. одновременно в России (в Петербурге) и Германии. В связи с ростом развития капитализма, возникновением все новых отраслей производства, в том числе взрывчатых веществ и удобрений, потребность в H_2SO_4 быстро увеличилась, и в начале XX в. ее мировое производство достигло очень больших размеров – около 4 500 000 тонн [8].

В середине XIX века начато развитие одной из крупнейших отраслей химической промышленности – производства удобрений или туков, в составе 3-х основных ветвей – сначала фосфорных, затем калийных и, наконец, азотных.

В результате быстрого роста городов и численности населения в первой половине XIX века сильно увеличилась потребность в пищевых продуктах и сельскохозяйственном сырье, которая привела к необходимости расширения посевных площадей, интенсификации земледелия.

Агрохимические исследования Гэра, затем Юстуса Либиха закладывают основы применения минеральных удобрений для повышения урожайности. Одновременно Либих предлагает простой технологичный путь производства быстродействующего фосфорного удобрения – суперфосфата (смешением кости или фосфорита с H_2SO_4). Этот процесс был впервые реализован в Англии в 1841 году. Через 20–25 лет минеральные удобрения получили признание в большинстве стран [13–14].

Вслед за строительством суперфосфатных заводов, в 70–80-е годы XIX в. в Германии возникает новая крупная отрасль горной и химической промышленности – калийная, которая до первой мировой войны монопольно снабжала калийными солями почти все страны мира на протяжении последних 100 лет лишь из единственного мощного месторождения натриевой селитры в Южной Америки – Чили. До конца первой мировой войны, чилийская селитра экспортировалась для производства HNO_3, взрывчатых соединений и других веществ во все страны. Ее использование в качестве азотного удобрения бурно развилось в 80–90 гг. XIX в., достигнув в 1913 г. 2 600 000 тонн. Часть азотных удобрений производилось в виде NH_4SO_4, получающегося в качестве побочного продукта при коксовании углей [13].

Зависимость производства HNO_3 от чилийской селитры заставила многочисленных исследователей искать новые пути производства азотных соединений из воздуха. Эта задача была практически разрешена в конце XIX в. – начале XX в. несколькими путями: синтезом HNO_3 из воздуха в вольтовой

дуге, усвоением атмосферного N_2 в электропечах в виде цианамида кальция, и более экономично синтезом NH_3 из N_2 и H_2 под высоким давлением.

Методы синтеза NH_3 были разработаны в течение нескольких лет перед первой мировой войной Габером, Нернстом, Россиньолем и др. Промышленная реализация нового, сложного в аппаратном отношении процесса, протекающего в газовой среде, при высоких давлениях и температурах, явилась новый вехой в развитии химической технологии. Синтез NH_3 во многом определил пути развития современной химической промышленности, и ряда органических синтезов [13]. Наряду с развитием химической промышленности тесно шло развитие металлургической промышленности. В XIX в. производство металла касалось чугуна, стали, небольшого числа цветных и благородных металлов. В конце XIX в. и начале XX в. требования к металлургии резко возросли в связи с ростом машиностроения, электрической техники и химической промышленности и новой военной техники. Расширяется число цветных металлов, организуются новые производства: легких, редких и благородных металлов. В металлургии наряду с различными термическими процессами внедряется электролиз и мокрые процессы.

Таким образом, в промышленности в начале XX в. произошли большие качественные и количественные изменения. На заводах химической и смежных с ней отраслей промышленности стали осуществляться массово-поточные процессы, требовавшие сложнейшей аппаратуры. Широкое применение нашли процессы дробления и измельчения твердых веществ, смешение и интенсивное перемешивание, различные методы разделения твердых, жидких и газообразных веществ. Были разработаны сложные конструкции разнообразных химических реакторов, аппаратов, многих типов теплообменников. Одной из важнейших задач химической технологии становиться изучение химических процессов в сочетании с процессами переноса вещества и энергии.

Под воздействием потребностей промышленности химическая технология постепенно из описательной превратилась в точную науку. В этот же период были заложены

основы учения об основных процессах и аппаратах химической технологии, стали широко использоваться теоретические и экспериментальные методы изучения и разработки технологических процессов, а также инженерно-расчетные методы в проектировании аппаратуры [13].

Коренные сдвиги в химическую технологию и химическую промышленность принесла первая мировая война 1914–1918 гг., вызвав резкое расширение ряда производств и строительство новых химических заводов.

Германия благодаря своим ученикам и инженерам в производстве различных заменителей и суррогатов достигла огромных результатов. В производство вовлекались многочисленные отходы и отбросы промышленности, разрабатывались новые технологические методы, выпускались новые химические продукты. Анилинокрасочная промышленность быстро перестраивается на производство взрывчатых и отчасти отравляющих веществ.

В связи с недостатком у Германии собственных месторождений нефти, в качестве моторного топлива начинают применять метиловый спирт (метанол) и бензол. Кроме древесины, метанол начинают получать из сульфитных отходов бумажной промышленности, начинается разработка синтеза метанола из CO и H_2. Из каменноугольной смолы получают большие количества бензола для использования в качестве моторного топлива [13].

Не имея источников природного каучука, Германия во время войны разрешила задачу получения искусственного каучука. Быстро развивается производство различных пластических масс – заменителей ряда металла и других дефицитных материалов.

Новые технологические процессы создали базу для гибкого и небывало широкого развертывания новых военно-химических производств и первого массового применения отравляющих веществ.

В военные годы стали усиленно развиваться производства серной кислоты; азотная, хлорная, коксохимическая промышленность, в десятки раз увеличилось производство взрывчатых веществ. В Англии большая часть военно-химических и других химических заводов концентрируется в

мощном Имперском Химическом тресте (ICI), во Франции – вокруг Акционерного общества Кюльман, в Италии – в концерне Мотекатини. Ведущим американским трестом становится Акционерное общество Дюпон де Немур, фактически владеющее всей военно-химической промышленностью [13].

В промышленно-развитых странах химическая промышленность из второстепенной вышла в ведущую отрасль мирового хозяйства. Эта было вызвано новым бурным ростом милитаризма, который начал опираться на химию как на новую мощную военно-техническую базу. Крупные достижения химии и химической технологии за последние 2–3 десятилетия явились базой для создания ряда новых мощных производств и химизации многих других отраслей народного хозяйства. Ускорение процессов, усовершенствование аппаратуры, вовлечение в переработку местных видов сырья и различных отходов настолько увеличили доходность химических предприятий, что ряд отраслей химических предприятий стали давать сверхприбыль. В этот период военно-химические предприятия приспосабливаются к пуску массовой продукции мирового назначения. Большое число HNO_3 и H_2SO_4 направляется на производство удобрений, хлор, сера и мышьяк широко внедряется в производство средств защиты растений [13].

1.5. Роль научных исследований в развитии химической технологии

Научный прогресс, достигнутый в промышленности, особенно в химической отрасли за последние 20–30 лет, произвел подлинный переворот в материальном производстве. Опираясь на успехи физики, математики, биологии и других наук, химия сделала невиданный скачок в своем развитии и послужила толчком в разработке принципиально новых методов и процессов производства, создала огромное количество неизвестных ранее продуктов и материалов [8].

Сегодня совершенно очевидно, что современную химическую индустрию невозможно было создать без активной взаимосвязи химической науки и производства.

В развитии основной химической промышленности важную роль сыграла неорганическая химия. Именно она является теоретической базой производства минеральных удобрений, аммиака, кислот, солей, содопродуктов, карбидов и других многочисленных неорганических продуктов. Успехи неорганической химии в бывшем Советском Союзе огромны. Достаточно упомянуть создание Н. С. Курнаковым физико-химического метода анализа, исследования Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений, нефтехимические исследования В. В. Марковникова, создание М. С. Цветом метода хроматографии. Большой вклад в неорганическую химию внесли также работы И. И. Черняева, А. А. Гринберга, Н. М. Жаворонкова, В. И. Спицына, А. В. Николаева, В. В. Лебединского и др. [15].

Следует отметить, что первая химическая лаборатория, созданная еще в 1748 г. М. Ломоносовым имелась только в одном научно-исследовательском учреждении – Российской Академии наук. В годы Советской власти были созданы Институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и др. благородных металлов, вошедших в состав АН. Их возглавили соответственно академик Н. С. Курнаков и профессор Л. А. Чугаев.

В создании основ химической технологии, в решении задач получения новых веществ, важную роль играет химическая термодинамика, физико-химический анализ. Химическая термодинамика является надежным инструментом для химиков и инженеров в создании новых технологических процессов. К числу важнейших следует отнести труды В. А. Киреева, М. Х. Карапетьянца, Я. И. Герасимова, В. П. Глушко, И. Р. Кричевского и др. [13]. Прежде всего, это работа по современной системе термодинамических величин и издание многотомного справочника под ред. В. П. Глушко.

На основе теоретической и прикладной электрохимии создан ряд промышленных процессов получения хлора, водорода, щелочных металлов натрия и калия электролизом расплавлен-

ных солей. В развитии теоретической электрохимии значительное место занимают исследования И. Н. Каблукова, Л. В. Писаржевского, А. Н. Фрумкина и созданной им школы электрохимиков. В промышленной электрохимии известны работы Л. М. Якименко, В. Г. Хомякова и др.

Любое химическое производство сталкивается с проблемой борьбы с коррозией металлов. В решении этой проблемы существенный вклад внесли В. А. Кистяковский, Г. В. Акимов, Н. А. Изгарышев, впоследствии, эти исследования продолжил Я. М. Колотыркин с сотрудниками.

Таким образом, достижения различных областей науки и техники способствовали становлению современной химической технологии как науки. Научные основы химической технологии нашли отражение в позднее время в работах Н. Д. Зелинского, А. Г. Касаткина, С. И. Вольфковича, П. М. Лукьянова, П. Т. Романкова и др. Выходят в свет фундаментальные исследования по проблемам самой химической технологии и учебники: «Основные процессы и аппараты химической технологии» А. Г. Касаткина (1935–1937), «Общая химическая технология» С. И. Вольфкович (1940–1953), «Технология неорганических веществ и минеральных удобрений» Мельников Е. А. и др. (1972), «Общая химическая технология» Кутепов А. М. и др. (1985), «Основы химической технологии» под ред. И. П. Мухленова (1991), Бесков В. С., Сафронов В. С. «Общая химическая технология и основы промышленной экологии» (1999).

1.6. Основные тенденции развития химической технологии неорганических веществ

Промышленное производство может эффективно развиваться в эпоху научно-технического прогресса только при условии качественного изменения подхода к его содержанию и организации [13]. Важнейшими направлениями здесь выступают:

- электронизация всех отраслей экономики;
- комплексная автоматизация производства;
- ускоренное развитие атомной энергетики и поиски альтернативных источников энергии;
- создание новых материалов и технологий;

- разработка биотехнологических процессов.

Научно-технический прогресс в химической промышленности отличают следующие направления:

- совершенствование средств труда;
- изменение существующих и создание новых технологий;
- улучшение использования сырья;
- всесторонняя автоматизация химического производства.

1) Совершенствование средств труда, т. е. аппаратов и машин идет в следующих направлениях:

- унификация оборудования, в т. ч. создание аппаратов многофункционального действия путем совмещения в одном аппарате нескольких технологических операций;
- укрупнение оборудования за счет создания агрегатов большой единичной мощности с целью сокращения капитальных и эксплуатационных затрат и количества обслуживающего персонала и повышения производительности оборудования;
- повышение надежности и коррозионной стойкости аппаратуры, работающей в экстремальных условиях и агрессивных средах, путем применения новых конструкционных материалов и использования ингибиторов коррозии;
- обеспечение требований эргономики и повышение гигиенических, физиологических и эстетических требований к аппаратуре и ее работе.

2) Совершенствование методов переработки осуществляется за счет:

- интенсификации работы оборудования путем использования в процессах более высоких температур, давлений и скоростей потока реагентов;
- применения новых высокоэффективных катализаторов с высокой селективностью и низкой температурой зажигания, устойчивых к каталитическим ядам;
- внедрения в практику экстремальных (радиационное облучение, ультразвук) и «щадящих» (ферментативные процессы) воздействий на систему;
- реализация технологических процессов в плазме и магнитном поле;
- введения новых энергосберегающих технологий путем замены тепловых процессов (ректификация, выпаривание) массообменными (абсорбция, экстракция);

- создание гибких легко перестраивающихся малостадийных технологий.

3) Рациональное использование химического сырья предполагает:

- внедрение методов комплексной переработки сырья и создание малоотходных технологий;

- изменение баланса сырья в направлениях замены пищевого на техническое и использование более дешевого и распространенного сырья;

- осуществление регенерации сырья.

Следствием нерационального использования и всевозрастающего потребления природных ресурсов является исчерпание не возобновляемых ресурсов, загрязнение и снижение прозрачности атмосферы, повышение температуры приземного слоя атмосферы, загрязнение гидросферы. Таким образом, рациональное использование химического сырья является одним из важнейших направлений развития химической промышленности.

4) Широкое внедрение САУ во всех звеньях технологической и управленческой цепочки, от аппарата до управления отраслью производства.

Автоматизация процесса осуществляется, как правило, сочетанием трех основных приборов: измерителя (датчика), регулятора и исполнительного механизма. Измеритель, замеряя какой-либо показатель технологического режима, посылает импульс регулятору, который сравнивает значение измеренного показателя с заданным и, в случае отклонения, посылает команду исполнителю. В химических производствах прибор-измеритель обычно замеряет температуру или концентрацию вещества, или скорость потока газа (жидкости) на входе (или на выходе) в аппарат. Прибор-исполнитель производит действие, выравнивающее именно тот показатель, который замеряется измерителем. Таким образом, при автоматизации процесс ведется строго в пределах установленных норм, без нарушений, которые нередко допускаются при ручной регулировке.

Для комплексной автоматизации целого производства применяются разнообразные устройства. В наиболее сложных условиях, когда может резко изменяться качество сырья, температура и т. п., применяют электронно-вычислительные машины, которые получают информацию о ходе процесса от

различных приборов-измерителей, вычисляют оптимальные условия и дают команды приборам-исполнителям [13]. Таким образом, в химическую промышленность внедряется кибернетика.

В некоторых случаях еще трудно или нерационально применять полную автоматизацию. Тогда используют дистанционное управление.

Дистанционное управление – это, в сущности, неполная авто-матизация, при которой есть приборы: измеритель и исполнитель, а регулятором является человек.

Человек управляет процессом на расстоянии (с пульта), пуская исполнительные устройства по пока-заниям измерителя. Дистанционное управление может служить дополнением к автоматизации для контроля ее действия.

Важнейшим результатом НТП в химической промышленности стало широкое внедрение ее достижений во все сферы народного хозяйства – эффективная химизация его. *Химизацией* народного хозяйства (ХНХ) (термин введен в 1924 г. Д. Н. Прянишниковым) называется процесс внедрения методов химической технологии, химического сырья и химических материалов и изделий из них в материальное производство. Целью химизации является интенсификация и повышение эффективно-сти производства, а в непроизводственной сфере улучшение ус-ловий труда и качества обслуживания. Количественной оценкой уровня химизации соответствующей отрасли служит «коэффи-циент химикоемкости» $K_{хим}$:

$$K_{хим} = \frac{M_{хим}}{M_{хим} + M} \qquad (7)$$

где $M_{хим}$ и M – стоимость продукции, произведенной, соответст-венно, с использованием химических методов и материалов и без них.

Максимальное значение $K_{хим}$ имеет на транспорте и в связи, что обусловлено широким использованием в этих отраслях синтетических полимерных материалов.

Основные тенденции развития химической промышленности.

Основные тенденции развития современной химической промышленности связаны, прежде всего, с решением глобальных проблем человечества. К ним относятся [16]:

1) продовольственные ресурсы Земли;

2) ресурсы минерального сырья для промышленности;

3) энергетические ресурсы;

4) предотвращение загрязнения биосферы.

Все эти проблемы взаимосвязаны и должны решаться комплексно.

Основным путем увеличения производства продуктов питания и пополнения пищевых запасов является химизация всех отраслей промышленности. Современный уровень химической технологии позволяет получать в промышленном масштабе из непищевого растительного сырья моносахариды, этанол, глицерин, растительные дрожжи, аминокислоты и другие продукты.

Конечной целью химической технологии является производство пищевых продуктов из минерального сырья, ресурсы которого практически неисчерпаемы.

Одной из ведущих тенденций химической технологии, в т. ч. химии углеводородов и химической переработки углей и сланцев, является создание крупномасштабных производств новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения. К таким продуктам относятся молекулярный водород, аммиак, гидразин, метанол, которые выполняют роль как химических компонентов, так и роль вторичных энергоносителей.

Особое место среди них занимает водород, наиболее чистым и практически неисчерпаемым источником которого является вода. Получение водорода из воды – задача стратегического значения.

При наличии дешевого водорода можно превращать диоксид углерода неисчерпаемых природных запасов карбонатных пород процессами гидрирования в метанол, метан, оксид углерода, жидкие углеводороды, мочевину. В химической энергетике значение водорода в последние годы значительно возросло в виду его высокой энергоемкости.

Наиболее перспективные технологические процессы использования водорода – синтез аммиака и метанола, синтез жидких и газообразных углеводородов, (искусственное жидкое топливо, метан), прямое восстановление руд черных и цветных металлов, авиационное, автомобильное и ракетное топлива, топливо для газовых турбин и магнитогидродинамических генераторов.

Во всех развитых странах мира проводится работа по созданию водородной технологии. При использовании водородной технологии снимаются экологические и сырьевые проблемы, поскольку ресурсы водорода не ограничены и возобновляемы.

В этой связи существенно возрастает роль химической энергетики, целью которой является разработка высокоэффективных способов аккумулирования энергии в энергоемких веществах, как водород и метан.

Развитие ядерной энергетики для производства электрической энергии позволяет высвободить значительные количества органического топлива для последующей его комплексной переработки. Принципиально новое направление крупномасштабной технологии основано на использовании атомной энергии в химических целях. Например, теплота атомных реакторов используется для проведения эндотермических высокотемпературных процессов, а энергия γ-излучения – для осуществления радиационно-химических процессов синтеза и модифицирования материалов. Интеграция химической технологии и атомной энергетики окажет существенное влияние на ускорение научно-технического прогресса [16].

В условиях ограниченных ресурсов нефти огромное значение в качестве новых видов сырья для химических и нефтехимических продуктов приобретает уголь.

Все возрастающее значение приобретают рациональное использование биосферы и ее охрана от вредных техногенных процессов. Химической технологии принадлежит решающая роль в совершенствовании и разработке новых эффективных способов очистки промышленных выбросов от вредных примесей. Отсюда вытекает одна из важнейших задач современной технологии – разработка технологических процессов, исключающих вредные выбросы в атмосферу и водоемы. Главным направлением решения экологических проблем является комплексное использование сырья и ускоренное внедрение малоотходных технологических процессов и безотходных производств.

К ведущим тенденциям развития относятся также разработка новых методов инструментального химического анализа, химического мониторинга и диагностики химических производств, свойств материалов и изделий.

Информационный «взрыв», начавшийся в конце XX в. делает актуальной и такую тенденцию развития химической технологии как химическая информатика.

Развитие химической технологии в настоящее время тесно переплетается с проблемой конверсии оборонного производства. Не секрет, что в бывшем СССР удельный вес продукции для нужд военно-промышленного комплекса, располагавшего самыми современными динамичными технологиями и высококвалифицированными научно-техническими кадрами достигал 80–90%. Поэтому использование или перевод части предприятий ВПК с высокими технологиями на производство гражданской продукции, в т. ч. и химического назначения, также является важным актуальным направлением развития химической промышленности.

Таким образом, среди направлений фундаментальных и прикладных исследований можно выделить наиболее значимые для химической технологии следующие направления:

- новые конструкционные и функциональные органические и неорганические материалы, (полимерные, композиционные, керамические и металлические), эластомеры, искусственные и синтетические волокна, а также способы защиты от коррозии и износа;

-химическая безопасность и охрана окружающей среды;

- тонкий органический, неорганический и элементоорганический синтез с целью создания новых веществ и материалов;

- новые высокоэффективные химико-технологические процессы, включая каталитические, мембранные, металлургические, электрохимические, а также процессы, связанные с применением высоких энергий и физических методов ускорения химических реакций;

- новые процессы углубленной и комплексной химической переработки минерального сырья, нефти, газа и твердых горючих ископаемых;

- химическая энергетика и создание новых химических источников тока и систем преобразования энергии;

- новые методы инструментального химического анализа, диагностика химических процессов, свойств материалов и изделий;

- химическая информатика.

Контрольные вопросы:

1. Какое значение имеет развитие химической отрасли для экономики страны?
2. Что такое химизация народного хозяйства?
3. Назовите отрасли основной химии.
4. Основной принцип территориального размещения химических производств.
5. Структура химической промышленности.
6. Дайте определение понятию химической технологии как науки.
7. В чем особенности химической технологии как науки?
8. Чем была вызвана необходимость выделения химической технологии в отдельную отрасль науки?
9. Что такое объекты химической технологии?
10. Что такое процессы химической технологии?
11. Основной принцип размещения химических производств.
12. Назовите основные этапы развития химической технологии.
13. Охарактеризуйте первый этап развития химической технологии.
14. Охарактеризуйте второй этап развития химической технологии.
15. Охарактеризуйте третий этап развития химической технологии.
16. Когда современная химическая технология оформилась как наука?
17. В основе какого производства лежит способ Леблана?
18. В основе какого производства лежит способ Сольве?
19. Чьи исследования легли в основу технологии минеральных удобрений?
20. Кто из ученых-химиков внес значительный вклад в развитие химической технологии?
21. Назовите основные направления научно-технического прогресса в химической промышленности.
22. Что такое прогноз научно-технического прогресса?
23. Что такое производительность аппарата?
24. Что такое информационный взрыв?
25. С чем связаны основные тенденции современного развития химической технологии?

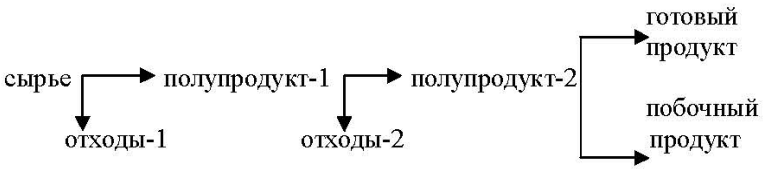
2. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Сырье химической промышленности

Химическая технология изучает закономерности производственных химико-технологических процессов получения различных продуктов. Независимо от вида продукции и типа процесса ее получения, любое производство включает несколько обязательных компонентов: сырье, т. е. объект превращения, энергию, т. е. средство воздействия на объект и химическую аппаратуру, в которой осуществляется это превращение. Особое место в химическом производстве занимает вода. Она не только служит средой, в которой протекают многие химические превращения, но и используется в химико-технологических процессах как растворитель, теплоноситель, хладоагент, транспортное средство. Поэтому воду можно считать четвертым обязательным компонентом химического производства.

Сырьем называются природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Сырье – это основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции [17].

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



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

каменный уголь → обратный коксовый газ → водород → аммиак.

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

Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои полезные качества [8].

Полупродукты, побочные продукты или отходы производства после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, при выплавке цветных металлов, образующийся SO_2, является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты. Серная кислота, будучи готовым продуктом сернокислотного производства, служит сырьем для производства минеральных удобрений, например, простого суперфосфата.

Сырьем для химической промышленности служат продукты горно-рудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, черной и цветной металлургии. Все химическое сырье подразделяется на группы по происхождению, химическому составу, запасам и агрегатному состоянию. Классификация химического сырья представлена на рис. 2 [8].

Наиболее распространенное твердое сырье – уголь, торф, дерево; жидкое – вода, соляные рассолы, нефть; газообразное – воздух, природные и промышленные газы.

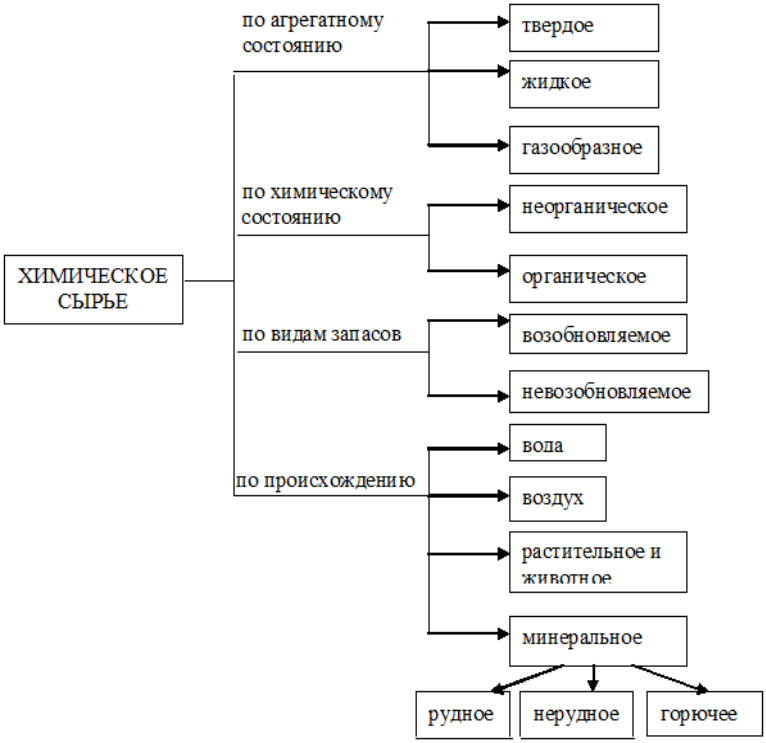


Рис. 2. Классификация химического сырья

Особенностью минерального сырья по сравнению с растительным и животным сырьем является его невозобновляемость и неравномерность распределения по земле. *Рудным* минеральным сырьем называют горные породы и минеральные агрегаты, содержащие металлы, которые могут быть экономически выгодно извлечены в технически чистом виде, например, медный колчедан, красный железняк (Fe_2O_3), магнитный железняк (Fe_3O_4). Руды, содержащие несколько металлов в количествах достаточных для их извлечения, называются *полиметаллическими*. К ним относятся, сульфиды нескольких цветных металлов: медно-цинковые, свинцово-цинково-серебрянные и др. [17]

Нерудным сырьем называется все неорганическое сырье, не являющееся источником получения металлов, они используются в производстве химических, строительных и других неметаллических материалов. Однако большая часть нерудного сырья содержит металлы (фосфаты, сульфаты различных металлов).

К горючему минеральному сырью относят органические ископаемые: уголь, торф, сланцы, нефть и др., используемые как топливо или как сырье химической промышленности.

Химическое сырье принято также делить на [8]:

- *первичное* (извлекаемое из природных источников);
- *вторичное* (промежуточные и побочные продукты промышленного производства и потребления, отходы);

а также на *природное* и *искусственное* (полученное в результате промышленной обработки природного сырья).

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

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

Ресурсы и рациональное использование сырья

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

В химической промышленности в качестве сырья используют соединения более 80 элементов периодической системы и Д. И. Менделеева. Эти элементы, входящие в состав земной ко-

ры, которая является основным источником химического сырья, распределены в ней неравномерно по природе, концентрации и географическому размещению.

Количественной характеристикой распространенности элементов в природе служит *кларк* – величина, выражающая в массовых или атомных процентах, или в граммах на тонну содержание данного элемента в земной коре [8]. В табл. 4 приведены кларки наиболее распространенных элементов. Как видно из таблицы, всего 9 элементов составляют более 98 % массы земной коры; на все остальные элементы приходится всего 1,87 %. Содержание углерода, представляющего основу жизни и составляющего основную часть горючих ископаемых, составляет только 0,35 % массы земной коры.

Таблица 4

Кларки некоторых элементов

Кларк	Элемент								
	O_2	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	H_2
% масс.	49,13	26,00	7,45	4,20	3,25	2,40	2,35	2,35	1,00
г/т·10^{-3}	473	291	81	46,5	33	25,3	17	25	1,3

Все ресурсы химического сырья подразделяются на *запасы*, т. е. выявленные и изученные ресурсы и на *потенциальные ресурсы*. В свою очередь по степени изученности и пригодности к эксплуатации *запасы сырья делятся на 3 категории*.

К *категории А* относятся запасы, детально разведанные и подготовленные к разработке.

К *категории В* относятся запасы, установленные в результате геолого-разведочных работ.

В *категорию С* включены запасы, определенные по результатам геофизической разведки и изучения по естественным обнаружениям.

Естественно, что количество сырья в разведанных месторождениях, то есть запасы его на несколько порядков меньше, чем количество сырья, содержащегося в земной коре (табл. 5).

Таблица 5

Содержание некоторых элементов в земной коре и в металлических рудах

Элемент	Масса элемента, т		Отношение m_1/m_2
	в земной коре, m_1	в рудах, m_2	
Железо	$8{,}8\cdot10^{15}$	$1{,}0\cdot10^{11}$	88000
Алюминий	$1{,}5\cdot10^{16}$	$5{,}0\cdot10^{8}$	30000000
Медь	$1{,}8\cdot10^{13}$	$1{,}8\cdot10^{8}$	100000
Свинец	$3{,}0\cdot10^{12}$	$5{,}1\cdot10^{7}$	1600000

Возможность использования сырья для промышленного производства определяется его ценностью, доступностью и концентрацией полезного компонента [8].

Ценность сырья зависит от уровня развития технологии и задач, стоящих перед производством и существенно меняется со временем

Доступность сырья для добычи определяется географическим расположением запасов, глубиной залегания, разработанностью промышленных методов извлечения. Так, отсутствие эффективных методов (цианидного, ртутного) не позволяло в прошлом успешно извлекать золото из рассеянных месторождений.

Существенное влияние на возможность использование запасов сырья оказывает *концентрация полезного компонента*. Многие элементы при относительно высоком содержании в земной коре рассеяны, что затрудняет использование их соединений в качестве химического сырья.

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

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

Количественной характеристикой скорости исчерпания запасов сырья предложено считать «индекс использования резервов» (ИИР), который представляет % расходования данного вида сырья в год. Чем выше ИИР, тем, очевидно, больше скорость расходования сырья, т. е.

$$\tau_{исчер} = 100/\text{ИИР}, \quad (8)$$

где $\tau_{исчер}$ – время исчерпания запасов сырья в годах.

ИИР зависит от численности населения и возрастает с его увеличением (табл. 6).

Из табл. 6 следует, что разведанные запасы многих видов химического сырья могут быть исчерпаны уже при жизни ближайших поколений.

Таблица 6

Индекс использования резервов и время исчерпания ресурсов

Вид ресурса	ИИР		Время, год	
	Численность населения 3,56 млрд. человек	Численность населения 10 млрд. человек	Численность населения 3,56 млрд. человек	Численность населения 10 млрд. человек
Уголь	0,05	0,10	2000	1000
Нефть	3,10	18,90	32	5,3
Фосфаты	0,06	0,30	1650	333
Железо	0,40	1,20	250	83
Алюминий	0,90	2,50	111	40
Уран	2,30	5,80	43,5	17,3

Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

- применение более дешевого сырья (местного, с минимальными затратами на добычу);
- использование вторичных минеральных ресурсов (отходов производства и потребления, побочных продуктов других производств);
- использование менее концентрированного сырья (бедных, забалансовых руд);

- комплексная переработка сырья, т. е. метод, при котором в максимальной степени извлекаются и используются все ценные компоненты, содержащиеся в сырье;

- замена пищевого сырья на не пищевое;

- применение альтернативных материалов, изготавливаемых из сырья с более низким ИИР;

- рециркуляция сырья, т. е. вторичная переработка выработавших срок эксплуатации, вышедших из строя морально устаревших изделий [8].

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

$$Э_к = \frac{(K_и - K_к) \cdot 100}{K_и}, \qquad (9)$$

где $Э_к$ – показатель эффективности комплексного производства, %;

$K_и$ и $K_к$ – удельные капитальные затраты при использовании сырья для индивидуального производства продукции и при его комплексном использовании, соответственно, тг.

Примером комплексной переработки минерального сырья является переработка апатитовой руды (рис. 3). Примером же комплексного использования топлива может служить коксохимическое производство, в котором помимо кокса, коксового га-

за, получаются аммиак, сероуглерод, а также несколько сот органических веществ, являющихся в свою очередь важнейшим сырьем для получения пластмасс, химических волокон, красителей, взрывчатых веществ и лекарственных препаратов.

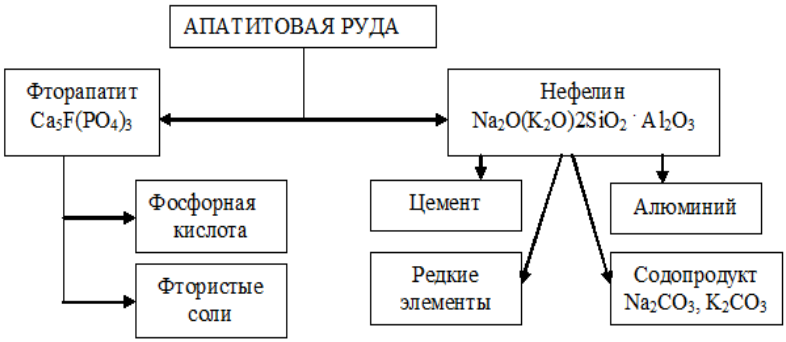


Рис. 3. Схема переработки апатитовой руды

Замена пищевого сырья непищевым является важной народнохозяйственной задачей. Например, в производстве этанола замена зерна и картофеля нефтехимическим сырьем позволит высвободить на каждый литр спирта 3,3 кг зерна или 9 кг картофеля. При этом синтетический спирт из газов нефтепереработки в 2 с лишним раза дешевле спирта из зерна.

Рециркуляция сырья позволяет снизить скорость исчерпания природных ресурсов при том же значении ИИР [8]. Так, например, время исчерпания запасов железа без рециркуляции составляет 250 лет, тогда при степени рециркуляции 50 % оно возрастает до 580 лет, а при степени рециркуляции 80 % уже до 1330 лет. Для большинства металлов степень рециркуляции колеблется от 5–10 % (W, Al) до 30–45 % (Cu, Fe, Pb, Ag) и зависит от эффективности используемой технологии регенерации. На рис. 4 представлена зависимость времени истощения запасов железа от степени рециркуляции.

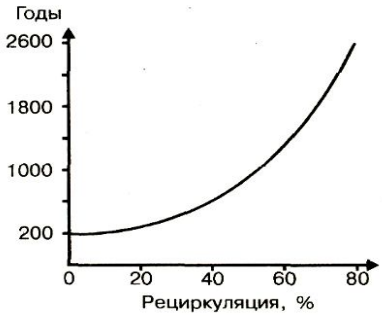


Рис. 4. Влияние степени рециркуляции на скорость истощения запасов железа

Наиболее успешно рециркуляция осуществляется для металлов в виде переплавки металлолома, электрохимического извлечения ценных металлов из лома электронной аппаратуры и др.

Значительно труднее поддаются рециркуляции полимерные материалы (каучук и пластмассы). Как правило, они перерабатываются в изделия вторичного назначения.

2.2. Подготовка химического сырья к переработке

Предварительная обработка химического сырья. Всякое ископаемое сырье после добычи его из земной коры, кроме полезной минеральной части, всегда содержит некоторое количество малоценных или бесполезных, а иногда и вредных для данного производства примесей – так называемой пустой породы. Это кремнезем, известняк, глины, различного рода шпаты (полевые, известковые) и др. Поэтому процесс получения минерального сырья не ограничивается только выемкой его из месторождений. До поступления в производство сырье подвергают такой обработке, чтобы состав и свойства его удовлетворяли требованиям данного технологического процесса (в отношении содержания полезной минеральной части, влажности, вредных для данного производства примесей и т. п.) [17].

Предварительная обработка химического минерального сырья состоит из совокупности главным образом механических операций. К ним относятся следующие ее виды: а) классификация, б) измельчение, в) укрупнение, г) обезвоживание, д) обогащение.

Сортировкой называют процесс разделения сырья на отдельные сорта (классы) по общности тех или иных химических или физических свойств каждого сорта. Процесс сортировки твердого минерального сырья на отдельные фракции (классы) по крупности его кусков носит название *классификации сырья.* Куски сырья размером в поперечнике от 2 до 250 мм классифицируют посредством грохотов (рис. 5), а более мелкий материал – в специальных аппаратах, называемых классификаторами (классификация производится в движущемся водном потоке последовательно через несколько аппаратов: в первом осаждаются наиболее крупные, в последнем – самые мелкие частицы) и сепараторами (то же в воздушном потоке) [7].

Барабанный грохот представляет собой почти горизонтально расположенный медленно вращающийся стальной цилиндр, в стенках которого имеются отверстия. Диаметр их возрастает к концу грохота (рис. 5, *а*). Плоские грохоты – это несколько сит из проволоки или листов с отверстиями. Сита расположены друг над другом и совершают возвратно-поступательные движения от «крупного к мелкому» (рис. 5, *б*) или от мелкого к крупному (рис. 5, *в*).

Классификация один из самых распространенных процессов в химической технологии. Классификация (от лат. classis- разряд, группа и fasio – делаю) означает разделение твердых тел на фракции по крупности (размеру) частиц (зерен, кусков) [7]. В химико-технологическом процессе он может быть представлен как самостоятельный процесс, например, для получения готового продукта с заданным содержанием частиц определенного размера (сортировка) или как вспомогательный, например, для предварительной подготовки материалов с последующей его переработкой (измельчение). Классификацию широко используют также для определения гранулометрического состава материалов (ситовой анализ).

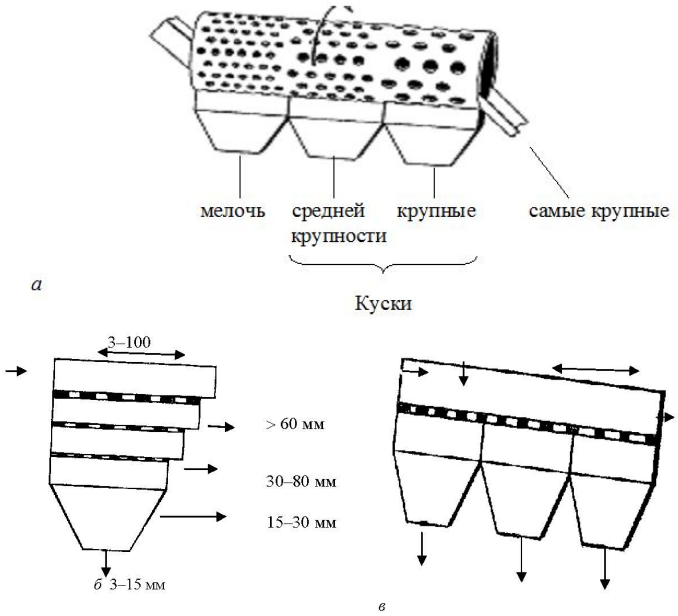


Рис. 5. Грохоты:
а – барабанный; б, в – плоские качающиеся

В химической технологии применяются следующие виды классификации: механическое просеивание материалов на ситах для разделения частиц с размером от сотен до долей мм (грохочение); разделение в специальных аппаратах (отстойниках, классификаторах, сепараторах и др.) смеси частиц преимущественно с размером менее 2–3 мм (реже до 13 мм) по скорости осаждения их в жидкости (обычно в воде – гидравлическая классификация) или в воздухе (воздушная сепарация).

Классификация гидравлическая представляет собой процесс разделения твердых полидисперсных систем или суспензий (в том числе пульп) на фракции по крупности или плотности частиц с близкой скоростью движения в горизонтальном либо восходящем потоке жидкости [7]. Классификация гидравлическая подчиняется общим законам осаждения твердых тел и осуществляется в специальных аппаратах, называемых *классификаторами*, в которых характер и скорость движения твердых

частиц определяются соотношением сил гравитации, центробежной, подъемной (архимедовой), гидравлического сопротивления и сил механического взаимодействия частиц при их контакте. При объемном содержании твердой фазы менее 5 % движение твердых частиц называют свободным, при более высоком – стесненным. При свободном движении частиц происходит их наиболее полное разделение, которое производится под действием сил тяжести в гравитационных классификаторах. Скорость потока поддерживается таким образом, чтобы частицы меньше определенного размера (верхний продукт или слив), не успевая оседать, выносились бы в виде взвеси из аппарата, а частицы большего размера (нижний продукт или пески) осаждались в нем. Различают классификаторы с самотечной (например, многосекционные, конусные), либо принудительной (например, отстойники, спиральные, реечные, чашевые) выгрузкой целевых фракций.

Многосекционные классификаторы (рис. 6) состоят из корпуса, расширяющегося по ходу потока, и ряда конических сборников, снабженных мешалками и ячейковыми выгружателями [7]. Разделяемая суспензия постепенно теряет скорость, поэтому по направлению ее движения оседают сначала наиболее крупные частицы, а затем все более мелкие. Самая мелкая фракция уносится потоком и отделяется от жидкости на фильтре. Различные по размеру фракции нижнего продукта выводятся из аппарата при медленном перемешивании с помощью выгружателей. В классификаторах этого типа материал можно разделить на число фракций, равное числу секций $n + 1$, т. е. с учетом фракции, идущей в слив.

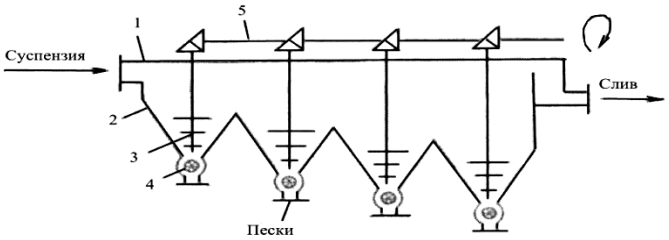


Рис. 6. Многосекционный классификатор:
1 – корпус; 2 – сборник; 3 – мешалки; 4 – выгружатель; 5 – привод

В конусных классификаторах твердые частицы пульпы разделяются в корпусе – конусе на две части. В беспоплавковых аппаратах мелкая фракция поднимается восходящим потоком и отводится через специальный желоб по назначению; крупная фракция оседает на дно и под напором пульпы выходит через нижний штуцер и сифонную трубу. В поплавковых аппаратах посредством верхнего или нижнего клапана-поплавка в качестве целевого продукта выделяют соответственно крупную либо мелкую фракцию.

Спиральные классификаторы (рис. 7) представляют собой наклонные (под углом 12–18 °) корыта полукруглого сечения, внутри которых вращаются одна или две спирали [7]. Последние частично погружены в жидкость и транспортируют пески в верхнюю часть корыта, где они выгружаются. Слив удаляется из нижнего конца аппарата. Специальный механизм предназначен для подъема и опускания спирали при остановке и пуске классификатора. С увеличением угла наклона корыта содержание жидкости в осадке уменьшается.

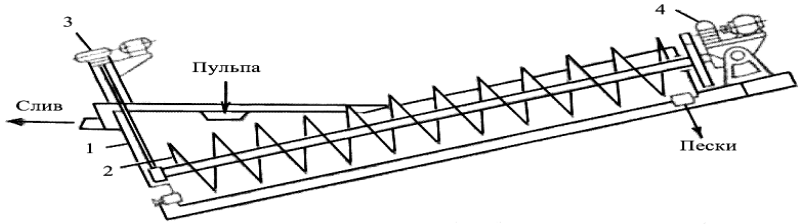


Рис. 7. Спиральный классификатор:
1 – корыто; 2-4 – соответственно спираль, ее подъемно-опускной механизм и привод

В реечных классификаторах (рис. 8) нижний продукт перемещается вверх по наклонному корыту и сбрасывается через его открытый торец с помощью движущейся возвратно-поступательной рамы, снабженной гребками. При течении суспензии по корыту и качаниях гребков верх, продукт выносится потоком жидкости через сливной лоток. Эти аппараты менее производительны, чем спиральные, и поэтому применяются обычно в малотоннажных производствах.

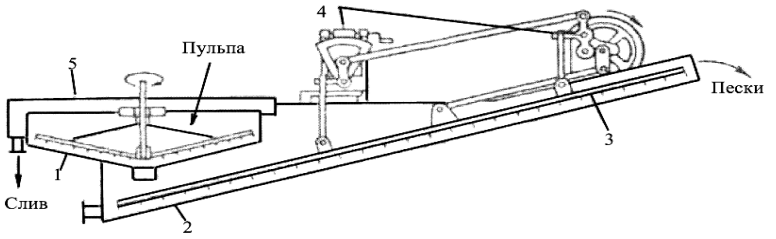


Рис. 8. Реечный классификатор:
1 – корыто; 2, 3 – соответственно рама с гребками и механизм ее возвратно-поступательного движения

Чашевые классификаторы (рис. 9), обеспечивающие высокий выход слива, состоят из двух фракционирующих устройств: верхнего – конусной чаши-отстойника с медленно вращающимися гребками, нижнего – реечного аппарата.

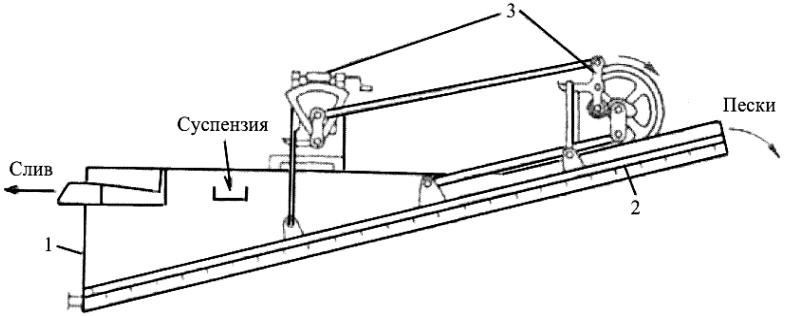


Рис. 9. Чашевый классификатор:
1 – чаша с гребками; 2 – корыто; 3, 4 – соответственно гребковая рама и механизм ее движения; 5 – кольцевой желоб (карман)

Разделяемый материал поступает в чашу, где крупные частицы оседают на дно, сгребаются гребками к центру, через отверстие в дне попадают в корыто реечного классификатора и далее выводятся из его верхней части. Мелкая фракция, увлеченная песками, отмывается движущейся противотоком водой, направляется в чашу, откуда, вместе с накапливающимися в ней мелкими частицами уходит через край корыта и кольцевой же-

лоб (карман) в слив. При стесненном движении твердых частиц для увеличения скорости их осаждения и четкости разделения гидравлическую классификацию проводят под действием центробежных сил в гидро- и мультициклонах, а также в осадительных центрифугах [7, 17].

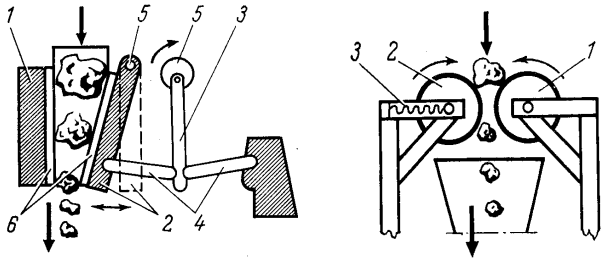
Так как большинство процессов переработки минерального сырья осуществляемых в промышленности являются гетерогенными, протекающими на поверхности раздела между твердым телом и жидкостью или газом, то увеличение поверхности путем измельчения твердого тела приводит к увеличению производительности процесса. Поэтому значительная часть минерального сырья после грохочения подвергается измельчению.

Измельчение условно делится на грубое или *дробление* (измельчение до размеров более 1 мм) и тонкое или *размол* (до размеров частиц до 0,1 мкм) [8]. Мерой измельчения является степень измельчения, определяемая как:

$$i = D_н/D_к, \qquad (10)$$

где $D_н$ и $D_к$ – средний размер частиц или эквивалентный диаметр до и после измельчения соответственно.

Машины для дробления (рис. 10) называются дробилками, а для размола – мельницами.



а *б*

Рис. 10. Машины для измельчения:
а – щековая дробилка: 1 – неподвижные щека; 2 – два положения подвижной щеки; 3 – шатун; 4 – распорные плиты; 5 – валы; б – плиты из марганцовистой стали; б – валковая дробилка: 1 – неподвижный валок; 2 – подвижный валок; 3 –пружина

Укрупнение применяется значительно реже, чем измельчение, в основном, когда сырье находится в виде пыли и мелочи. Для укрупнения используют два способа: *брикетирование* (сырье прессуют в брикеты в специальных прессах, как с применением, так и без связующего материала) и *агломерация* – метод укрупнения пыле- или порошковидных частиц путем нагревания ниже температуры плавления [7].

Процесс агломерации проводят на агломерационных машинах – установках ленточного или конвейерного типа. Первая ленточная агломерационная машина была сконструирована А. Дуайтом и Р. Ллойдом (США) и введена в эксплуатацию в 1911 году. Ленточная агломерационная машина представляет собой замкнутую цепь движущихся спекательных тележек-паллет, перемещающихся по рельсам. На стальной раме каждой паллеты монтируют три ряда колосников. Таким образом, паллета представляет собой движущуюся колосниковую решетку. На решетки укладывается агломерационная шихта. Топливо, входящее в состав шихты, воспламеняется с помощью газового горна. Процесс горения и спекания агломерата происходит вследствие просасывания воздуха через спекаемый слой с помощью вентилятора (эксгаустера), создающего разрежение под колосниковой решеткой. На рис. 11 показана схема современной конвейерной агломерационной машины.

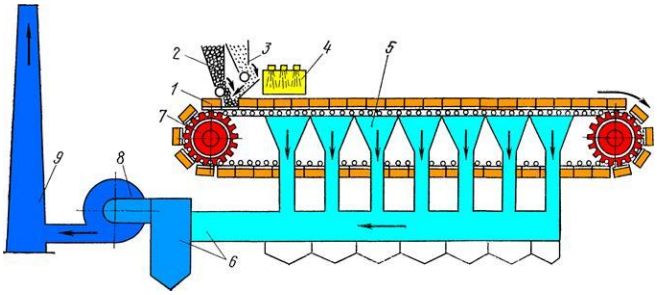


Рис. 11. Схема конвейерной агломерационной машины:
1 – спекательные тележки-паллеты; 2 – укладчик постели; 3 – челноковый питатель ленты шихтой; 4 – газовый зажигательный горн; 5 – вакуум-камеры; 6 – пылеуловители; 7 – приводные звездочки; 8 – нагнетатель (эксгаустер); 9 – дымовая труба

Обезвоживанием называют процесс удаления воды из минерального сырья. Обезвоживанию подвергают в основном продукты обогащения, различные шламы и др. Илистые материалы подвергают фильтрованию и сушке.

Сушкой называют процесс удаления влаги или другой жидкости из твердых материалов путем ее испарения и отвода образующегося пара. Условием сушки является обеспечение неравенства:

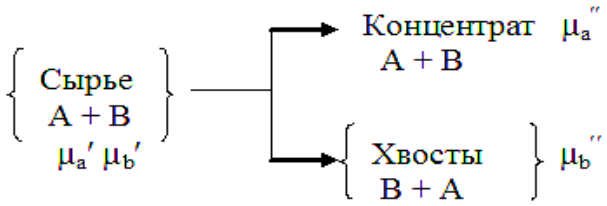
$$P_M > P_C\,, \tag{11}$$

где P_M – давление пара во влажном высушиваемом материале; P_C – парциальное давление пара в окружающей среде.

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

Обогащением называется обработка минерального сырья с целью отделения его полезной части от пустой породы (а при необходимости и разделения отдельных минералов). Обогащению подвергают в основном рудное сырье, угли, а также такое нерудное сырье как сера, графит, асбест, кварцевый песок и др. В результате обогащения получают два продукта: концентрат полезного компонента и отход обогащения с преобладанием пустой породы, называемый хвостами.

Если обозначить полезный компонент А, пустую породу В, а массовые доли их до обогащения и после, соответственно, μ_a', μ_b', μ_a'' и μ_b'', то процесс обогащения может быть представлен схемой:



(12)

При обогащении соблюдается неравенство $\mu_a'' > \mu_a'$, $\mu_b'' > \mu_b'$.

Количественными показателями процесса обогащения являются:

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

$$\eta_k = m_k / m_c. \quad (13)$$

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

$$X_u = m_{kk} / m_{kc}. \quad (14)$$

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

$$X_o = \mu_{kk} / \mu_{kc}. \quad (15)$$

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

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

К *механическим методам* обогащения относятся:

- *гравитационный*, основанный на разной скорости оседания частиц различной плотности и размеров в потоке газа или жидкости или в поле центробежной силы. Гравитационную концентрацию проводят в отсадочных машинах, на концентрационных столах и в концентрационных шлюзах. Концентрационный стол представляет собой прямоугольную деку с рифленой поверхностью покрытой линолеумом, которая испытывает возвратно-поступательное движение вдоль длинной стороны. Водная суспензия попадает в бороздки на поверхность деки и там расслаивается: более тяжелый материал оседает на дно, а более легкий передвигается по деке за счет возвратно-поступательного движения. Поскольку высота гребней к выгрузочному концу стола уменьшается, легкий слой смывается потоком воды, идущим поперек стола, и уносится вниз к боковой стороне, а более тяжелый материал переносится к выгрузочному концу.

- *электромагнитный*, основанный на различной магнитной проницаемости компонентов сырья (рис. 12). Этот способ при-

меняется для обогащения руд, содержащих минералы с относительно высокой магнитной восприимчивостью (минералы железа, магнетит, франколит, пирротин и др). Обычный магнитный сепаратор представляет собой устройство, в котором слой руды толщиной в несколько зерен перемещается непрерывно в магнитном поле. Магнитные частицы вытягиваются из потока в виде ленты, а немагнитные остаются в потоке.

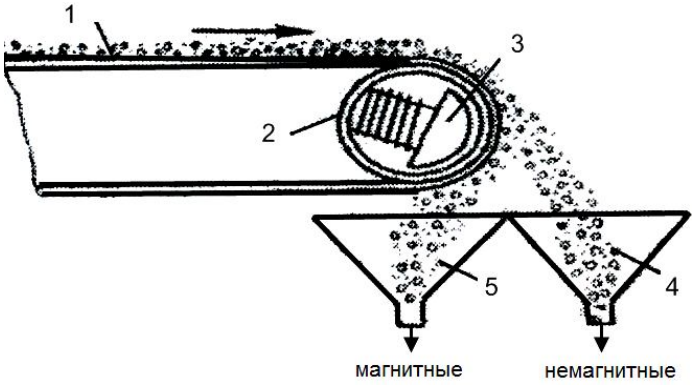
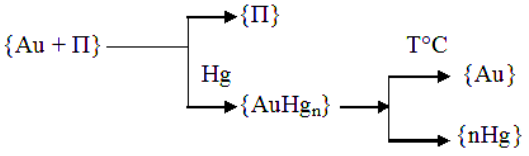


Рис. 12. Электромагнитный сепаратор:
1 – трансортирующая лента; 2 – барабан; 3 – магнит; 4, 5 – бункеры

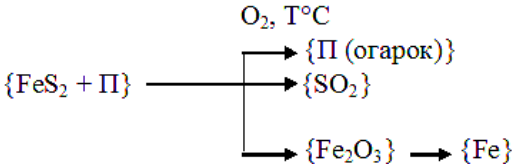
- *электростатический,* основанный на различной электрической проводимости компонентов сырья. Под поляризующим воздействием электрического поля частицы различного состава заряжаются в разной степени и по-разному реагируют на одновременно действующие на них электрические и гравитационные силы. Электростатическому обогащению подвергается, например, серный и медный колчедан, самородное золото, серебро.

К *химическим методам* обогащения относятся методы непосредственного воздействия на сырье выщелачивающих растворов (кучное выщелачивание, выщелачивание при просачивании и выщелачивание при перемешивании), растворение, например, при извлечении золота ртутным или цианидным методами:



(16)

где П – пустая порода, и обжиг, например, при получении железа из железного колчедана:



(17)

Операция *обжига* применяется в основном в ходе подготовки к выщелачиванию либо для изменения химического состава ценных компонентов минерального сырья, что делает их пригодными для выщелачивания, либо для удаления некоторых примесей, присутствие которых существенно затрудняет и удорожает процесс выщелачивания ценных компонентов.

Кучное выщелачивание применяется для переработки руд, содержащих легко растворимые полезные компоненты. Такие руды должны быть относительно пористыми и недорогими (обычно они добываются в открытых разработках). Иногда кучное выщелачивание используют для переработки техногенного сырья – отвалов, возникших в результате процессов предшествующей добычи руды. Выщелачивание путем просачивания используется в основном для переработки руд, которые плохо измельчаются при дроблении и не содержат природных глинистых минералов. Выщелачивание с перемешиванием применяют при переработке высокосортных руд или флотоконцентратов.

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

$$W_{Ж\text{-}Т} = \sigma_{ж\text{-}г} + \sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{ж\text{-}т}\,, \qquad (18)$$

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

Удельная поверхностная энергия пропорциональна поверхности раздела фаз поэтому, чем мельче частицы флотируемого материала, тем больше отношение их поверхности к объему или массе и тем сильнее проявляется явление смачиваемости. Поэтому флотируемое сырье измельчают до размеров 0,05–0,3 мм.

Показателем смачиваемости материала служит краевой угол смачивания – θ на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость – воздух» между перпендикуляром к поверхности жидкости и касательной к мениску ее у частицы (рис. 13)

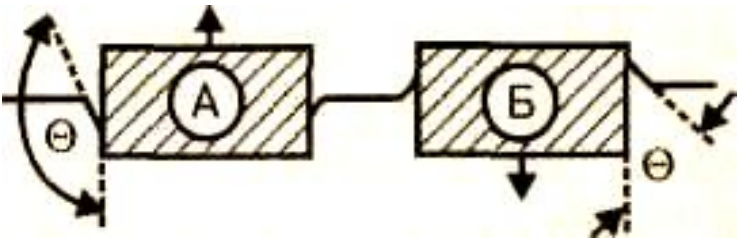


Рис. 13. Поведение частицы в воде:
А – не смачивается; Б – смачивается

Вследствие того, что силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, частицы несмачиваемых или гидрофобных материалов ($\theta > 90°$) выталкиваются из жидкости (всплывают), а частицы смачиваемых или гидрофильных материалов ($\theta < 90°$) погружаются в жидкость. Для ускорения процесса флотации систему вспенивают путем интенсивного перемешивания (механические флотационные машины) или барботажа воздуха через систему (пневматические флотационные машины, рис. 14). В процессе флотации гидрофобный компонент образует с пузырьками воздуха минерализованную пену, отделяемую от жидкой фазу, в которой остаются гидрофильные компоненты.

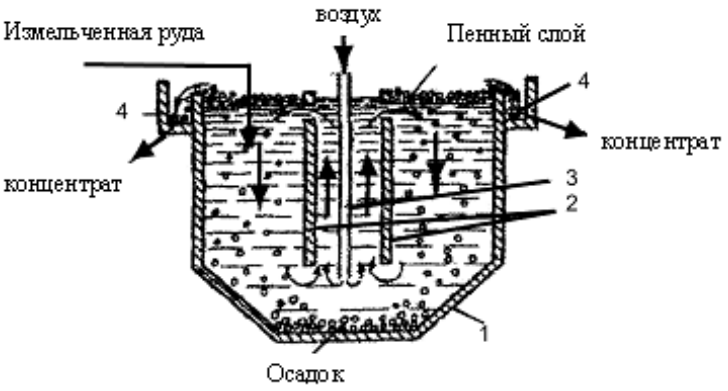


Рис. 14. Флотационная машина с воздушным перемешиванием:
1 – резервуар; 2 – перегородка; 3 – воздушная трубка;
4 – чаша для концентрата

Результат флотации зависит от различия в гидрофобности (гидрофильности) компонентов обогащаемого сырья. Поэтому в том случае, если полезный компонент и пустая порода близки по смачиваемости, в систему вводят специальные реагенты, относящиеся к группе поверхностно-активных веществ, которые увеличивают гидрофобность полезного компонента. Такие вещества называют *коллекторами* или *собирателями*. Их состав и концентрации зависят от состава конкретного флотируемого сырья, обычно в качестве коллекторов используют олеиновую кислоту, нафтеновую кислоту, ксантогенаты, дитиофосфаты, керосин и др. [17]. Для создания устойчивой пены и улучшения разделения компонентов флотируемого сырья в систему помимо коллекторов вводят другие флотореагенты: активаторы (H_2SO_4, $CuSO_4$, Na_2CO_3 и др.), подавители (крахмал, Na_2S, $ZnSO_4$ и др.), пенообразователи (сосновое масло, каменноугольная смола, эфирные масла, некоторые спирты, древесный и каменноугольный деготь, крезол) и регуляторы pH среды (жидкое стекло и др.).

Активаторы – вещества, разрушающие действие подавителей, их применяют при повторной флотации, проводимой для разделения тех минералов, которые потонули при первой флотации. *Подавители* – вещества, препятствующие всплыванию

смачиваемых водой частиц минералов, их вводят в суспензию для улучшения разделения минералов. *Вспениватели* – вещества, способствующие образованию обильной пены, которая длительное время держится на поверхности суспензии. Наиболее распространенными пенообразователями являются сосновое масло, каменно-угольная смола. *Регуляторы* – вещества, способствующие воздействию других флотационных реагентов.

Флотационный метод твердого сырья нашел широкое применение для обогащения руд цветных металлов, каменного угля, отделения сернистой меди от сернистого железа, разделения апатита от нефелина.

Обогащение жидкостей (жидких растворов) проводят путем выпаривания растворителя, донасыщения раствора полезным компонентом или путем выделения примесей в осадок или в газовую фазу. Чаще всего производится упаривание водных растворов. Выпаривание воды применяется в производстве минеральных солей, щелочей, серной и фосфорной кислот, в цветной металлургии.

Донасыщение растворов путем растворения в них твердых и газообразных компонентов широко распространен в различных отраслях промышленности. Например, в производстве соды по аммиачному способу природный рассол поваренной соли донасыщается за счет дополнительного растворения твердой поваренной соли.

Для осаждения из жидкостей вредных и балластных примесей к жидкостям добавляют вещества, реагирующие с примесями с образованием кристаллического осадка, затем осадки отделяют. Осаждение примесей применяется во многих производствах органического синтеза, минеральных солей и т.д.

Обогащение газовых смесей, иначе говоря, разделение их на отдельные компоненты проводят следующими способами:

1) последовательной фракционной конденсацией газов при понижении температуры или при сжатии (разделение коксового газа на компоненты);

2) ректификацией или фракционным испарением предварительно сжижаемой смеси газов. Этот метод имеет огромное значение при производстве газов азота и кислорода из воздуха, а также водорода из коксового газа;

3) абсорбционно-десорбционным способом, основанным на поглощении (абсорбции) холодным растворителем какого-либо компонента газовой смеси с последующим испарением (десорбцией) этого компонента из растворителя. Так получают сернистый газ из отходящих газов цветной металлургии, сероводород при очистке коксового и нефтяных газов.

2.3. Вода и воздух в химической промышленности

2.3.1. Характеристика водных ресурсов и промышленная водоподготовка

Химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей воды и воздуха. Эти виды сырья используются почти всеми химико-технологическими процессами для различных целей. На отдельных химических предприятиях потребление воды достигает 1 млн. $м^3$/сутки. Превращение воды в один из важнейших компонентов химического производства объясняется:

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

В химической промышленности вода используется в следующих направлениях [8]:

1. Для технологических целей в качестве:
- растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;
- среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировка твердых материалов в виде пульп и др.);
- промывной жидкости для газов;
- экстрагента и абсорбента различных веществ.

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

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

Масштабы потребления воды химической промышленностью зависят от типа производства и колеблются в широких пределах. Например, расходные коэффициенты по воде составляют для производства азотной кислоты 200 $м^3$/т, аммиака – 1500 $м^3$/т, а для синтетического каучука и капронового волокна соответственно – 1600 и 2500 $м^3$/т.

Громадный расход технологической воды, наряду с большим объемом загрязненных вод, сбрасываемых химическими предприятиями (до 40 % стока речных вод используется только на разбавление их до безопасной концентрации содержащихся в них веществ), выдвигает первоочередную задачу рационального использования водных ресурсов в химической и нефтехимической промышленности. Эта задача решается путем:

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

Водооборотные циклы технологических установок, цехов и химических предприятий в целом являются важнейшим фактором рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выброса загрязненных стоков в водоемы, а потребление свежей воды для ее восполнения (подпитка) ограничено только технологическими превращениями (в качестве компонента сырья) и естественными потерями [7].

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

- вода только нагревается и должна быть перед возвратом охлаждена в градирнях или бассейнах (рис. 15, *а*);

- вода только загрязняется и должна быть перед возвратом очищена в специальных очистных сооружениях (рис. 15, *б*);

- вода нагревается и загрязняется. Этот тип водооборота представляет собой комбинацию первого и второго типов (рис. 15, *в*).

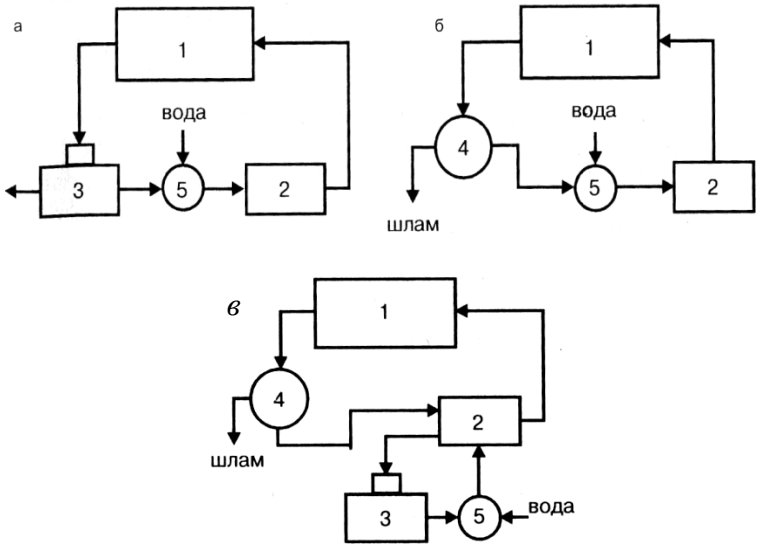


Рис. 15. Цикл с охлаждением оборотной воды (*а*), с очисткой оборотной воды (*б*) и цикл с очисткой и охлаждением оборотной воды (*в*):
1 – технологическая установка (цех); 2 – насосная станция; 3 – градирня (бассейн); 4 – очистные сооружения; 5 – камера для пополнения потерь воды

Критерием эффективности водооборотного цикла является коэффициент использования воды K_B:

$$K_B = (V_З - V_{СБ})/V_З, \qquad (19)$$

где $V_З$ – количество забираемой из источника свежей воды;

$V_{СБ}$ – количество сбрасываемой в водоем сточной воды.

В химической промышленности доля оборотного водоснабжения достигает 85–90 %.

Источники водоснабжения химических производств.

Вода является самым распространенным соединением на Земле с суммарной массой 1, $386 \cdot 10^9$ км^3 или $1{,}4 \cdot 10^{18}$ тонн. Большая часть этой воды находится в постоянном кругообороте под воздействием тепловой энергии солнца и теплоты земных недр.

Природная вода подразделяется на атмосферную, поверхностные воды, подземные воды и морскую (океанскую) воду [18].

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

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

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

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

В зависимости от солесодержания природные воды делятся на:

1) *пресные* (содержание солей менее 1 г/кг),

2) *солоноватые* (содержание солей 1–10 г/кг);

3) *соленые* (содержание солей более 10 г/кг).

Из общего объема гидросферы нашей планеты запасы пресных вод составляют всего 0,03 %, при этом источниками промышленного водоснабжения становятся преимущественно, только речные воды, что связано со значительной протяженностью их береговой линии.

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

Жесткостью называется свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей кальция или магния. В зависимости от природы анионов различают временную (устранимую или карбонатную) жесткость – $Ж_В$, зависящую от наличия в воде бикарбонат-ионов и постоянную (некарбонатную) жесткость – Жп, вызываемую присутствием хлорид-, сульфат- или нитрат-ионов. Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью воды Жо:

$$Жо = Жв + Жп. \qquad (20)$$

По значению общей жесткости воды делятся на *мягкие* (Жо менее 2), *средней* жесткости (Жо = 2–10) и *жесткие* (Жо более 10).

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

Активная реакция воды характеризует ее кислотность и щелочность. Она зависит от присутствия в воде некоторых газов, реагирующих с водой (хлор, оксид углерода и др.), растворимых гуминовых кислот и веществ, вносимых в водоем с про-

мышленными стоками. Для большинства природных вод активная среда характеризуется величиной pH 6,5–8,5.

Промышленная водоподготовка.

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

Растворенные в воде вещества образуют при нагреве накипь на стенках технологической аппаратуры и вызывают ее коррозионное разрушение. Коллоидные примеси вызывают загрязнение диафрагм электролизеров, вспенивание воды. Грубодисперсные примеси засоряют трубопроводы, снижая их производительность и приводя к зарастанию их внутренней поверхности. Все это вызывает необходимость предварительной подготовки воды, поступающей на производство – водоподготовки.

Водоподготовкой называют комплекс операций по удалению из природной воды вредных для производства примесей, содержащихся в ней в виде взвесей, коллоидных частиц, растворенных солей и газов. Схема промышленной водоподготовки приведена на рис. 16.

Осветление воды достигается отстаиванием ее с последующим фильтрованием через зернистый материал различной дисперсности. Для коагуляции коллоидных примесей и абсорбции окрашенных веществ, содержащихся в воде, к ней добавляют специальные реагенты – коагулянты (сульфаты алюминия или железа) или флокулянты (полиакриламид, активированную кремнекислоту).

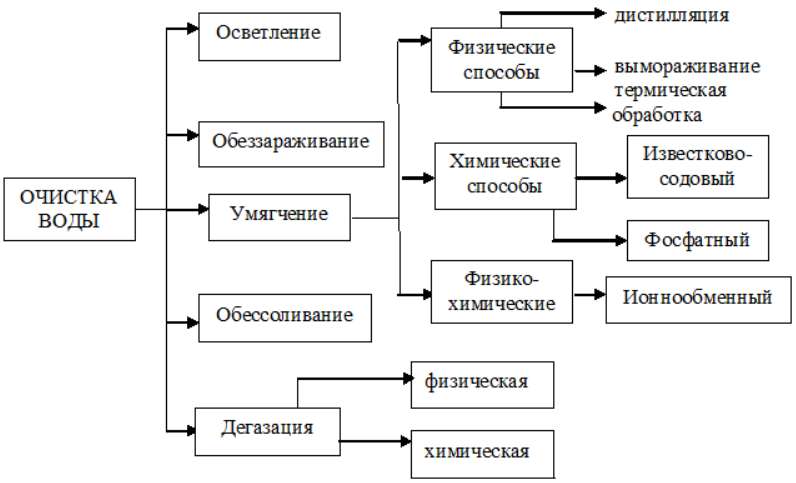


Рис. 16. Схема промышленной водоподготовки

Обеззараживание воды обеспечивается ее хлорированием или озонированием.

Дегазация – удаление из воды растворенных газов достигается либо химическим способом, при котором газы поглощаются химическими реагентами, (например, в случае диоксида углерода используют известкование: $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$) либо физическими способами термической деаэрации на воздухе или в вакууме.

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

Метод *ионного обмена* основан на свойстве некоторых твердых тел (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Катиониты содержат подвижные катионы натрия или водорода, а аниониты – подвижные ионы гидроксила. В качестве катионитов применяют

сульфоугли, алюмосиликаты (пермутит, цеолит и др.), в качестве анионитов – искусственные смолы, например, карбамидные.

Соответственно, процессы ионного обмена подразделяются на:

1) H (Na) – катионирование, например:

$$Na_2[kat] + Ca^{2+} \leftrightarrow Ca[kat] + 2Na^{+},$$

2) анионирование, например:

$$[An]OH + HCl \leftrightarrow [An]Cl + H_2O, \qquad (21)$$

где [kat] и [An] – не участвующие в обмене матрицы ионитов.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса обессоливания. Поглощающая способность ионита характеризуется его обменной емкостью, равной количеству ионов кальция и магния, которое может поглотить единица объема или массы ионита, выраженное в грамм-эквивалентах: г-экв/м^3 и г-экв/кг. От величины обменной емкости при данном объеме ионита зависит время рабочего цикла ионитовых фильтров.

При насыщении ионита он может быть регенерирован промывкой растворами для H-катионитов – кислоты, для Na-катионитов – хлорида натрия и для анионитов – раствором щелочи. При этом протекают следующие реакции:

для катионита: $Ca[kat] + 2NaCl = Na_2[kat] + CaCl_2$,

для анионита: $[An]Cl + NaOH = [An]OH + NaCl$.

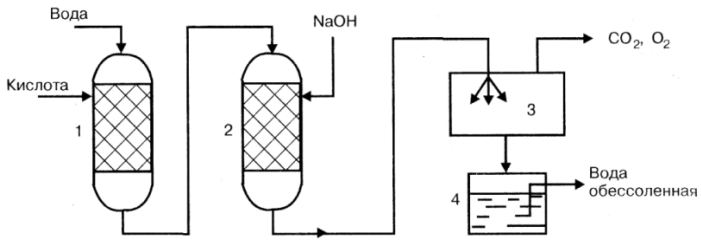


Рис. 17. Схема установки для обессоливания воды:
1 – катионитный фильтр; 2 – анионитный фильтр; 3 – дегазатор; 4 – сборник очищенной воды

Полное обессоливание воды обеспечивается ее дистилляцией (термическое обессоливание) обычно после того, как вода предварительно пройдет очистку с помощью ионитовых фильтров. На рис. 17 приведена схема обессоливания воды методом ионного обмена [19].

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

Электродиализом называется процесс диализа под воздействием электрического поля. При этом выделение солей из диализуемого раствора происходит в результате перемещения ионов через пористые мембраны, содержащие катионит (у катода) и анионит (у анода), с последующим их разрядом на электродах. На рис. 18 представлена схема электродиализатора для обессоливания воды.

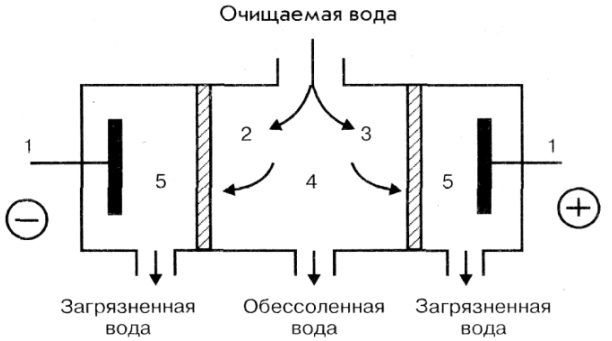


Рис. 18. Схема электродиализатора:
1 – электроды; 2 – катионитовая мембрана; 3 – анионитовая мембрана; 4 – внутренняя камера; 5 – внешние камеры

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

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2. \qquad (22)$$

Этим методом удаляется только временная жесткость.

К химическим методам умягчения относятся фосфатный, заключающийся в обработке воды поли- или триполифосфатами натрия:

$$CaSO_4 + 2\ NaPO_3 = Na_2SO_4 + Ca(PO_3)_2\downarrow \qquad (23)$$

и известково-содовый – обработка воды смесью гидроксида кальция и карбоната натрия:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O,$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4. \qquad (24)$$

Водоподготовка в химическом производстве весьма трудоемкий процесс и требует больших капитальных затрат, в среднем доля их на современных химических предприятиях составляет 10–15 % общего объема расходов на производство химической продукции. В общем случае технологическая схема промышленной водоподготовки (рис. 19) включает следующие основные операции: осветление в грубых и коагуляционных отстойниках, фильтрование через зернистый материал, умягчение методом ионного обмена, дегазация.

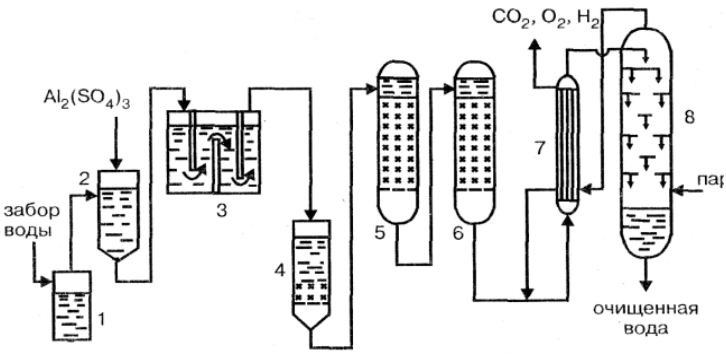


Рис. 19. Схема подготовки промышленных вод:
1 – грубый отстойник; 2 – смеситель коагулянта; 3 – коагуляционный отстойник; 4 – фильтр; 5 – катионитный фильтр; 6 – анионитный фильтр; 7 – теплообменник; 8 – деаэратор

2.3.2. Воздух в химической промышленности

Атмосферный воздух – это газообразная оболочка Земли высотой до 2000 км с постоянно убывающей концентрацией химически не связанных и уникальных по своим свойствам компонентов. Общая масса атмосферного воздуха оценивается величиной около 5000 триллионов тонн, при этом 90 % этой массы сосредоточена в слое высотой около 16 км [18].

В число постоянных составляющих воздуха входят следующие газы (в процентах по объему): N_2 – 78,16; O_2 – 20,90; Ar – 0,93; (He, Ne, Kr, Xe) – 0,01. В технических расчетах принимают, что воздух состоит из 79 % азота и 21 % кислорода.

Воздух в химической промышленности используют в основном как сырье или как реагент в технологическом процессе, а также для энергетических целей (в качестве окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив). Воздух также используется в химико-технологических процессах в качестве теплоносителя или хладоагента.

Сжатый воздух широко используется в различных барботажных смесителях для перемешивания жидкостей и пульп и в форсунках – для распыления жидкостей в реакторах и топках.

Чистый кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, обычно применяется для кислородной плавки металлов, в доменном и других процессах. Кислород воздуха чаще всего используется в качестве окислителя при окислительном обжиге сульфидных руд цветных металлов, серосодержащего сырья при получении SO_2 в сернокислотном и целлюлозно-бумажном производствах, окислении метана в некоторых процессах конверсии природного газа, в процессах неполного окисления углеводородов при получении спиртов, альдегидов, органических кислот и др.

Применение кислорода в качестве окислителя приводит к повышению температуры экзотермических процессов с соответствующим увеличением энергетического КПД при одновременном уменьшении реакционных объемов. Например, использование кислорода в производстве азотной кислоты обеспечивает

повышение скорости процесса окисления оксида азота в 200 раз, при этом объем используемой аппаратуры контактного узла сокращается в 4 раза, а абсорбционного узла – в 30 раз.

Азот широко используется во многих технологических процессах химической промышленности и промышленности минеральных удобрений, на долю которых приходится до 64 % в общем балансе его потребления. Его применяют в качестве технологического компонента при производстве аммиака, карбамида, капролактама, этилена, синтетических волокон. Жидкий азот применяется также в синтезе аммиака для промывки конвертируемого газа от примесей оксида углерода, метана и аргона.

Очень эффективно использование жидкого азота в процессах измельчения твердых тел. Криоизмельчение позволяет увеличить удельную поверхность вещества до 1,2 $м^2/г$, устранить его окисление и агрегацию частиц. Также перспективно применение жидкого азота в технике высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Сверхпроводящие системы с жидким азотом могут найти разнообразное применение в измерительной аппаратуре для научных исследований, медицины, электроники, в новых методах хранения и передачи энергии.

Сжиженные газы (азот, кислород, аргон, гелий и водород) широко используют в криогенной технологии для получения глубокого холода и в процессах криохимической технологии: получение чистых и сверхчистых продуктов органического и неорганического синтеза, твердофазные композиты со специальными свойствами (ферриты, пьезокерамика и др). Температура кипения сжиженного воздуха минус 192 ^oC, температуры кипения сжиженных газов представлены в табл. 7.

Из воздуха получают в промышленном масштабе почти все благородные газы, за исключением гелия, который получают в основном из природного газа, поскольку содержание его в нем выше, чем в воздухе.

Таблица 7

Температуры кипения сжиженных газов

Газ	Температура кипения, °С	Газ	Температура кипения, °С
N_2	-195,8	O_2	-183
Ar	-186	Kr	-146
H_2	-253	Xe	-108
He	-268,9	Ne	-245,9

2.4. Энергетика химической промышленности

2.4.1. Классификация энергетических ресурсов

Химическое производство принадлежит к числу наиболее энергоемких. Так, если в продукции всей промышленности доля затрат на энергию составляет 2,5 %, то в продукции нефтехимической и химической отраслей она достигает 8,9 %.

Эта высокая энергоемкость обусловлена значительным потреблением энергии такими химическими производствами как производство аммиака, фосфора, карбида кальция, карбоната натрия, химволокон и пластмасс, которое составляет более 60 % электрической и 50 % тепловой энергии всей отрасли.

Потребление энергии химическим производством оценивается его энергоемкостью. *Энергоемкостью* производства называется количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции. Она выражается в кВт/час или в тоннах условного топлива (УТ) на тонну продукции. По энергоемкости химические производства делятся на три класса [8, 18–19].

1. Производства с расходом УТ более 2 тонн (58000 кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства химических волокон, ацетилена, капролактама, полиэтилена и др.

2. Производства с расходом УТ от 1 до 2 тонн (29000–58000 кДж) на тонну продукции. К ним относятся

производства карбоната натрия, аммиака, карбида кальция, метанола и др.

3. Производства с расходом УТ менее 1 тонны (29000 кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства разбавленной азотной кислоты, этиленгликоля, уксусной кислоты, двойного суперфосфата и др. [8].

Энергоемкость отдельных производств колеблется в очень широких пределах: от 20000 кВт/час для алюминия до 60–100 кВт/ч для серной кислоты на тонну продукции.

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

Электрическая энергия применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов), электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтезы при высоких температурах), электромагнитных и электростатических процессов (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг), а также для перемещения материалов и приведения в действие различных механизмов и машин.

Тепловая энергия используется для различных целей. Энергия высокого потенциала (более 773 К) применяется для высокотемпературной обработки сырья (обжиг) и интенсификации химических реакций. Ее получают за счет сжигания различных видов топлива непосредственно в технологических устройствах. Тепловая энергия среднего (423–773 К) и низкого потенциала (373–423 К) используется в производственных процессах, связанных с изменением физических свойств материалов (нагрев, плавление, дистилляция, выпаривание), для нагрева компонентов при химических процессах, а также для проведения некоторых химических процессов.

Передача тепла осуществляется за счет контакта нагреваемой системы через стенку аппарата с теплоносителем, обла-

дающим высоким теплосодержанием или при непосредственном контакте с нагреваемым материалом. *Теплоносителем* называется вещество или система веществ, используемое в качестве среды для нагревания. В качестве теплоносителей для средне- и низкотемпературных процессов в химической промышленности применяются горячий воздух, горячая вода, насыщенный и перегретый водяной пар, топочные газы, высококипящие органические соединения, твердые зернистые материалы (обычно зерна катализатора).

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

Механическая энергия используется для выполнения физических операций: измельчения, центрифугирования, перемещения материалов, смешения, работы различных машин, компрессоров, насосов, вентиляторов, а также для вспомогательных операций (например, транспортировка грузов).

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

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

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

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

Источники энергии. Основными источниками энергии, потребляемой химической промышленностью, являются горючие ископаемые и продукты их переработки, энергия воды, биомасса и ядерное топливо. В значительно меньшей степени используются энергия ветра, солнца, приливов, геотермальная энергия. Мировые запасы основных видов топлива оцениваются в

$2{,}8 \cdot 10^{13}$ тонн УТ, в т. ч. ископаемые угли – $1{,}12 \cdot 10^{13}$ тонн, нефть – $7{,}4 \cdot 10^{11}$ тонн, природный газ – $6{,}3 \cdot 10^{11}$ тонн УТ.

Все энергетические ресурсы разделяют на первичные и вторичные (ВЭРы), возобновляемые и невозобновляемые, топливные и нетопливные (рис. 20).

К *возобновляемым энергоресурсам* относят солнечную энергию (прямая радиация), гидроэнергетические ресурсы (испарительно-конденсационный цикл), энергия ветра и волн, биомасса (растительного и животного происхождения). К практически неисчерпаемым относят геотермальную и термоядерную виды энергий [8, 18].

К *невозобновляемым энергетическим ресурсам* относятся те, запасы которых по мере их добычи необратимо уменьшаются. К ним относятся уголь, сланцы, нефть, природный газ. Все названные выше виды энергоресурсов относят к *первичным*.

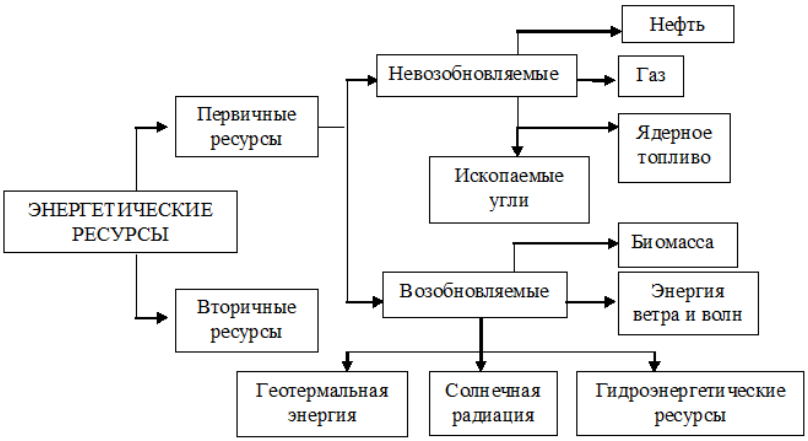


Рис. 20. Классификация энергетических ресурсов

Вторичными энергоресурсами или ВЭРами называется энергетический потенциал конечных, побочных и промежуточных продуктов и отходов химического производства, используемый для энергоснабжения агрегатов и установок. К ВЭР относятся тепловые эффекты экзотермических реакций, теплосо-

держание отходящих продуктов процесса, а также потенциальная энергия сжатых газов и жидкостей.

Топливо в зависимости от целей использования делится на:

- энергетическое, если оно используется для получения электрической и тепловой энергии на электростанциях, котельных;
- технологическое, если оно непосредственно используется в различных агрегатах и установках, в т. ч. промышленных печах.

В зависимости от агрегатного состояния топливо подразделяется на твердое (бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы, дрова, а также продукты их переработки: кокс, полукокс, термоантрацит, древесный уголь), жидкое (нефть и продукты переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут и т. п.), газообразное (природный, попутный и шахтный газы, а также генераторный, водяной газы, водород).

Важнейшим источником энергии является химическое топливо (ископаемые угли, торф, нефтепродукты, природные и технические газы), составляющие в балансе энергоресурсов химической промышленности до 70 %. Структура потребления химического топлива такова: газ 19,4 %, твердое топливо 30,9 %, нефтепродукты 47,2 % [17].

Энергетическая ценность химического топлива характеризуется:

1) калорийным эквивалентом $\eta_к$, представляющим отношение низшей теплоты сгорания данного топлива $Q^н$ к теплоте сгорания УТ, принимаемой за 29260 кДж:

$$\eta_к = \frac{Q^н}{29260}, \qquad (25)$$

2) количеством энергии в кВт · ч, получаемой при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 топлива. Эта величина составляет: для каменного угля 8,0, природного газа 10,6, кокса 7,2, мазута 15,4, обратного коксового газа 4,8. Для сравнения та же величина для обогащенного урана равна $22{,}5 \cdot 10^6$.

К *нетопливным энергоресурсам* относятся гидроэнергия, энергия ветра, Солнца, глубинная теплота Земли.

К *топливным энергоресурсам* относятся уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, битуминозные пески, торф, био-

масса. Топливные энергоресурсы перерабатываются в электрическую и тепловую энергию на ТЭС, расположенных, как правило, в местах добычи топлива.

Принцип работы тепловых станций основан на последовательном преобразовании химической энергии топлива в тепловую и электрическую энергию. Основным оборудованием ТЭС является котел, турбина, генератор. В котле при сжигании топлива выделяется тепловая энергия, которая преобразуется в энергию водяного пара. В турбине водяной пар превращается в механическую энергию вращения. Генератор превращает энергию вращения в электрическую. Тепловая энергия для нужд потребления может быть взята в виде пара из турбины или котла.

Тепловые электростанции имеют как свои преимущества, так и недостатки. Достоинствами ТЭС по сравнению с другими типами электростанций является относительно свободное размещение, связанное с широким распространением и разнообразием топливных ресурсов; способность вырабатывать электроэнергию без сезонных колебаний. К отрицательным относятся следующие факторы: ТЭС обладает низким коэффициентом полезного действия, в них не более 32 % энергии топлива превращается в электрическую. Топливные ресурсы нашей планеты ограничены, поэтому нужны электростанции, которые не будут использовать органическое топливо. Кроме того, ТЭС оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Тепловые электростанции всего мира, в т. ч. и Казахстана, выбрасывает в атмосферу ежегодно 200–250 млн. тонн золы и около 60 млн. тонн сернистого ангидрида, поглощая при этом огромное количество кислорода.

Второе место по масштабам энергетического вклада занимают гидроэнергия (ГЭС) и ядерная энергия (АЭС). Доля энергии, вырабатываемой ГЭС составляет около 12 %. Рассмотрим более подробно эти виды энергий.

Гидравлические электростанции (ГЭС). Гидравлические электростанции используют для выработки электроэнергии гидроэнергетические ресурсы, то есть силу падающей воды. Они производят наиболее дешевую электроэнергию, но имеют довольно большую себестоимость постройки.

Современные ГЭС позволяют производить до 7 млн. кВт энергии, что вдвое превышает показатели действующих в настоящее время ТЭС и, пока, АЭС. Серьезным недостатком ГЭС является сезонность их работы.

ГЭС можно разделить на две основные группы:

- ГЭС на крупных равнинных реках;
- ГЭС на горных реках.

В бывшем СССР большая часть ГЭС сооружалась на равнинных реках. Равнинные водохранилища обычно занимают огромные площади и, как правило, изменяют природные условия на значительных территориях. При этом ухудшается санитарное состояние водоемов. Поэтому сооружение ГЭС на равнинных реках менее рентабельно, чем на горных, но иногда это необходимо, например, для создания нормального судоходства и орошения. Во всех странах мира стараются отказаться от использования ГЭС на равнинных реках, переходя на быстрые горные реки или АЭС [7].

Существует *три основных вида ГЭС:*

1. Гидроэлектрические станции.

Технологическая схема их работы довольна проста. Естественные водные ресурсы реки преобразуются в гидроэнергетические ресурсы с помощью строительства гидротехнических сооружений. Гидроэнергетические ресурсы используются в турбине и превращаются в механическую энергию, механическая энергия используется в генераторе и превращается в электрическую энергию.

2. Приливные станции.

В результате приливов и отливов между уровнем бассейна и моря создается разница, за счет чего создается напор. Уровень морей постоянно меняется: на северных морях – Охотском, Беринговом, волна может достигать 13 метров. Приливная волна периодически изменяется, а вместе с ней меняется напор и мощность станций. Поэтому главным недостатком таких станций является вынужденный режим. Приливные станции (ПЭС) дают свою мощность не тогда, когда этого требует потребитель, а в зависимости от приливов и отливов воды. Кроме того стоимость сооружений таких станций очень велика.

3. Гидроаккумулирующие электростанции.

Их действие основано на цикличном перемещении одного и того же объема воды между двумя бассейнами: верхним и нижним. В ночные часы, когда потребность электроэнергии мала, вода перекачивается из нижнего водохранилища в верхний бассейн, потребляя при этом излишки энергии, производимой электростанциями ночью. Днем, когда резко возрастает потребление электричества, вода сбрасывается из верхнего бассейна вниз через турбины, вырабатывая при этом энергию. Это выгодно, так как остановки ГЭС в ночное время невозможны. Таким образом, ГАЭС позволяют решать проблемы пиковых нагрузок.

Кроме перечисленных достоинств и недостатков гидравлические электростанции имеют следующие свойства: ГЭС являются весьма эффективными источниками энергии, поскольку используют возобновляемые ресурсы, они просты в управлении и имеют высокий КПД – более 80 %. В результате производимая энергия на ГЭС самая дешевая. Огромное достоинство ГЭС – возможность практически мгновенного автоматического запуска и отключение любого требуемого количества агрегатов. Но строительство ГЭС требует длительных сроков и больших удельных капиталовложений, это связано с потерей земель на равнинах. Доля участия ГЭС в выработке электроэнергии значительно меньше их доли в установленной мощности. Поэтому, несмотря на обеспеченность многих стран мира гидроэнергетическими ресурсами, они не могут служить основой выработки электроэнергии. Дальнейшее развитие гидроэнергетики связано с экологическими проблемами, к числу которых относится сокращение площади плодородных земель и изменение климата при строительстве равнинных ГЭС.

Атомные электростанции.

Наиболее современным и перспективным источником как электрической, так и тепловой энергии являются АЭС. Первая в мире АЭС – Обнинская была пущена в 1954 г. в России. Планировалось, что удельный вес АЭС в производстве электроэнергии достигнет в СССР в 1990 г. 20 %, фактически было достигнуто только 12,3 %.

После катастрофы на Чернобыльской АЭС под влиянием общественности в СССР были существенно приторможены темпы развития атомной энергетики. Существовавшая ранее про-

грамма ускоренного достижения суммарной мощности АЭС в 100 млн. кВт (США уже достигли этого показателя) была фактически законсервирована.

Себестоимость атомной энергии значительно превышает себестоимость электроэнергии, полученной на тепловых или гидравлических станциях, однако использование энергии АЭС во многих конкретных случаях не только незаменимо, но и является экономически выгодным. Так, если выключить все АЭС, то для выработки электроэнергии потребовалось бы дополнительно около 100 млрд. тонн условного топлива. В США за период с 1958 г. по настоящий момент АЭС принесли 60 млрд. долларов чистой прибыли.

АЭС имеют ряд существенных преимуществ перед другими видами электростанций:

- при нормальных условиях функционирования они абсолютно не загрязняют окружающую среду;
- не требуют привязки к источнику сырья и соответственно могут быть размещены практически везде;
- новые энергоблоки имеют мощность практически равную мощности средней ГЭС, однако коэффициент использования установленной мощности на АЭС (80 %) значительно превышает этот показатель у ГЭС или ТЭС.

Несмотря на это, при работе АЭС возникает ряд негативных проблем:

1) захоронение радиоактивных отходов. Для их вывоза со станций сооружаются контейнеры с мощной защитой и системой охлаждения. Захоронение производится в земле, на больших глубинах в геологически стабильных пластах;

2) катастрофические последствия аварий на некоторых устаревших АЭС как следствие несовершенной защиты системы;

3) тепловое загрязнение используемых АЭС водоемов.

Энергетика Республики Казахстан

Республика Казахстан располагает 57 электрическими станциями суммарной установленной мощностью 18 572 МВт, в т. ч. тепловые электростанции – 16 324 МВт (88 %), гидроэлектростанции – 2 248 МВт (12 %)

Предусматривается строительство следующих гидроэлектростанций: Мойнакской на р. Чарын – 300 МВт, Булакской – 78 МВт, Кербулакской – 50 МВт, а также увеличе-

ние мощностей Щульбинской ГЭС на 430 МВт, Капчагайской ГЭС – на 120 МВт и т. д.

2.4.2. Рациональное использование энергии и новые виды энергии в химической промышленности

Высокая доля энергии в себестоимости химической продукции обусловила необходимость ее рационального и экономичного использования в производстве. Критерием экономичности использования энергии всех видов является *коэффициент использования энергии*, равный отношению количества энергии, теоретически необходимой на производство единицы продукции ($W_т$), к количеству энергии, практически затраченной на это ($W_{пр}$) [17, 18]:

$$\eta_л = \frac{W_т}{W_{пр}} , \qquad (26)$$

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

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

- разработка новых энергоэкономных технологических схем;
- повышение активности катализаторов;
- замена существующих методов разделения продуктов производства на менее энергоемкие (например, ректификации на экстракцию и т. п.);
- создание комбинированных энерготехнологических схем, объединяющих технологические операции, протекающие с выделением и поглощением энергии (теплоты). Подобное сочетание в одном производстве энергетики и технологии позволяет

значительно полнее использовать энергию химических процессов, другие энергоресурсы и повысить производительность энерготехнологических агрегатов.

Ко второй группе энергосберегающих мероприятий относятся:

- уменьшение тепловых потерь за счет эффективной теплоизоляции и уменьшения излучающей поверхности аппаратуры;
- снижение потерь на сопротивление в электрохимических производствах;
- использование вторичных энергетических ресурсов (ВЭР).

По виду энергии ВЭР подразделяются на:

1) горючие (топливные), представляющие химическую энергию отходов технологических процессов переработки топлива и горючих газов металлургии;

2) тепловые ВЭР, представляющие физическую теплоту отходящих газов и жидкостей технологических агрегатов и отходов основного производства;

3) ВЭР избыточного давления, представляющие потенциальную энергию газов и жидкостей, выходящих из технологических агрегатов, работающих под избыточным давлением.

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

- топливное направление (непосредственное использование горючих компонентов в качестве топлива;
- тепловое направление (использование теплоты, получаемой непосредственно в качестве ВЭР в утилизационных установках);
- силовое направление (использование механической или электрической энергии, вырабатываемых в утилизационных установках за счет ВЭР);
- комбинированное направление (использование теплоты, электрической или механической энергии, одновременно вырабатываемых за счет ВЭР).

Ниже представлены схемы топливного (рис. 21), теплового (рис. 22, 23, 24) и силового (рис. 25) направлений использования ВЭР.

Наиболее распространенными утилизационными установками являются котлы-утилизаторы, абсорбционные холодильные машины, газовые утилизационные бескомпрессорные турбины.

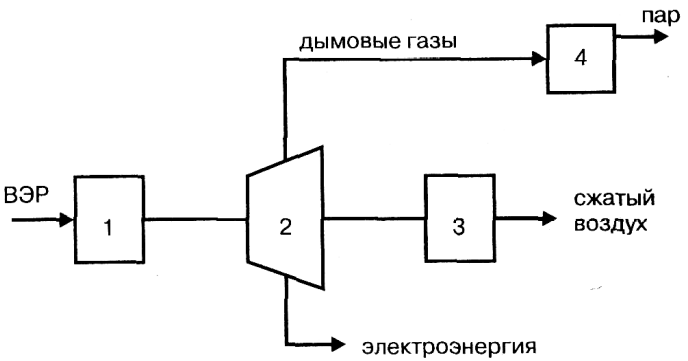


Рис. 21. Использование горючих ВЭР в качестве топлива в схеме с газовой турбиной:
1 – топочная камера; 2 – газовая турбина; 3 – воздушный компрессор; 4 – парогенератор

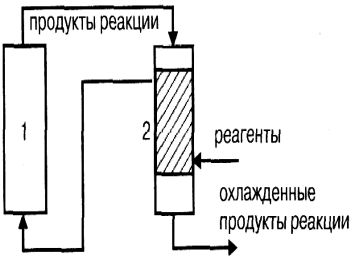


Рис. 22. Использование тепловых ВЭР в схеме с теплообменником:
1 – реактор; 2 – теплообменник

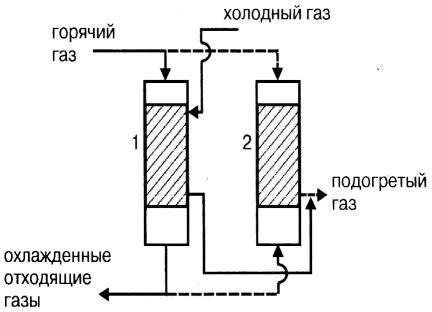


Рис. 23. Использование тепловых ВЭР в схеме с регенераторами:
1 – регенераторы, работающие на разогрев камеры; 2 – регенератор, работающий на подогрев газа

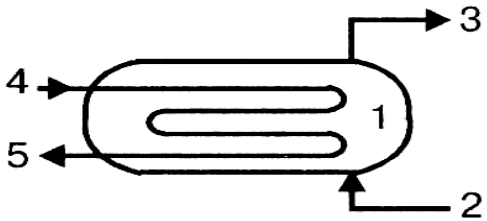


Рис. 24. Использование тепловых
ВЭР для выработки пара в котле-утилизаторе:
1 – котел-утилизатор; 2 – подача воды; 3 – выход пара;
4 – выход нагретого газа; 5 – выход охладившего газа

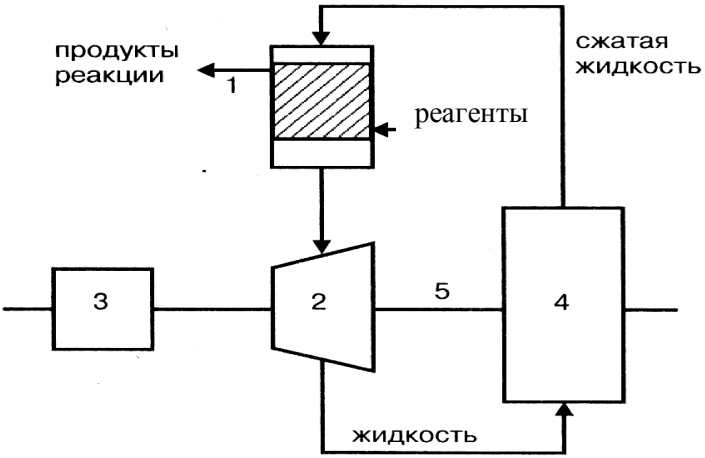


Рис. 25. Использование части энергии сжатых систем для выработки электроэнергии в схеме «мотор-насос-турбина»:
1 – реактор; 2 – жидкостная турбина; 3 – мотор; 4 – насос; 5 – ось

Новые виды энергии в химической промышленности.

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

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

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

- высоким энергосодержанием, превышающим в 3,5 раза энергосодержание нефти, например, при сжигании 1 г водорода получается 120 Дж тепловой энергии, а при сжигании 1 г бензина – только 47 Дж;

- простотой и дешевизной транспортировки (передача водорода дешевле передачи электроэнергии). К примеру; передача энергии в форме газообразного водорода по трубопроводу диаметром 750 мм на расстояние свыше 80 км обойдется дешевле, чем передача того же количества энергии в форме переменного тока по подземному кабелю. На расстояниях больше 450 км трубопроводный транспорт водорода дешевле, чем использование воздушной линии электропередачи постоянного тока с напряжением 40 кВ, а на расстоянии свыше 900 км – дешевле воздушной линии электропередачи переменного тока с напряжением 500 кВ;

- экологической чистотой продуктов сгорания.

По этим причинам предполагалось довести к 2000 г. долю водорода в энергетическом балансе США до 10–12 %, что превысит долю нефти и природного газа. Согласно оценкам, сегодня в мире производят и потребляют около 20 млн. тонн водорода в год. Половина этого количества расходуется на производство аммиака и удобрений, а остальное – на удаление серы из газообразного топлива, в металлургии, для гидрогенизации угля и других топлив.

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

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

$$M + H_2O = H_2 + MO - \Delta H,$$

$$MO + M = 0{,}5O_2 + 2M + \Delta H. \quad (27)$$

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

$$M + H_2O = H_2 + MO - \Delta H,$$

$$2MO \rightarrow 2M + O_2 + \Delta H. \quad (28)$$

где М – реагент с большим, чем у водорода сродством к кислороду, что обеспечивает термодинамическую возможность процесса при относительно низкой температуре;

МО – оксид, легко диссоциирующий при нагревании.

Несмотря на перспективы развития водородной энергетики в современной экономике водород остается химическим, нежели энергетическим сырьем.

Использование других альтернативных источников энергии ограничивается проблемой «концентрации энергии» (Н. Н. Семенов). Так, например, все энергетические потребности человечества может удовлетворить всего 0,5 % солнечной энергии, падающей на землю. Солнце по праву считается неисчерпаемым источником энергии, оно ежесекундно дает Земле 80 триллионов киловатт, т. е. в несколько тысяч раз больше, чем все электростанции мира. Однако для ее поглощения и утилизации необходимы гелиоустановки общей площадью 130000 км^2. Такие установки имеются в Тибете – самой близкой к Солнцу части нашей планеты. На сегодня в Тибетском автономном районе Китая построено уже более пятидесяти тысяч гелиопечей. Ими отапливаются жилые помещения площадью 150 тыс. м^2, созданы гелиотеплицы общей площадью миллион квадратных метров.

Хотя солнечная энергия и бесплатна, получение электричества из нее не всегда достаточно дешево. В связи с этим возникает задача изыскания более технологичных концентрированных видов энергии. Она может быть решена переходом от традиционной схемы выработки электрической энергии через механическую:

$$\underset{\text{Тепловая энергия}}{Q} \longrightarrow \underset{\text{Механическая энергия}}{M} \longrightarrow \underset{\text{Электрическая энергия}}{E} \qquad (29)$$

к схеме непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую:

$$\underset{\text{Тепловая энергия}}{Q} \longrightarrow \underset{\text{Электрическая энергия}}{E} \qquad (30)$$

Для этой цели используются:

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

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

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

Одним из наиболее необычных видов получения энергии является использование *энергии отходов* человеческой деятельности. Проблема городских свалок, как известно, одна из наиболее актуальных проблем современных мегаполисов. Эта проблема частично может быть решена путем использования мусора для получения электроэнергии. Так, в США, в штате Пенсильвания построена установка для сжигания мусора и одновременной выработки электроэнергии на 15000 домов. Вырабатываемая из мусора энергия приносит помимо еженедельной прибыли около $ 4000, еще и уменьшение объема закрытых свалок, который сократился на 78 %.

Разлагаясь на свалках, мусор выделяет газ, 50–55 % которого приходится на метан, а 45–50 % – на углекислый газ и около 1 % на другие соединения. Если раньше выделяемый газ выделялся в атмосферу, то теперь в США его используют в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания с целью выработки

электроэнергии. Только в мае 1993 г. 114 электростанций, работающих на газе от свалок, произвели 344 МДж электроэнергии. Самая крупная из них, в городе Уиттнер, производит за год 50 МДж. Станция мощностью 12 МВт способна удовлетворить потребность в электроэнергии жителей 20 тысяч домов. По подсчетам специалистов, газа на свалках США хватит для работы небольших станций на 30–50 лет.

Несмотря на то, что нетрадиционные виды электростанций занимают всего несколько процентов в производстве электроэнергии, в мире развитие этого направления имеет большое значение, особенно учитывая разнообразие территорий стран.

Возрастанию числа электростанций на альтернативных источниках энергии будут способствовать следующие принципы:

- более низкая стоимость электроэнергии и тепла, получаемая от нетрадиционных источников энергии, чем от всех других источников;
- возможность практически во всех странах иметь локальные электростанции, делающие их независимыми от общей энергосистемы;
- доступность и технически реализуемая мощность для полезного использования;
- возобновляемость нетрадиционных источников энергии;
- экономия или замена традиционных энергоресурсов и энергоносителей;
- замена эксплуатируемых энергоносителей для перехода к экологически более чистым видам энергии;
- повышение надежности существующих энергосистем.

Развитие химической промышленности сопровождается не только количественным ростом энергопотребления, но и качественным изменением его. Это выражается во все более интенсивном внедрении в химическое производство таких новых видов энергии и воздействия на систему как плазмохимическое, ультразвуковое, фото- и радиационное воздействие, действие низковольтного электрического разряда и лазерного излучения. Эти экстремальные воздействия способствуют активации молекул реакционной системы, возникновению в ней возбужденных частиц и инициированию химического, в т. ч. с высокой селективностью, процесса. Эта область явлений составляет новую от-

расль химии – *химию высоких энергий* (ХВЭ), изучающую состав, свойства и химические превращения в системах, содержащих возбуждающие частицы [17].

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

$$A_2 \leftrightarrow 2A, \quad A \leftrightarrow A^+ + e^-. \qquad (31)$$

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

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

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

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

плазменные реакторы различной конструкции. На рис. 26 представлен реактор прямоточного типа, состоящий из четырех основных узлов: плазмотрона, где под воздействием электрической дуги или токов высокой частоты образуется плазма, реактора, в который вводится образовавшаяся плазма и поступают реагенты, закалочного устройства, обеспечивающего быстрое охлаждение (закалку) реакционной смеси и узла улавливания продуктов реакции.

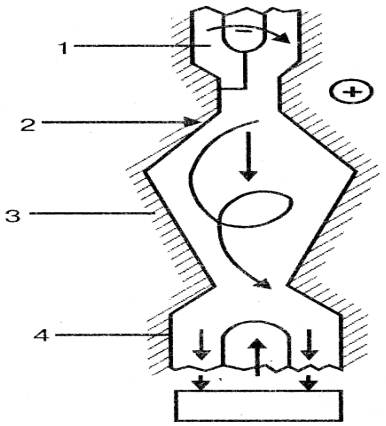


Рис. 26. Плазменный реактор:
1 – плазмотрон; 2 – реактор; 3 – закалочное устройство; 4 – узел улавливания

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

Характерным примером плазмохимического процесса является производство ацетилена пиролизом метана.

Для реакции: $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2 + \Delta H$, где: $\Delta H = 376$ кДж, константа скорости равна:

$$K_c = 10^{12} \cdot e^{\frac{-79000}{RT}} \quad (32)$$

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

$$\Delta G = 96{,}8 - 0{,}0647\ T. \quad (33)$$

В плазмохимическом процессе получения ацетилена по этой схеме в качестве плазмы используется аргон или водород, а закалка продуктов реакции осуществляется впрыскиванием воды. Степень конверсии метана достигает 0,7, а плазменный реактор диаметром 0,15 м, высотой 0, 65 м и объемом 0,05 м^3 имеет производительность 25 тыс. т ацетилена в год. По энергоемкости плазмохимический метод (14,0 кВт · ч/кг) сопоставим с карбидным методом (15,5 кВт · ч/кг), но уступает методам электрокрекинга и термоокислительного пиролиза.

Контрольные вопросы:

1. Какие виды сырья существуют?
2. Какое химическое сырье относится к вторичному?
3. Что является количественной характеристикой распространенности элементов в природе?
4. Что такое «индекс использования резервов»?
5. Какие критерии определяют возможность использования сырья в химической промышленности?
6. Что такое возобновляемое и невозобновляемое сырье?
7. Чем измеряется скорость исчерпания запасов сырья?
8. Что такое рециркуляция сырья?
9. Основные критерии, определяющие возможность использования сырья в химическом производстве.
10. Основные направления рационального использования химического сырья.
11. В чем заключается комплексное использование минерального сырья?
12. Какие методы используются при обогащении твердого сырья?
13. Что такое классификация сырья?

14. Что такое гидравлическая классификация и какое оборудование используют для ее осуществления?

15. Измельчение и оборудование для процесса измельчения.

16. Что такое агломерация сырья?

17. Что такое выщелачивание?

18. Какие технологические процессы относятся к механическом обогащению сырья?

19. В чем сущность химического обогащения сырья?

20. Для чего применяют обжиг сырья?

21. На чем основан процесс флотации?

22. Основные показатели эффективности процесса флотации.

23. Укажите основные направления использования воды в химическом производстве.

24. Что такое водооборот и с какой целью он используется?

25. Какие схемы водооборота используются в химическом производстве?

26. Основные показатели качества воды для химического производства

27. Что такое водоподготовка и ее назначение

28. Для чего применяют умягчение воды?

29. Перечислите основные технологические операции промышленной водоподготовки.

30. Укажите основные направления использования воздуха в химическом производстве.

31. Что такое криогенные технологии?

32.Что такое энергоемкость производства?

33. Какие виды энергии используются в химическом производстве?

34. На чем основан принцип действия ТЭС?

35. Преимущества и недостатки АЭС.

36. Какие альтернативные источники энергии Вы знаете?

37. Преимущества и недостатки ГЭС.

38. Охарактеризуйте топливные и нетопливные энергоресурсы.

39. Какие новые современные виды энергии используются в химической промышленности?

3. ОСНОВЫ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ

3.1. Понятие и назначение энерготехнологии

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности потребления топлива в химической технологии является переход к комплексным энерготехнологическим методам использования химического топлива, к извлечению всех ценных составляющих, иначе говоря, комбинирование энергетического процесса сжигания части топлива с целью получения энергоносителя с различного рода технологическими процессами.

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

Такое комбинирование позволяет значительно интенсифицировать все основные процессы, лежащие в основе энерготехнологической схемы, повысить коэффициент использования теплоты топлива, а также с максимальной эффективностью и высоким энергетическим КПД использовать органическую и минеральную (зольную) составные части топлива.

Значение комплексных энерготехнологических методов особенно важно в крупнотоннажных и энергоемких технологических процессах химической и нефтехимической промышленности, промышленности стройматериалов, черной и цветной металлургии.

Энерготехнологическими установками называют комплексы взаимосвязанных между собой энергетических и технологических агрегатов, состоящих из энергоблока, блока термической переработки топлива, блоков разделения и очистки продуктов [8, 17]. В таких установках наряду с чисто энергетическими процессами (полное сжигание горючего газа и полукокса, преобразование теплоты в работу) протекают и технологические процессы, такие как газификация, пиролиз или коксование топлив.

По виду топлива, используемого в качестве источника для производства тепловой и электрической энергии, энерготехнологические установки делятся на два типа:

1) энерготехнологические установки на органическом топливе (твердое, жидкое, газообразное);

2) атомные энерготехнологические установки, в которых органическое топливо используется только как сырье для производства химической продукции. Выработка тепловой энергии для термической переработки топлива, а также тепловой и электрической энергии для энергоснабжения производится на ядерном горючем. Атомные энерготехнологические установки подразделяются в свою очередь на установки, потребляющие ядерное топливо, и установки, вырабатывающие дополнительное ядерное топливо, например, плутоний и другие продукты деления.

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

Энерготехнология – раздел науки, изучающий физические процессы переноса теплоты и вещества при фазовых превращениях в реагирующих системах.

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

1) Энерготехнологические системы использования топлив

Основной энерготехнологической системой повышения эффективности использования составных частей топлив (первое направление энерготехнологии) является так называемая *простейшая схема*, согласно которой топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определенных условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и

ценных жидких продуктов. Эта схема применима для большинства твердых, жидких и газообразных видов топлива [17–18].

Такие простейшие схемы применяются для получения жидких смол и газового бензина, цементного клинкера, шлаковаты и т. п., а также высококалорийного газа, который содержит непредельные углеводороды (этилен, пропилен, бутилен), редкие и рассеянные элементы (германий, вольфрам, уран, молибден, торий, ванадий, титан и др.).

Энерготехнологическая схема использования природного газа предусматривает получение газовой серы, этана, гелия и других ценных компонентов.

2) Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций.

В химической промышленности примером второго направления являются схемы крупнотоннажного производства аммиака, слабой азотной кислоты и карбамида.

В результате применения таких схем в производстве аммиака удельные расходы электроэнергии снизились почти в 8 раз (с 6840 до 900 МДж/кг), в установках производства карбамида на 40 % снизился расход пара, получаемого со стороны, на 35–40 % сократились удельные капиталовложения и на 10 % уменьшилась себестоимость продукции, в производстве слабой азотной кислоты в несколько раз сократился расход электроэнергии, наоборот дополнительно вырабатывается свыше 5 ГДж тепловой энергии, которая может быть передана другим потребителям.

Подробнее принцип создания энерготехнологических схем рассмотрим на примере синтеза аммиака. На рис. 27 показана функциональная схема процесса синтеза аммиака, т. е. основные этапы превращения химического сырья. Первый этап – паровая конверсия метана в трубчатой печи при 800 °С. Второй этап – паровоздушная конверсия метана кислородом воздуха в шахтном конверторе при 1000 °С. Третий этап – паровая конверсия оксида углерода при температуре около 450 °С.

В результате полученная азотоводородная смесь (АВС) очищается от примесей в абсорбере водным раствором моноэтаноламина под давлением 2,6 МПа, сжимается в

компрессоре и подается в контактный аппарат для синтеза NH_3 (температура синтеза 400–500 °С).

Поток реагентов, выходящих из колонны синтеза, охлаждается в холодильнике, продукт отделяется, а АВС возвращается на повторное превращение в колонну синтеза аммиака.



Рис. 27. Функциональная схема синтеза аммиака

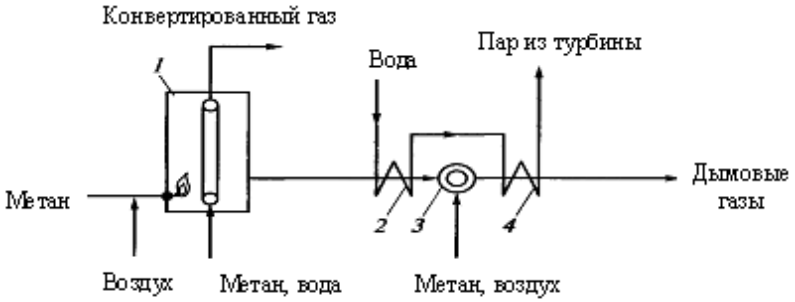


Рис. 28. Энерготехнологическая схема синтеза аммиака:
1- трубчатая печь конверсии метана; 2- котел-утилизатор; 3- горелка; 4- пароперегреватель

На рис. 28 представлена энерготехнологическая схема производства аммиака [8]. Всхему производства аммиака включается дополнительный энергетический узел для компнесации потерь. Сжатие воздуха и природного газа до 4,5 Мпа, а АВС до 32 МПа осуществляется с помощью мощных турбокомпрессоров. Расход электроэнергии для получения 1 т

аммиака оценивают в 880–900 кВт · ч. Наибольшее количество энергии (более 50 %) потребляет компрессор для сжатия синтез-газа с частотой вращения вала около 11000 мин$^{-1}$.

В то же время в производстве аммиака образуется технологические потоки газа, нагретые до высокой температуры. Таким образом отдавшие после конверсии метана часть теплоты горячие дымовые и конвертированные газы направляются в котел-утилизатор для получения пара.

Реагенты, выходящие из реакторов, также имеют высокие температуры, поэтому чтобы использоваить теплоты их потоков, CH_4 и CO направляют в генераторы пара (котлы-утилизаторы), где получается насыщенный водяной пар. Затем он перегревается в конвекционной камере трубчатого конвертора и может быть направлен в одну из паровых турбин, как показано на рисунке. Пар подается в паровую турбину, установленную на одном валу с турбокомпрессором, сжимающим АВС, поступающую в колонну синтеза аммиака. Этим уменьшается расход энергии на сжатие АВС.

Новым эффективным энергосберегающим процессом, предназначенным для очистки промышленных газовых выбросов, является нестационарный способ каталитического обезвреживания отходящих газов. Очистка производится в реакторе в неподвижным слоем катализатора при перидическом изменении направления подачи реакционной смеси (рис. 29) [8]. При этом часть теплоты, выделившийся в результате реакции, задерживается в центральной части реактора, а его торцевые участки работают как регенеративные теплообменнники. В слое катализатора достигаются высокие температуры. Это позводяет отказаться от рекуперативных теплообменников предварительного подогрева газов.

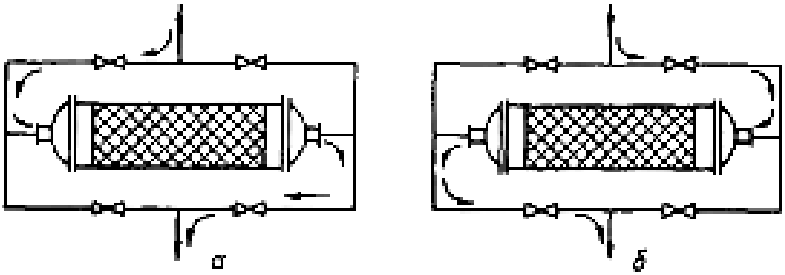


Рис. 29. Адиабатический каталитический реактор с периодически переключающимися направлениями движения реакционной смеси: *а – прямое; б – противоположное направление холодного реагента*

Контрольные вопросы:

1. Топливо и его виды.
2. Что такое теплотворная способность твердого топлива?
3. Что такое энерготехнологии?
4. Энерготехнологические установки и их назначение.
5. Основные практические направления развития энерготехнологии.
6. Приведите примеры энерготехнологических систем, в которых используют теплоты химических реакций.
7. Опишите энерготехнологическую схему процесса синтеза аммиака.
8. Что называются энерготехнологической установкой?
9. На какие типы подразделяют энерготехнологические установки?
10. Приведите пример регенерации механической энергии в процессе синтеза аммиака.

4. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

4.1. Общая характеристика и классификация процессов химической технологии

Все процессы химической технологии делятся, прежде всего, на химические, включающие химическую реакцию, и физические. Первую группу составляют химико-технологические процессы, теоретические основы которых, более глубже изучаются в дисциплине «Общая химическая технология». Вторая группа процессов детально изучается в дисциплине «Процессы и аппараты в химической технологии». Поэтому в данной главе дается только краткое освещение основных процессов химической технологии, их классификация и описание типовой химической аппаратуры [20].

Гидромеханические процессы.

Гидромеханическими процессами называются процессы, протекающие в гетерогенных, минимум двухфазных, системах и подчиняющиеся законам гидродинамики [8, 18]. Такие системы состоят из дисперсной фазы, находящейся в раздробленном состоянии, и дисперсионной среды. В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и размеров частиц дисперсной фазы различают:

- для газовой среды: пыль (5–10 мкм), дым (0,3–5 мкм), туман (0,3–3 мкм);
- для жидкой среды: суспензии (0,1–100 мкм), коллоидные растворы (менее 0,1 мкм), эмульсии и пены.

К гидромеханическим процессам относятся: осаждение, фильтрование, псевдоожижение, перемешивание в жидкой фазе.

1. *Осаждение* – процесс разделения жидких или газовых неоднородных систем путем выделения из жидкой или газовой фазы твердых или жидких частиц дисперсной фазы. Скорость осаждения их подчиняется закону Стокса:

$$U = \frac{d^2(\rho_т - \rho_{ж})}{K \cdot \nu}, \qquad (34)$$

где k – постоянная, равная для частиц сферической формы 18;

d – диаметр частицы;

ρ_m и $\rho_ж$ – плотность частиц и дисперсионной среды, соответственно;

v – вязкость дисперсионной среды.

Процесс осаждения может происходить под действием различных сил. В соответствии с этим к осаждению относятся следующие процессы:

- отстаивание, т. е. осаждение под действием силы земного тяготения;
- циклонирование и центрифугирования, т. е. осаждение под действием центробежной силы;
- электроосаждение, т. е. осаждение под действием сил электрического поля.

Для осаждения используются аппараты различной конструкции, которые должны удовлетворять двум требованиям: время пребывания частицы в аппарате должно быть равно или больше времени ее осаждения, и линейная скорость потока в аппарате должна быть значительно меньше скорости осаждения.

Для отстаивания применяются отстойники различного типа периодического и непрерывного действия, снабженные в ряде случаев гребками для удаления твердого осадка.

Циклонирование применяется для разделения пылей и реже для разделения суспензий (гидроциклонирование). Для этой цели применяются аппараты – циклоны, в которых центробежная сила возникает за счет вращения потока газа или жидкости. Она рассчитывается по формуле:

$$G_ц = \frac{m \cdot w^2}{r}, \qquad (35)$$

где $G_ц$ – центробежная сила;

m – масса частицы;

r – радиус циклона;

w – окружная скорость частицы в циклоне.

Из формулы следует, что производительность аппарата возрастает с уменьшением его диаметра. На этом основано использование батареи или серии параллельно работающих аппа-

ратов малого диаметра, но с той же поверхностью осаждения, что и у одного большого циклона.

Центрифугирование применяется для разделения суспензий и эмульсий и осуществляется в центрифугах, в которых центробежная сила создается за счет вращения самого аппарата. Процесс центрифугирования подчиняется тем же законам, что и циклонирование. Центрифуги для разделения эмульсии называются *сепараторами*.

Электроосаждение применяется для осаждения взвешенных в газе твердых (пыль) или жидких (туман) частиц под действием электрического тока и осуществляется в аппаратах, называемых сухими и мокрыми *электрофильтрами*. Процесс электроосаждения состоит из последовательных стадий:

- ионизация молекул газа за счет потока электронов, излучаемых катодом (коронирующий электрод) при создании в аппарате высокой разности потенциалов:

$$\text{К} \rightarrow n e^{-}, \quad \text{М} + e^{-} \rightarrow \text{М}^{-n},$$

- адсорбция образовавшихся ионов на частицах пыли или каплях:

$$\text{П} + m\text{М}^{-n} \rightarrow \text{П}(\text{М}^{-n})_m,$$

- перемещение заряженных частиц к аноду (осадительный электрод), их разряд на нем и осаждение:

$$\text{П}(\text{М}^{-n})_m - mne^{-} \rightarrow \text{П} + m\text{М}.$$

В этой схеме: М – молекула газа, П – частица (пылинка, капля).

Метод электроосаждения обеспечивает высокую степень разделения и применяется для систем, содержащих частицы малого размера.

2. *Фильтрование* – процесс разделения суспензий, пылей или туманов путем пропускания их через пористую перегородку (фильтр), способную задерживать взвешенные в дисперсионной среде частицы. В качестве материала фильтров используются зернистые материалы (гравий, песок), ткань, сетки из металлических и полимерных нитей, пористые керамика и пластические массы.

Движущей силой процесса фильтрования служит разность давлений перед фильтром и после него или центробежная сила, оказывающая давление на фильтр. В соответствии с этим процессы фильтрования подразделяются на:

- фильтрование под действием перепада давления или собственно фильтрование за счет разности давления перед фильтром и за ним;
- фильтрующее центрифугирование, протекающее под действием центробежной силы, возникающей в фильтрующей центрифуге.

Разновидность процесса фильтрования – вакуум-фильтрование, в котором движущая сила процесса возрастает за счет создания разряжения за фильтром.

Конструкции фильтрующих аппаратов весьма разнообразны. Они подразделяются на газовые и жидкостные фильтры, фильтры непрерывного и периодического действия, фильтрующие центрифуги с периодической и непрерывной выгрузкой продукта. Наиболее распространены ленточные и барабанные вакуум-фильтры, обладающие максимальной производительностью.

3. *Псевдоожижение* – процесс приведения твердого зернистого материала в состояние, при котором его свойства приближаются к свойствам жидкости. Псевдоожиженные системы способны принимать форму аппарата (емкости), перемещаться по трубопроводу, выталкивать тела меньшей плотности, обладают свойствами вязкости и текучести. Режим псевдоожижения (режим «кипящего слоя») достигается при таком состоянии системы, когда вес зернистого материала, приходящийся на единицу площади сечения аппарата, уравновешивается силой гидравлического сопротивления слоя, т. е.

$$\Delta P_{сл} = \frac{\mathrm{m_{сл}}}{\mathrm{S}}. \qquad (36)$$

Состояние «кипящего слоя» обеспечивается при таком значении скорости газообразного агента Ж, проходящего через слой материала, которое удовлетворяет неравенству:

$$W_ф < W < W_y, \qquad (37)$$

где $W_ф$ – скорость агента, при которой происходит его фильтрация через слой материала («скорость фильтрации»);

W_y – скорость, при которой частицы материала уносятся с током газа («скорость витания»).

На рис. 30 представлена зависимость силы гидравлического сопротивления слоя материала от скорости газообразного агента.

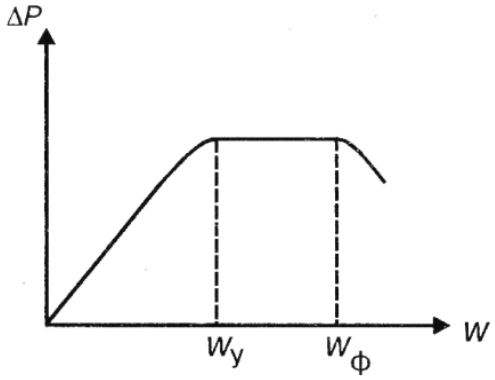


Рис. 30. Условия режима псевдоожижения

Для проведения процессов в «кипящем слое» используются аппараты различной конструкции, в которых по всей высоте аппарата обеспечивается стабильный и одинаковый гидродинамический режим. Это достигается регулированием подачи газообразного агента, применением мешалок, использованием центробежной силы.

Процессы в «кипящем слое» характеризуются разбитой поверхностью в системах «твердое тело-газ», низким сопротивлением системы, что обеспечивает высокую скорость превращений, устраняет перегревы и создает термодинамическую стационарность. Они широко используются для проведения химических (обжиг руд, крекинг углеводородного сырья и др.), физических и физико-химических (сушка, адсорбционная очи-

стка газов и др.) и механических (обогащение, транспортировка сыпучих материалов и др.) процессов.

Тепловые процессы.

Тепловыми называются процессы, скорость протекания которых определяется скоростью подвода или отвода тепла. В тепловых процессах принимают участие минимум две среды с различными температурами, причем теплота передается самопроизвольно (без затраты работы) от среды с более высокой температурой T_1 к среде с более низкой температурой T_2, т. е. если соблюдается неравенство $T_1 > T_2$.

При этом среда с температурой T_1 называется теплоносителем, а среда с температурой T_2 – хладоагентом. Для тепловых процессов, используемых в химическом производстве эти температуры колеблются в весьма широких пределах – от близких к 0 °К до тысяч градусов.

Основной характеристикой теплового процесса является количество передаваемого тепла, по которому рассчитывается теплопередающая поверхность аппарата. Для установившегося процесса количество передаваемого тепла в единицу времени определяется по формуле:

$$Q = K \Delta T \cdot F, \tag{38}$$

где K – коэффициент теплопередачи;

T – средняя разность температур между средами;

F – поверхность теплообмена.

Движущей силой тепловых процессов является градиент температуры:

$$\Delta T = T_1 - T_2. \tag{39}$$

К тепловым процессам относятся: нагревание, охлаждение, конденсация, испарение и выпаривание, теплообмен.

1. *Нагревание* – процесс повышения температуры перерабатываемых материалов путем подвода к ним тепла. Нагревание применяется в химической технологии для ускорения массообменных и химических процессов. По природе применяемого для нагревания теплоносителя различают:

- нагревание острым водяным паром через барботер или глухим водяным паром через змеевик или рубашку;

- нагревание топочными газами через стенку аппарата или непосредственным контактом;

- нагревание предварительно нагретыми промежуточными теплоносителями водой: минеральными маслами, расплавами солей;

- нагревание электрическим током в электрических печах различного типа (индукционных, дуговых, сопротивления);

- нагревание твердым зернистым теплоносителем, в том числе, катализатором в потоке газа (рис. 31).

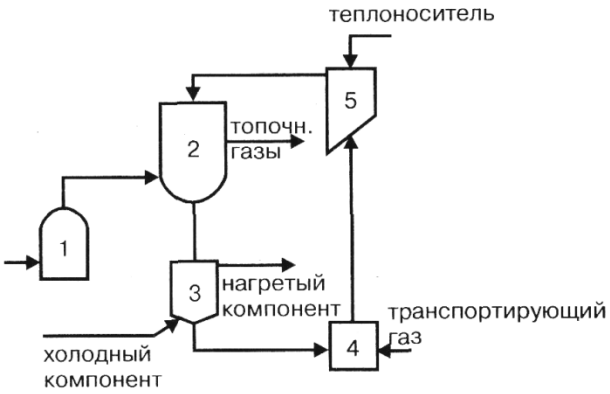


Рис. 31. Схема нагрева зернистым теплоносителем:
1 – топка; 2 – аппарат для нагрева зернистого материала;
3 – аппарат для нагрева газа; 4 – загрузочное устройство;
5 – сепаратор зернистого материала

2. *Охлаждение* – процесс понижения температуры перерабатываемых материалов путем отвода от них тепла. В качестве хладоагентов для охлаждения применяются: вода, воздух, холодильные растворы. Аппараты для охлаждения подразделяются на:

- аппараты косвенного контакта охлаждаемого материала с хладоносителем через стенку (холодильники);

- аппараты непосредственного контакта охлаждаемого материала с хладоагентом (холодильные башни или скрубберы) [20].

3. *Конденсация* – процесс сжижения паров вещества путем отвода от них тепла. По принципу контакта хладоагента с конденсируемым паром различают следующие виды конденсации:

- поверхностная конденсация, при которой сжижение паров происходит на поверхности охлаждаемой водой стенки аппарата;
- конденсация смешением, при которой охлаждение и сжижение паров происходит при непосредственном контакте их с охлаждающей водой.

Аппараты первого типа называются поверхностными конденсаторами, аппараты второго типа – конденсаторами смешения и барометрическими конденсаторами. Конденсация смешением применяется в тех случаях, когда испаренная жидкость не смешивается с водой.

4. *Выпаривание* – процесс концентрирования растворов твердых нелетучих веществ путем удаления из них летучего растворителя в виде пара. Выпаривание представляет собой разновидность теплового процесса испарения. Условием протекания процесса выпаривания является равенство давления пара над раствором давлению пара в рабочем объеме выпарного аппарата.

При соблюдении этого условия температура вторичного пара, образующегося над кипящим растворителем, теоретически равна температуре насыщенного пара растворителя. Выпаривание может производиться под давлением или в вакууме, что позволяет снизить температуру процесса. Выпаривание может проводиться в двух вариантах: многократное выпаривание и выпаривание с тепловым насосом.

Многократным выпариванием называется процесс выпаривания с использованием в качестве греющего пара вторичного пара. Для этого выпаривание проводится в вакууме, или с применением греющего пара высокого давления. На рис. 32 приведена схема подобного процесса.

Число корпусов установки определяется экономическими соображениями, в частности, затратами на производство пара и на обслуживание, и зависит от начальной и конечной (заданной) концентрации упариваемого раствора.

Процесс выпаривания с тепловым насосом основан на том, что вторичный пар нагревается до температуры греющего пара

путем сжатия его в турбокомпрессоре или инжекторе и затем вновь используется для испарения растворителя в том же выпарном аппарате (рис. 33).

Массообменные процессы.

Массообменными называются процессы, скорость которых определяется скоростью переноса вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия (скоростью массопередачи). В процессе массообмена принимают участие три компонента: распределяющее вещество, составляющее первую фазу, Распределяющее вещество, составляющее вторую фазу и распределяемое вещество, переходящее из первой фазы во вторую [20].

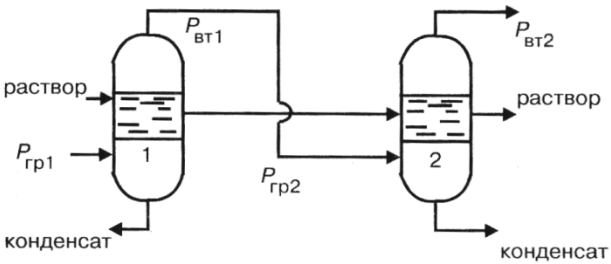


Рис. 32. Схема многократного выпаривания:
1 – первый выпарной аппарат; 2 – второй выпарной аппарат,
$Ргр_1$ – давление греющего пара первого аппарата (свежего пара),
$Рвт_1$ – давление вторичного пара из первого аппарата, равное
$Ргр_2$ — давлению греющего пара второго аппарата,
$Рвт_2$ — давление вторичного пара из второго аппарата

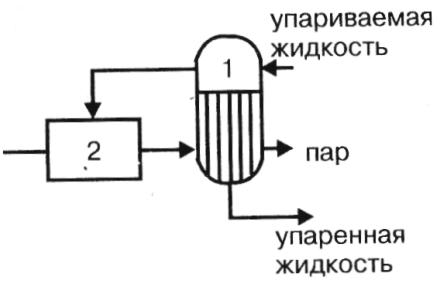


Рис. 33. Выпаривание с тепловым насосом:
1 – выпарной аппарат; 2 – устройство для нагрева вторичного пара

Движущей силой процесса массообмена является градиент концентрации ΔC распределяемого вещества:

$$\Delta C = C - Cp, \tag{40}$$

где C – фактическая концентрация вещества в данной фазе;

Cp – равновесная концентрация его.

Процесс массопередачи выражается основным уравнением ее для единицы времени:

$$\Delta m = \text{К}\Delta CF, \tag{41}$$

где Δm – количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую;

F – поверхность раздела фаз;

ΔC – движущая сила процесса массообмена.

К массообменным процессам относятся: абсорбция, ректификация, экстракция, адсорбция, сушка.

1. *Абсорбция* – процесс поглощения газов или паров из газовых или паровых смесей жидкими поглотителями (абсорбентами). В основе процесса абсорбции лежит закон Рауля, согласно которому парциальное давление абсорбента над раствором равно давлению пара чистого абсорбента, умноженному на его мольную долю в растворе:

$$p_{\text{аб}} = P\text{аб}\ (1 - X), \tag{42}$$

где $p_{\text{аб}}$ – давление паров абсорбента над раствором;

Pаб – давление паров чистого абсорбента;

X – мольная доля абсорбированного газа в растворе.

Абсорбция, как правило, процесс избирательный и обратимый. Поэтому в сочетании с обратным абсорбции процессом десорбции он используется для разделения газовых и паровых смесей на отдельные компоненты. Процесс абсорбции осуществляется в аппаратах – абсорберах, которые подразделяют на несколько типов:

- *поверхностные и пленочные абсорберы*. Если газ быстро и активно поглощается жидкостью, то для его абсорбции нет необходимости создавать большую поверхность соприкосновения фаз и непрерывно обновлять контакт между ними. В этом слу-

чае для полного поглощения газа достаточно пропускать его над поверхностью жидкости (например, поглощение хлороводорода водой). Для поглощения легко растворимых газов применяют керамические абсорберы – туриллы (рис. 34) и целляриусы (рис. 35).

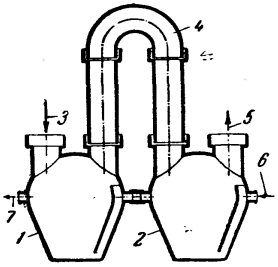


Рис. 34. Керамический абсорбер-турилла:
1, 2 – абсорберы; 3 – ввод газа; 4 – соединительный газопровод; 5 – выход газа; 6 – вход жидкости; 7 – выход раствора

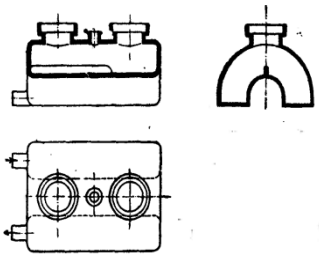


Рис. 35. Керамический абсорбер-целляриус

К типу аппаратов с поверхностным поглощением относятся колонные или трубчатые аппараты, в которых жидкость стекает по стенкам в виде тонкой пленки, а противотоком к ней движется газ (колонны с орошаемыми стенками).

В аппаратах пленочного типа жидкость стекает сверху вниз либо в виде тонкой пленки по поверхности вертикальных стенок, либо жидкость течет в виде тонкой плоской или цилиндрической завесы и соприкасается с газом. Протекающим параллельно или противотоком. Схема вертикального трубчатого абсорбера пленочного типа показана на рис. 36;

- *насадочные абсорберы*. Наиболее широкое применение в промышленности в качестве абсорберов нашли башни и колонны, заполненные насадкой, по которой жидкость стекает сверху вниз навстречу поднимающемуся газу. При конструировании насадочных абсорберов очень важно предусмотреть равномерное по всему сечение аппарата орошение насадки жидкостью, что достигается путем установки в абсорбере решеток (рис. 37).

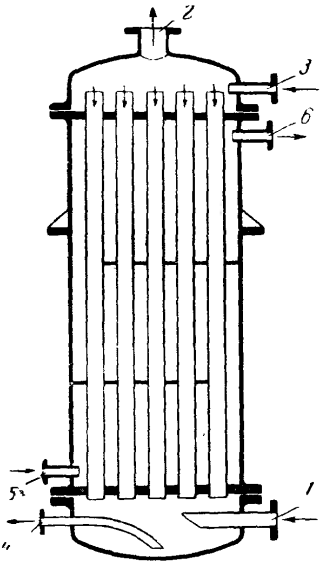


Рис. 36. Вертикальный пленочный абсорбер с водяным охлаждением:
1 – штуцер для входа газа;
2 – штуцер для выхода газа;
3 – штуцер для входа поглотителя;
4 – штуцер для выхода раствора;
5 – штуцер для входа охлаждающей воды; 6 – штуцер для выхода охлаждающей воды

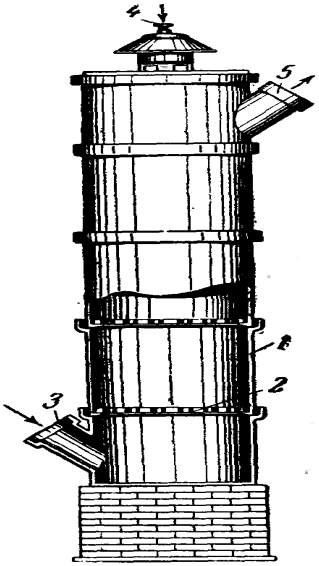


Рис. 37. Колонный абсорбер с решетками:
1 – царга корпуса;
2 – решетка для насадки;
3 – штуцер для входа газа;
4 – штуцер для входа жидкости; 5 – штуцер для выхода непоглощенного газа

Для отвода тепла, выделяющегося при абсорбции, а также для повышения плотности орошения в насадочных абсорберах часто применяют схему с рециркуляцией поглотителя (рис. 38) – вытекающий из абсорбера *1* поглотитель насосом *2* через холодильник 3 снова подается в абсорбер. Использованный поглотитель частично отводится, а взамен вводится соответствующее количество свежего поглотителя.

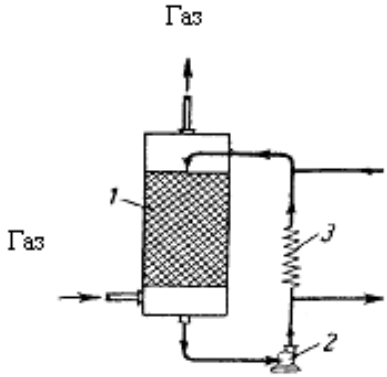


Рис. 38. Схема абсорбции с рециркуляцией поглотителя:
1 – абсорбер; 2 – насос; 3 – холодильник

Наиболее распространенным видом насадки являются специально изготовленные насадочные тела различной формы (рис. 39). Наиболее распространена кольцевая насадка: кольца загружают в колонну беспорядочно или укладывают правильными рядами;

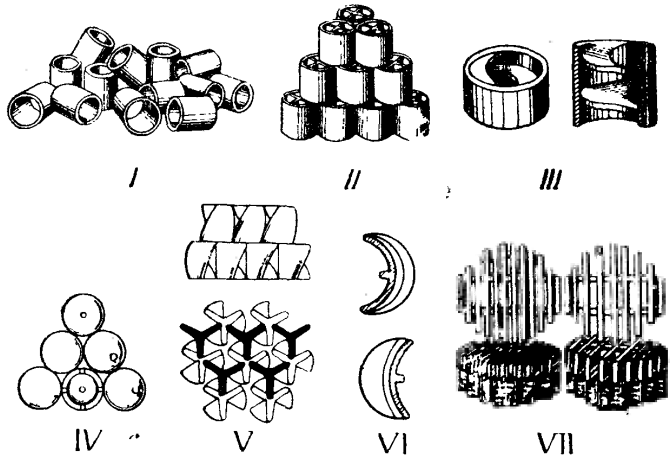


Рис. 39. Типы насадок:
I –кольца, беспорядочно уложенные; II – кольца с перегородками, правильно уложенные; III – спиральные кольца; IV – шары; V – пропеллерная насадка; VI – седлообразная насадка; VII – хордовая насадка

- *барботажные абсорберы*. Для проведения процессов абсорбции широко используют так называемые барботажные аппараты, в которых газ или пар для развития контакта фаз пропускается в виде мелких пузырьков через слой неподвижной или медленно движущейся жидкости. Простейшим аппаратом такого типа является абсорбер, показанный на рис. 40. Однако такие аппараты обладают низкой производительностью, поэтому наиболее распространенными являются тарельчатые абсорберы с колпачковыми или ситчатыми тарелками.

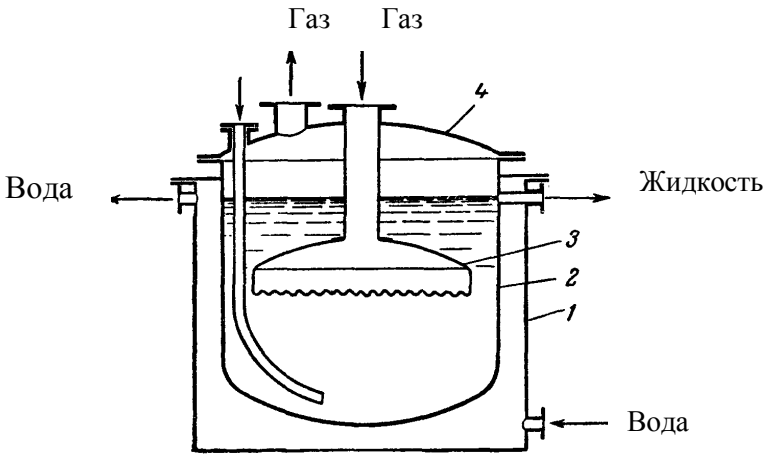


Рис. 40. Барботажный абсорбер:
1 – резервуар; 2 – корпус абсорбера;
3 – колокол; 4 – крышка

- *распыливающие и разбрызгивающие абсорберы*. В абсорберах этого типа тесный контакт между фазами достигается путем разбрызгивания жидкости в абсорбционном пространстве специальными соплами или насадками. Через пространство, заполненное мелкими брызгами, пропускается абсорбируемый газ (рис. 41).

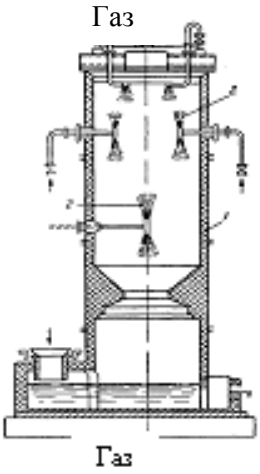


Рис. 41. Абсорбционная колонная, работающая с разбрызгиванием жидкости:
1 – корпус; 2 – форсунки

Аппараты для проведения абсорбции (абсорберы) делятся на три типа:

- абсорберы, в которых контакт фаз между жидкостью и газом (паром) осуществляется в слое жидкости, растекающейся по насадке;
- абсорберы, в которых контакт фаз создается между потоками газа и жидкости (абсорбционные колонны);
- абсорберы, в которых контакт фаз создается за счет разбрызгивания жидкости в газе с помощью форсунок.

Во всех случаях с помощью этих аппаратов достигается увеличение поверхности контакта фаз и движущей силы процесса массообмена.

2. *Адсорбция* – процесс поглощения газов или паров твердыми поглотителями или поверхностным слоем жидких поглотителей. Наиболее широко в промышленности распространен периодический метод адсорбции с неподвижным слоем адсорбента. Адсорбция проводится за четыре цикла:

- поглощение сорбентом газа из смеси;
- десорбция газа;
- сушка сорбента;
- охлаждение сорбента.

Для непрерывного поглощения несколько адсорберов, которые поочередно включают на поглощение, собирают в установку (рис. 42) [22].

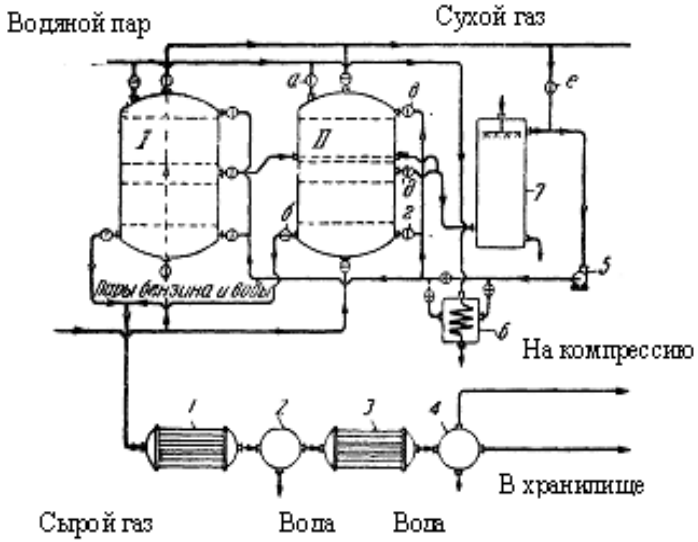


Рис. 42. Схема установки для адсорбции активированным углем:
I, II – адсорберы; 3 – конденсаторы; 4 – сепараторы;
5 – газодувка; 6 – подогреватель; 7 – конденсатор;
а, б, в, г, д, е – задвижки

На рис. 43 показана схема установки для адсорбции и десорбции в кипящем слое, состоящая из адсорбера *3* и десорбера *7*. В адсорбер *3* через трубу подают исходную газовую смесь и регенерированный адсорбент из десорбера. В адсорбере создают кипящий слой, в котором происходит адсорбция поглощаемой части газового потока. Непоглощенная часть газового потока через сепаратор *2* и циклон *1* удаляется из аппарата.

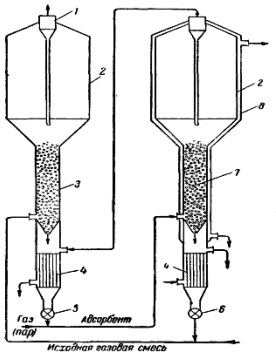


Рис. 43. Схема установки для адсорбции и десорбции в кипящем слое:
1 – циклон; 2 – сепаратор; 3 – адсорбер; 4 – теплообменники; 5, 6 – разгрузочные приспособления; 7 – десорбер;

3. *Ректификация* – процесс разделения жидких однородных смесей на составляющие их компоненты или группы компонент (фракции) в результате взаимодействия паровой и жидкой фаз. Процесс ректификации основан на различии состава пара над жидкостью и самой жидкости в условиях равновесия между паровой и жидкой фазами. Это равновесие в системе «жидкость-пар» описывается уравнением:

$$y = \frac{x \cdot \alpha}{1 + (\alpha + 1)x}, \qquad (43)$$

где y – мольная доля компонента в паровой фазе;

x – мольная доля компонента в жидкой фазе;

α – относительная летучесть компонента.

По закону Коновалова пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно более богат тем компонентом, прибавление которого к смеси понижает температуру ее кипения. При ректификации происходит многократное испарение жидкости и конденсации паров, движущихся противотоком, в результате чего осуществляется непрерывный массо- и теплообмен между ними. При этом на нижней ступени из жидкой смеси извлекается низкокипящий компонент, который переходит на верхнюю ступень, а высококипящий компонент переходит из паровой фазы в жидкую. В результате после конденсирования паров смесь разделяется на дистиллят и остаток (рис. 44).

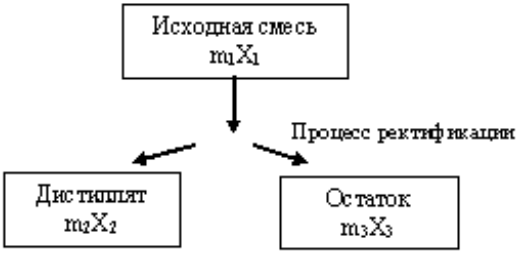


Рис. 44. Схема ректификации:
m_1, m_2, m_3 – количества поступившей на ректификацию смеси образовавшегося дистиллята и остающегося остатка;
X_1, X_2, X_3 – содержание легколетучего компонента в них, соответственно

Из общего баланса $m_1 = m_2 + m_3$ и баланса летучего компонента $m_1X_1 = m_2X_2 + m_3X_3$ содержание последнего в дистилляте равно:

$$m_2 = m_1 \frac{X_1 - X_3}{X_2 - X_3}. \qquad (44)$$

По своей конструкции аппараты для ректификации аналогичны абсорберам и называются ректификационными колоннами. По типу контакта паровой и жидкой фаз они подразделяются на колонны с насадкой и колонны тарельчатые. В колоннах первого типа увеличение поверхности контакта паровой и жидкой фаз обеспечивается применением насадки в форме различных элементов и устройства, распределяющего жидкость по насадке. Эффективность насадки обратно пропорциональна «эквивалентному диаметру» ее, определяемому по формуле:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4f}{S}, \qquad (45)$$

где f – сечение каналов между элементами насадки;

S – суммарный периметр каналов.

В колоннах второго типа для увеличения поверхности контакта фаз используются тарелки различного типа.

Разделяющая способность ректификационной колонны определяется числом теоретических тарелок в ней. Теоретической тарелкой называется единица высоты ректификационной колонны, на которой достигается обогащение пара низкокипящим компонентом смеси, отвечающее равновесию между паром и жидкостью. Число теоретических тарелок зависит от заданной полноты разделения и летучести (практически – температуры кипения) компонентов ректифицируемой смеси. Эти величины связаны зависимостью:

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \frac{x_1}{1-x_1}\alpha^n, \qquad (46)$$

где n – число теоретических тарелок;

x_1 – мольная доля низкокипящего компонента в жидкой фазе;

y_n – мольная доля этого же компонента в паровой фазе;

α – относительная летучесть компонентов, равная отношению парциальных давлений компонентов в паровой фазе.

4. *Экстракция* – процесс извлечения одного или нескольких растворенных веществ из одной жидкой фазы другой фазой, практически не смешивающейся с первой. Процесс экстракции основан на законе распределения, согласно которому отношение равновесных концентраций вещества, распределенного между двумя жидкими фазами, при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая коэффициентом распределения:

$$\eta_m = \frac{c_1}{c_2}, \qquad (47)$$

где η_p – коэффициент распределения;

c_1 – равновесная концентрация распределяемого вещества в первой распределяющей фазе;

c_2 – то же во второй фазе.

Экстракция осуществляется в аппаратах – экстракторах, которые конструктивно делятся на:

- смесительно-отстойные, в которых последовательно проводятся две стадии процесса экстракции: перемешивание жидкостей и их отстаивание для разделения жидких фаз (рис. 45);

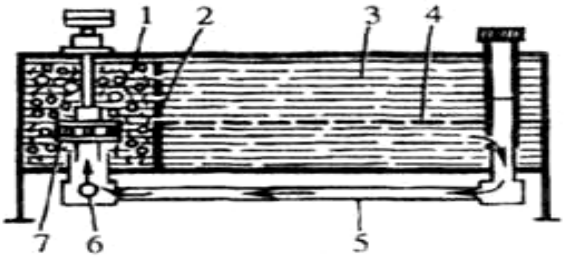


Рис. 45. Смесительно-отстойный ящичный экстрактор:
1, 3 – смесительная и отстойная камеры; 2 – перегородка; 4 – граница раздела фаз; 5 – рециркуляционная труба; 6 – всасывающий коллектор; 7 – турбинная мешалка

- колонные, в которых поверхность раздела фаз увеличивается путем диспергирования капель одной жидкости в другой;

- центробежные и пульсационные, в которых диспергирование жидких фаз достигается за счет перемешивания или пульсации жидкости.

В отдельных случаях процесс экстракции сочетают с процессом ректификации для снижения затрат тепла в последнем и повышения его эффективности (рис. 46).

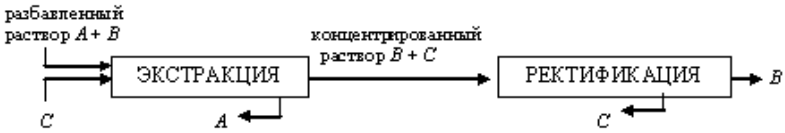


Рис. 46. Схема ректификации с предварительной абсорбцией:
A – растворитель, B – экстрагируемое вещество, C – экстрагент

Подобная схема применяется для извлечения веществ из сильно разбавленных растворов, для получения концентрированных растворов, для разделения жидких однородных смесей.

5. *Сушка* – процесс удаления летучего компонента (чаще всего влаги) из твердых материалов путем его испарения и отвода образующегося пара. Условием сушки является обеспечение неравенства $P_м > P_с$, где $P_м$ – давление пара во влаж-

ном материале, *P*с – парциальное давление пара в окружающей среде. Давление пара *P*м зависит от температуры, влажности высушиваемого материала, типа связи влаги с материалом (абсорбционная, конституционная, гигроскопическая влага).

На рис. 47 представлена зависимость давления *P*м от температуры для материала различной влажности ($c_1 > c_2 > c_3$). Скорость процесса сушки увеличивается с повышением температуры, понижением давления над высушиваемым материалом, уменьшением влагосодержания высушивающего газа и повышением скорости циркуляции газа над материалом.

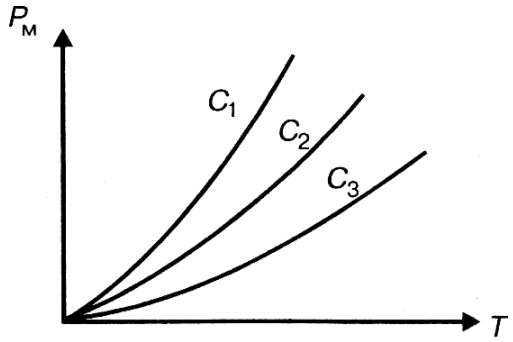


Рис. 47. Влияние влажности материала на давление водяного пара

Существуют следующие варианты процесса сушки:

- контактная сушка с нагревом материала через стенку;
- непосредственная сушка нагретым газом или воздухом;
- сушка нагревом токами высокой частоты;
- радиационная сушка нагревом инфракрасным излучением.

В соответствии с этими вариантами для сушки используются сушилки различной конструкции:

- для контактной сушки: сушильные шкафы, сушилки, оборудованные мешалками, вальцовые сушилки. Схема контактной сушки приведена на рис. 48;

- для газовой сушки применяются камерные, туннельные, ленточные, барабанные и распылительные сушилки периодического и непрерывного действий (рис. 49).

Максимальной эффективностью обладают сушилки кипящего слоя, распылительные сушилки и сушилки аэрофонтанного типа (рис. 50).

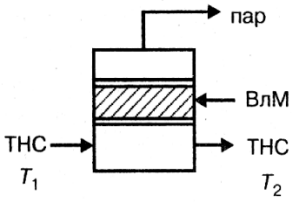


Рис. 48. Схема контактной сушки:
ВлМ – влажный материал, ТНС – теплоноситель, $T_1 > T_2$

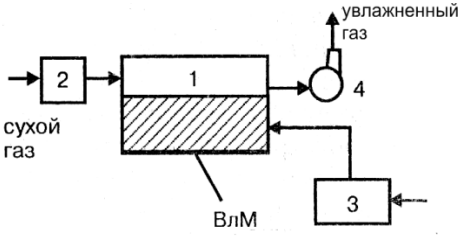


Рис. 49. Схема газовой сушки:
1 – камера контакта сырого материала с сушильным агентом; 2 – узел подогрева и подачи сушильного агента; 3 – узел транспортировки материала; 4 – вентилятор

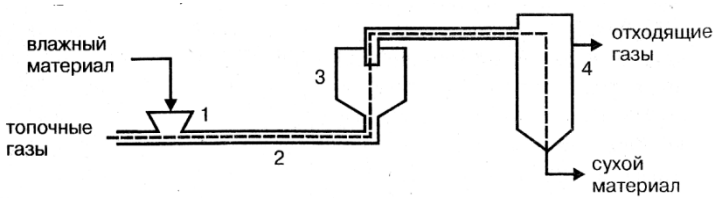


Рис. 50. Аэрофонтанная сушилка:
1 – бункер влажного материала; 2 – пневмопровод; 3 – сушильная камера; 4 – циклон

Аэрофонтанные сушилки характеризуются малым временем соприкосновения высушиваемого материала с сушильным агентом и высокой эффективностью. Они применяются для сушки нестойких материалов, разлагающихся при длительном нагревании.

В последнее время в химико-технологических процессах широко используются аппараты, которые совмещают несколько элементарных процессов. Это позволяет повысить эффектив-

ность, упростить технологическую схему, сократить коммуникации и снизить капитальные затраты.

К подобным аппаратам совмещенного действия относятся, например:

- червячно-обжимный пресс, в котором объединены вибросито, фильтр и сушилка;
- распылительная сушилка, совмещающая выпарной аппарат и сушилку;
- распылительная сушилка-гранулятор и аммонизатор-гранулятор в производстве аммофоса, совмещающие процессы нейтрализации кислоты и грануляции полученного продукта и мн. др.

4.2. Промышленный катализ

В химической промышленности и смежных с ней отраслях (нефтехимия и др.) более 90 % существующих и вновь вводимых технологий представляют каталитические процессы. С использованием катализаторов производятся десятки тысяч наименований неорганических и органических продуктов, в том числе, такие как аммиак, азотная и серная кислоты, метанол, бутадиен, стирол и др., осуществляются перспективные методы производства моторных топлив, очистка сточных вод и газовых выбросов [8].

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

весную степень превращения и делает реакцию термодинамически неразрешенной. В подобных процессах роль катализаторов является первостепенной.

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

При этом катализатор не ускоряет диффузионных процессов и оказывает влияние только на скорость процессов, протекающих в кинетической области.

Каталитические процессы подразделяются на:

- гомогенные, в которых реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу;
- гетерогенные, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах;
- микрогетерогенные, протекающие в жидкой фазе с участием катализаторов в коллоидном состоянии;
- ферментативные, протекающие в биологических системах под воздействием ферментов.

В химической промышленности наиболее распространены гетерогенные каталитические процессы, в которых границей раздела фаз является поверхность твердого катализатора, находящегося в контакте с газообразной или жидкой фазой [22].

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

- диффузия реагентов из потока к поверхности зерен катализатора (стадия внешней диффузии);
- диффузия молекул реагентов внутрь пор катализатора (стадия внутренней диффузии);
- абсорбция молекул реагентов на поверхности катализатора, протекающая в форме физической абсорбции или хемосорбции (активированной абсорбции). Эта стадия заключается в образовании активированного комплекса реагента и катализатора и определяет специфичность действия катализатора в каталитических реакциях;

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

- десорбция образовавшихся продуктов реакции с поверхности катализатора;

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

- диффузия продуктов от поверхности катализатора в поток.

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

Природа гетерогенных катализаторов весьма разнообразна и зависит от типа катализируемых реакций. В качестве катализаторов используют, главным образом, металлы в свободном состоянии (платина, серебро, медь, железо) и оксиды металлов (цинка, хрома, алюминия, молибдена, ванадия). В тех случаях, когда в системе одновременно протекают две реакции, катализируемых различными веществами, применяют бифункциональные катализаторы, состоящие из двух соответствующих компонентов (например, оксид цинка и оксид алюминия в процессе дегидратации и дегидрирования этанола до бутадиена).

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

Носителем (*трегером*) называется материал, на который наносят катализатор с целью увеличения его поверхности, придания массе пористой структуры, повышения ее механической прочности и снижения себестоимости контактной массы. В качестве носителей в контактных массах используются пемза, асбест, силикагель, кизельгур, пористая керамика. Контактные массы изготавливаются методами:

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

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

4.3. Технологические характеристики твердых катализаторов

Эффективность использования катализаторов в промышленных гетерогенно-каталитических процессах существенно зависит от их технологических характеристик. К ним относятся: активность, температура зажигания, селективность действия, устойчивость к ядам, пористость, механическая прочность, теплопроводность, доступность и дешевизна [8, 22].

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

$$A = \frac{\mathrm{k_k}}{\mathrm{k}} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_к / RT}}{a_2 \cdot e^{-E / RT}}, \qquad (48)$$

где E – энергия активации реакции без катализатора;

Eк – энергия активации реакции с катализатором.

Для тех случаев, когда каталитическая и некаталитическая реакции имеют один порядок и, следовательно, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них равны ($a_1 = a_2$), активность катализатора определится из (48) как:

$$A = e^{\Delta E/RT}, \qquad (49)$$

где $\Delta E = E - E$к.

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

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$$

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

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

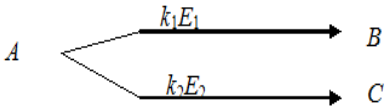
2. *Температурой зажигания* катализатора $T_з$ называется минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания, т. е.

$$T_з = K/A \qquad (50)$$

где K – константа, зависящая от природы катализатора.

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

3. *Селективностью* (избирательностью) катализатора называется его способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме:

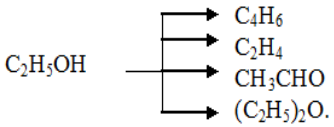


и включающей реакции $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$, которые характеризуются, соответственно, константами скорости k_1 и k_2 и энергиями активации E_1 и E_2, селективность по направлению A → B определится как:

$$\sigma = f\left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}\right). \qquad (51)$$

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

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



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

Пористость катализатора выражается отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризу-

ется удельной его поверхностью, т. е. поверхностью, отнесенной к единице массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют весьма развитую удельную поверхность достигающую 10–100 $м^2/г$.

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

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

- уменьшение активной поверхности катализатора при осаждении на нем пыли или продуктов реакции;
- механическое разрушение катализатора;
- отравление катализатора каталитическими (контактными) ядами [19].

Отравлением катализатора называется частичная или полная потеря его активности под воздействием незначительного количества некоторых веществ, называемых контактными ядами. Контактные яды образуют с активированными центрами катализатора поверхностные химические соединения и блокируют их, снижая активность катализатора. Для каждой группы катализаторов существуют определенные виды контактных ядов.

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

дистой полимерной пленки, обволакивающей зерна катализатора, в процессах каталитического крекинга, нефтепродуктов, изомеризации и дегидрирования органических соединений).

4.4. Контактные аппараты

Химические реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов называются *контактными аппаратами.* В зависимости от состояния катализатора и режима его движения в аппарате, они делятся на: контактные аппараты с неподвижным слоем катализатора, контактные аппараты с движущимся слоем и контактные аппараты с псевдоожиженным слоем.

Кроме того, контактные аппараты различаются структурой материальных потоков компонентов, способом подвода или отвода тепла и рядом других конструктивных особенностей [22].

1. Контактные аппараты с неподвижным слоем катализатора (контактной массы) выполняются в виде реакторов типа РИВ-Н (реактор идеального вытеснения). Контактная масса в них размещается в несколько слоев на полках (полочные аппараты) или в трубах (трубчатые аппараты). Многополочные контактные аппараты, содержащие несколько слоев катализатора (рис. 51), применяются в процессах с высоким положительным или отрицательным тепловым эффектом. Для поддержания оптимального теплового режима процесса реакционная смесь после прохождения каждого слоя катализатора подогревается или охлаждается путем подачи в пространство между слоями холодного газа, или в выносных и встроенных, теплообменниках. Комбинация контактного аппарата с устройствами для отвода или подвода тепла называется *контактным узлом* [8].

Для процессов, протекающих с очень высокими скоростями, применяют конструкции, в которых контактные массы размерены в сетках, что обеспечивает лучший их контакт с реагентами.

К недостаткам контактных аппаратов с неподвижным слоем катализатора относятся:

- низкая производительность катализатора вследствие затруднений в использовании внутренней поверхности его зерен;

- невозможность применять мелкозернистый катализатор ввиду его слеживаемости;
- трудность поддерживания оптимального теплового режима;
- сложность (многослойность) конструкции;
- необходимость остановки контактного аппарата для замены отработанного катализатора.

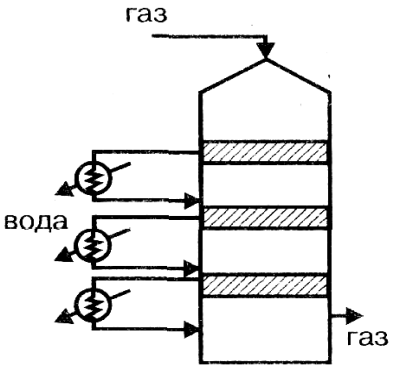


Рис. 51. Контактный аппарат с неподвижным слоем катализатора

2. *Контактные аппараты с движущимся слоем катализатора* работают в режиме реакторов РИС-Н и РПТ-Н (реакторы идеального смешения и промежуточного типа соответственно). В них катализатор распыляется в движущемся потоке газа или жидкости и переносится вместе с ним. При этом для обеспечения противотока газ поступает в аппарат снизу, а катализатор сверху (рис. 52).

3. *Контактные аппараты с псевдоожиженным слоем катализатора* работают по принципу аппарата «КС» в режиме реакторов РИС-Н и применяются, главным образом, в производствах органического синтеза, в которых катализатор быстро теряет активность и требует непрерывной регенерации. Поэтому, в этих установках, как и в установках с движущимся слоем катализатора, контактный аппарат сопряжен с регенератором катализатора (рис. 53).

К преимуществам контактных аппаратов с движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора относятся:

- возможность подачи реагентов с температурой ниже температуры зажигания катализатора;
- легкость регенерации и замена катализатора;
- возможность использования мелкозернистых катализаторов;
- более полное использование внутренней поверхности зерен катализатора и, как следствие, высокая производительность его;
- оптимальный температурный режим работы аппарата.

К недостаткам контактных аппаратов этих типов относятся быстрое истирание зерен катализатора и загрязнение продуктов реакции катализаторной пылью.

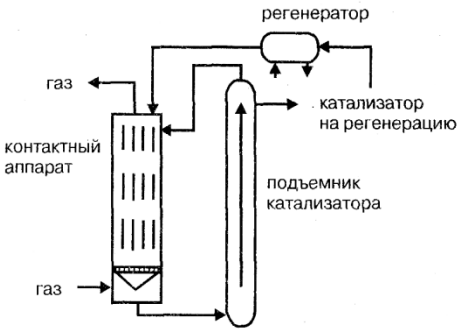


Рис. 52. Контактный аппарат с движущимся слоем катализатора

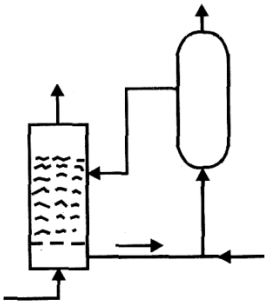


Рис. 53. Контактный аппарат с псевдоожиженным слоем катализатора

Показатели работы контактного аппарата

Режим работы и производительность контактного аппарата зависит от таких параметров его как время контакта, объемная скорость газа (жидкости) и удельная производительность катализатора.

1. *Время контакта* – время соприкосновения реагентов с катализатором определяют так:

$$\tau_к = V_{кат} / V_г \qquad (52)$$

где Vг – объем газообразной (жидкой) реакционной смеси, проходящей через катализатор в единицу времени, нм^3/с;

Vк – объем катализатора (контактной массы), м^3;

$\tau_к$ – время контакта в секундах, с.

2. *Объемная скорость* – объем реакционной смеси, проходящей через единицу объема катализатора в единицу времени (W), нм^3/м^3 · ч или ч$^{-1}$. Следует иметь в виду, что второе обозначение весьма условно, так как объемные единицы относятся к различным фазам: нм^3 – к газу, м^3 – к твердому катализатору.

Из (51) и определения объемной скорости следует, что

$$W = 1 / \tau_к. \qquad (53)$$

3. *Удельная производительность* (интенсивность) катализатора – масса продукта, получаемая с единицы объема катализатора в единицу времени $g_к$, кг/м^3 · ч. Для газообразных систем:

$$g_к = V_{пр} \cdot \rho, \qquad (54)$$

где $V_{пр}$ – объем газообразного продукта, полученного с единицы объема катализатора в единицу времени, нм^3/м^3 · ч; ρ – плотность продукта, кг/м^3.

Интенсивность катализатора, от которой зависит эффективность работы контактного аппарата, связана с объемной скоростью реакционной смеси и содержанием в ней целевого продукта. При этом, для процессов необратимых, проводимых по открытой технологической схеме, учитывается содержание целевого продукта только на выходе из контактного аппарата. Для обратимых процессов, проводимых по циклической схеме, следует учитывать как содержание продукта на выходе из аппарата, так и на входе в него, т. е. часть неотделенного целевого продукта, в смеси, вводимой вновь в процесс.

Установим эту зависимость между интенсивностью катализатора, объемной скоростью реакционной смеси и содержанием целевого продукта в ней на примере реакции, протекающей по схеме:

$$A + B \leftrightarrow C.$$

Обозначим: W_1, W_2 – объемные скорости реакционной смеси на входе и выходе из контактного аппарата, соответственно;

ω_1, ω_2 – объемные доли целевого продукта (C) в смеси на входе и выходе из контактного аппарата, соответственно;

V_c – объем целевого продукта, образовавшийся за один проход реакционной смеси через контактный аппарат, нм^3/м^3 · ч (рис. 54).

За время прохода через аппарат объем целевого продукта C составит: на входе в аппарат $W_1\omega_1$, на выходе из аппарата $W_2\omega_2$. Отсюда объем продукта C, заново образовавшегося в контактном аппарате равен:

$$V_c = W_2\omega_2 - W_1\omega_1 \qquad (55)$$

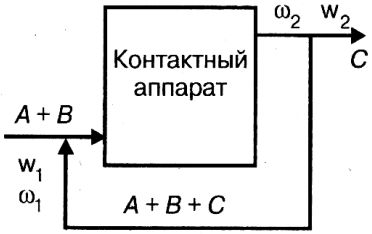


Рис. 54. Схема расчета интенсивности катализатора при обратимом процессе (замкнутая схема)

Однако в результате протекания реакции $A + B \leftrightarrow C$, происходит уменьшение объемной скорости, за счет сокращения объема ее на величину объема образовав-шегося за это время продукта C:

$$W_2 = W_1 - V_c. \qquad (56)$$

Подставив значение W_2 из (56) в (54), получим:
$V_c = (W_1 - V_c)\omega_2 - W_1\omega_1$ и решая это уравнение относительно V_c

$$V_c = \frac{W_1(\omega_2 - \omega_1)}{1+\omega_2}. \qquad (57)$$

Умножив объем полученного целевого продукта на его плотность, получаем выражение для удельной производительности катализатора:

$$g_к = \frac{\rho_c W_1(\omega_2 - \omega_1)}{1+\omega_2}. \qquad (58)$$

Очевидно, что для процессов, протекающих по открытой технологической схеме $\omega_1 = 0$ и $V_c = W_2\omega_2$. Тогда

$$V_c = \frac{\omega_2 W_1}{1+\omega_2} \qquad (59)$$

и производительность катализатора:

$$g_к = \frac{\rho_с W_1 \omega_2}{1+\omega_2} \quad (60)$$

Контрольные вопросы:

1. На чем основана классификация процессов химического производства?
2. Какие процессы называются непрерывными?
3. Какие процессы называются периодическими?
4. Какие процессы называются гидромеханическими?
5. Какие процессы называются массообменными?
6. Какие процессы называются тепловыми?
7. Что такое псевдоожижение, и каким образом обеспечивается состояние «кипящего» слоя?
8. Какие схемы выпарительных установок Вы знаете?
9. Что такое циклонирование и центрифугирование, в каких случаях их применяют?
10. Сущность процесса электроосаждения.
11. Что является движущей силой процесса фильтрования?
12. Что является движущей силой теплового процесса?
13. Что является движущей силой массообменного процесса?
14. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и раскройте их содержание.
15. Из чего состоит контактная масса?
16. Что такое трегер? Его отличие от активатора.
17. В каких каталитических процессах необходимо использовать катализаторы с высокой селективностью? Приведите пример.
18. Что такое контактные яды, и каким образом их удаляют из сырья?

5. ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1. Химическое производство как система

Любое химическое производство представляет собой последовательность трех основных стадий:

- подготовка сырья;
- собственно химическое производство;
- выделение целевых продуктов.

Эти три операции реализуются в виде единой сложной химико-технологической системы, состоящей из большого числа аппаратов и разнообразного оборудования (узлы системы) и связей или потоков между ними. При этом под *химико-технологической системой* (ХТС) понимается совокупность всех процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве [17].

Особенность химико-технологических процессов заключается в том, что они протекают с высокими скоростями, зачастую при высоких температурах и давлениях в многофазных системах. Это определяет сложность ХТС, большое число параметров, многочисленность связей между ними и взаимное влияние параметров друг на друга внутри ХТС. Химико-технологические системы соответствующие химическим предприятиям обладают следующими общими характеристическими признаками:

1) существование общей цели функционирования – выпуск продукции;

2) большие размеры – большое количество узлов и связей между ними;

3) большое число параметров, характеризующих работу ХТС;

4) сложность поведения ХТС, взаимосвязанность работы – изменение режима в одном аппарате может влиять на работу всего производства;

5) высокая степень автоматизации производств и управления предприятием;

6) необходимость создания потоков осведомительной и управленческой информации между элементами ХТС и управляющими устройствами.

Представление химического предприятия в виде системы предполагает подразделение его на взаимосвязанные подсистемы, между которыми существует соподчинение, характеризующиеся иерархической структурой, состоящей из 3–4 уровней или ступеней иерархии (рис. 55). В ХТС различают *элемент* – самостоятельную и условно неделимую единицу и *подсистему* – группу элементов, обладающих определенной целостностью и целенаправленностью. В химическом производстве элементом является аппарат, в котором протекает определенный типовой химико-технологический процесс, а подсистемой – группа аппаратов, технологическая установка или агрегат.

При системном подходе к химическому производству между элементами и подсистемой, а также между ними и окружающей средой обязательно существуют связи. Так между элементами и подсистемой существуют следующие типы связей: материальные, энергетические, тепловые, информационные, которые могут реализовываться в форме потоков, переносящих вещество, теплоту, энергию. В самом элементе при этом происходит преобразование этих потоков, изменение их природы.



Рис. 55. Структура химического производства:
1, 2, 3 – типовые химико-технологические процессы и САР;
I, II, III – технологические цеха, участки и АСУТП (технологическими процессами)

Эффективное функционирование современного химического производства во многом зависит от правильного решения многих задач как на стадии проектирования производства, так и его строительства и эксплуатации.

На стадии проектирования химического производства должны решаться следующие задачи:

1. Определение технологической топологии системы. *Технологической топологией ХТС* называется характер и порядок соединения отдельных аппаратов в технологические схемы. Это одна из главных задач, поскольку выбор аппаратов, определение характера связей между ними, установление оптимального порядка соединения аппаратов системы в технологическую линию во многом определяет эффективность работы ХТС как единого целого.

2. Определение значений входных переменных, которыми являются физические параметры входных потоков сырья, а также параметров различных физико-химических воздействий окружающей среды на процесс функционирования ХТС (температура, давление и др.).

3. Установление значений технологических параметров ХТС (степени превращения сырья, степени разделения химических компонентов, выход продукта, константы скоростей химических реакций, коэффициентов массо- и теплопередачи и т. д.).

4. Определение конструкционных параметров ХТС (геометрических характеристик технологического оборудования – объем химических реакторов, площадь сечения, высота и др.).

5. Выбор параметров технологического режима в аппаратах ХТС – совокупности основных факторов (температуры, давления, условий перемешивания и др.), которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта.

6. Выбор параметров технологических потоков, обеспечивающих работу системы в заданном режиме (массовые расходы, концентрации веществ в потоке, температура, давление и т. д.).

Кроме этих задач приходится также решать и ряд других, не менее важных. К таким задачам относятся разработка принципов автоматического управления, подбор

конструкционных материалов, разработка методов аналитического контроля сырья и целевых продуктов, соблюдение санитарно-гигиенических условий труда, экологическая безопасность. Также необходимо учитывать рациональное использование сырья, энергии, создавать энерготехнологические схемы.

Решение поставленных задач позволит создать эффективно функционирующую систему, обеспечивающую требуемые значения выходных переменных ХТС, которыми являются физические параметры материальных потоков на выходе из системы (массовый расход, концентрация, температура, давление, вязкость, плотность и др.), т. е. химическое производство. В ходе проектирования ХТС осуществляется масштабный переход от лабораторного эксперимента к химическому предприятию.

5.2. Моделирование химико-технологической системы

Проблема масштабного перехода от лабораторного эксперимента к промышленному производству при его проектировании решается методом моделирования.

Моделированием называется метод исследования объектов различной природы на их аналогах (моделях) с целью определения и уточнения характеристик вновь создаваемых объектов и процессов. Моделирование включает следующие стадии:

- создание модели;
- исследование модели;
- масштабный перенос результатов исследования модели на оригинал.

В химическом производстве оригинал представляет собой производственный химико-технологический процесс с большим количеством связей между многочисленными элементами. Эти связи реализуются на различных уровнях ХТС, поэтому модель для нее строится также как иерархическая структура путем последовательного описания каждого из уровней системы.

Существующие методы моделирования ХТП подразделяются на три группы.

1. *Эмпирическое моделирование*, при котором производство создается на основе лабораторных экспериментальных данных с последующей доработкой ХТП в укрупненных лабораторных, и затем в заводских условиях. При эмпирическом моделировании моделями являются, последовательно, лабораторная, пилотная установка, опытнок производство, полузаводское производство.

2. *Физическое моделирование*, основанное на использовании принципов подобия. Принцип подобия позволяет путем использования набора безразмерных критериев выделить из определенного класса явлений группу взаимно подобных явлений. Эти критерии связывают различные параметры процессов, протекающих как в лабораторных, так и в производственных условиях. Процессы (явления) считаются подобными, если равны их критерии, т. е. все характеризующие их величины (параметры) находятся в одинаковых взаимных отношениях. При этом становится возможным количественное перенесение результатов лабораторного эксперимента (модели) на производственный процесс (оригинал). Очевидно, что при экспериментальном и физическом методах моделирования модель и оригинал физически идентичны.

3. *Матаматическое моделирование* – наиболеее эффективный метод. При математическом моделировании вместо физических вещественных объектов используются математические величины и функциональные зависимости, а сама модель выражена в форме математических уравнений. Сущность математического моделирования заключена в математической интерпретации процесса переработки. Математическое моделирование позволяет исследовать объект (оригинал), не поддающийся или трудно поддающийся моделированию например, объекты микромира, процессы протекающие в экстремальных условиях и при многофакторном воздействии на них. При математическом моделировании ЭВМ играет роль математической модели, на которой, изменяя параметры математической модели, находят оптимальное

решение поставленной задачи. Матиматическое моделирование иначе называют вычислительным экспериментом.

Организация химико-технологического процесса.

Организация любого ХТП включает следующие стадии:

- разработку химической, принципиальной и технологической схем процесса;
- выбор оптимальных технологических параметров и установление технологического режима процесса;
- подбор типов и конструкции аппаратов;
- выбор конструкционных материалов для аппаратуры;
- установление контролируемых и регулируемых параметров на каждой стадии процесса.

Подготовка и организация ХТП начинается с выбора *химической схемы* процесса, т. е. схемы превращения сырья в целевой продукт, представленной в виде уравнений соответствующих химических реакций.

Очевидно, что один и тот же целевой продукт может быть получен из различного сырья или из одного сырья но различными методами. Поэтому химическую схему разрабатывают на основе анализа каждого из возможных направлений синтеза с учетом свойств сырья, возможных побочных реакций, наличия энергетичесикх ресурсов и др. Решающим критерием при выборе химической схемы является экономичность производства по тому или иному методу.

Например, фосфорная кислота может быть получена кислотным разложением фосфатного сырья серной или азотной кислотами или электротермическим методом через оксид фосфора. В данном случае наиболее экономичным является метод сернокислотного разложения фторапатита, т. е. химическая схема:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + HF.$$

На основании выбранной химической схемы составляется принципиальная схема ХТП.

Принципиальная или структурная схема выражает связь между основными химическими, физическими и механическими операциями ХТП, представленными в условном изображении [7]. Так,

процесс сернокислотного разложения фторапатита может быть представлен следующей структурной схемой показанной на рис. 56:

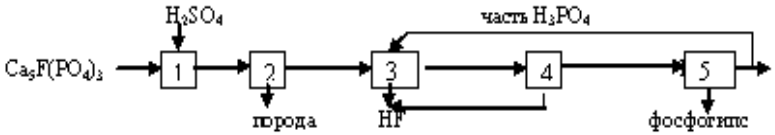


Рис. 56. Структурная схема получения фосфорной кислоты:
1 – измельчение фторапатита; 2 – обогащение фторапатита;
3 и 4 – сернокислотное разложение фторапатита;
5 – выделение фосфорной кислоты

Технологической схемой называется совокупность всех стадий ХТП, материально выраженных в аппаратах, машинах и коммуникациях. Она представляет собой последовательное изображение или описание процессов и аппаратов, составляющих ХТС. В отличие от структурной схемы, на основе которой она разрабатывается, в технологической схеме аппараты изображают в виде рисунков, упрощенно представляющих их внешний вид. При этом, параллельно работающие аппараты одного назначения и одной конструкции изображают в виде одного аппарата.

В зависимости от назначения технологические схемы выполняются различной степени детальности.

Технологические и принципиальные схемы могут реализовываться в производстве в двух вариантах: как схемы с открытой цепью и циклические схемы. Схемы с открытой цепью представляют ряд аппаратов, через которые все реагирующие вещества проходят лишь один раз. Они используются в производствах, в основе которых лежат реакции, идущие с высоким выходом продукта, в которых по условиям равновесия может быть достигнута высокая степень превращения сырья без выделения целевого продукта из реакционной смеси. Например, получение азотной кислоты под атмосферным давлением (рис. 57, *а*).

Циклические или циркуляционные схемы предусматривают многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих веществ или одной из фаз после отделения от реакционной смеси целевого продукта до достижения заданной степе-

ни превращения сырья (рис. 57, *б*). Например, в синтезе аммиака выход NH_3 не превышает 20–30 %, поэтому азотоводородная смесь после отделения от него в сепараторе газообразного аммиака обратно направляется в колонну синтеза и так процесс повторяется несколь раз.

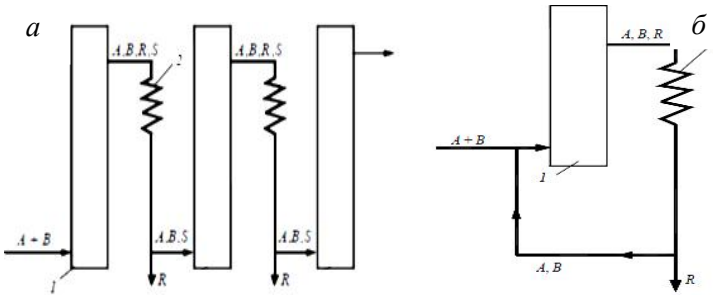


Рис. 57. Схемы с открытой цепью (*а*) и закрытой цепью (*б*):
A и B исходные реагенты; R – готовый продукт; S – побочный продукт 1 – реактор; 2 – конденсатор

Контрольные вопросы:

1. Основные стадии проектирования химического производства.
2. Что такое химико-технологическая система?
3. Характеристические признаки ХТС.
4. В чем отличие элемента ХТС от подсистемы?
5. Какие типы связей в химическом производстве Вы знаете?
6. Основные задачи проектирования химического производства.
7. Что такое моделирование в химической технологии?
8. Какие методы моделирования ХТС Вы знаете?
9. Что такое эмпирическое моделирование?
10. Что такое физическое моделирование?
11. Что такое математическое моделирование?
12. Основные стадии организации химического производства
13. Что такое технологическая схема химического производства?
14. Виды технологических схем

6. ЭКОНОМИКА ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

6.1. Структура экономики химического производства

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Например, удельный вес рабочих от общего числа занятых составляет в химической промышленности в целом и на основ-

ных операциях в %, соответственно: на автоматизированных агрегатах 4,4 и 11,6; при механическом труде 43,3 и 67,4; при ручном труде 52,3 и 21.

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

Капитальными затратами называется сумма всех затрат, произведенных при строительстве данного цеха или предприятия химической промышленности. Они включают затраты на приобретение аппаратов, машин и оборудования (активная часть) и на строительство и монтажные работы (пассивная часть). Эффективность отдачи капитальных затрат зависит от доли первой активной части их и оценивается таким критерием как «удельные капитальные затраты», то есть затраты на единицу выпускаемой продукции:

$$P = K_з / m, \tag{60}$$

где $K_з$ – капитальные затраты в тенге;

m – мощность установки (цеха, предприятия) т/г, следовательно, удельные капитальные затраты выражаются в тг./т/год.

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

$$P = a \cdot m^{-0,4}, \tag{61}$$

где a – коэффициент, зависящий от типа данного производства.

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

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{a \cdot m_1^{-0,4}}{a \cdot m_2^{-0,4}} = \left[\frac{1}{2}\right]^{-0,4} = 0,76,$$

значит удельные капитальные затраты снизятся на 24 %.

Для производства серной кислоты контактным способом определяемый экспериментально коэффициент $a = 8{,}2 \cdot 10^3$. Тогда уравнение (61) принимает вид

$$P = 8{,}2 \cdot 10^3 \, m^{-0{,}4}. \qquad (62)$$

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

Важнейшим экономическим показателем рентабельности производства является себестоимость производимой продукции. *Себестоимостью продукции* называется сумма всех затрат предприятия в денежном выражении, связанных с изготовлением и реализацией единицы массы (объема) производимой им продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, представляют фабрично-заводскую себестоимость и включают затраты на средства производства, оплату труда и услуг других предприятий, на управление и обслуживание производства. Структура себестоимости продукции химической и нефтехимической отраслей промышленности представлена в табл. 8.

Таблица 8

Структура себестоимости химической продукции

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

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

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

$$S = a \cdot m^b \qquad (63)$$

где S – себестоимость продукции, тг./т

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

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

Из уравнения (63) следует, что при увеличении мощности агрегата вдвое себестоимость продукции составит $b = -0{,}2$:

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

и, следовательно, снижается на 13 %.

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

Производительностью труда называется количество продукции, вырабатываемой предприятием в единицу времени на одного рабочего. Она зависит, главным образом, от технологического оснащения производства и мощности установок, поэтому повышение производительности труда связано с внедрением достижений научно-технического прогресса, совершенствованием организации производства, повышением профессионального уровня работников. Для измерения производительности труда используется критерий нормативной трудоемкости, под которой понимают затраты труда промышленно-

производственного персонала на производство единицы продукции. При этом различают:

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

6.2. Материальный и тепловой баланс химического процесса

Организация нового химического производства или оценка эффективности действующего, предполагает составление технико-экономического доклада, в котором устанавливается оптимальная мощность производства и другие показатели, характеризующие его деятельность. В основу любого технохимического расчета положены два основных закона: закон сохранения массы вещества и закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный, на втором – всякий энергетический, в том числе и тепловой, балансы.

Эти балансы составляются с использованием материально-потоковых графов, отражающих перемещение и трансформацию всех материальных участников технологического процесса. В ходе химического производства происходит непрерывное перемещение и изменение природы принимающих в нем участие веществ (компонентов процесса). Поэтому любое химическое производство можно рассматривать как совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства.

Материальным потоком называется графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в химико-технологическом процессе. Материальный поток выражается в виде *материально-потокового графа* (МПГ) процесса, т. е. графической схемы, в которой отражены природа вещества, направление его перемещения, изменение агрегатного состояния и химического состава. В МПГ различают «узлы», т. е. аппараты и маши-

ны, и «ребра» – перемещающиеся в процессе вещества. На рис. 58 представлен фрагмент подобного материально-потокового графа, где *A*, *B*, *C* и *B* – компоненты сырья, участвующие в превращениях в ходе химико-технологического процесса.

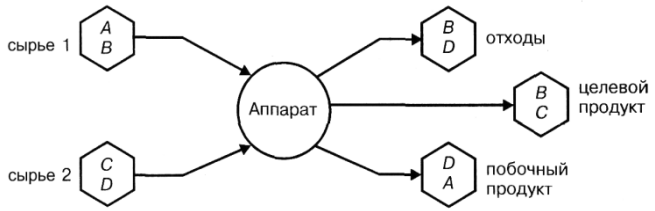
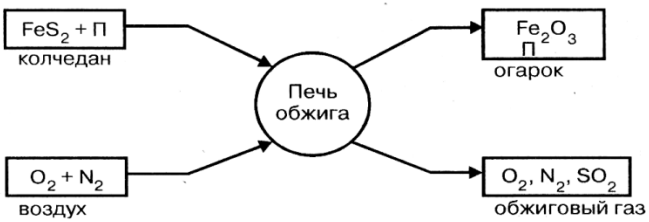


Рис. 58. Материально-потоковый граф

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



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

Материальные потоки могут быть трех видов:

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

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

Материальный баланс представляет вещественное выражение закона сохранения массы применительно к химико-технологическому процессу: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход) равна массе веществ, полученных в этой операции (расход), что записывается в виде уравнения баланса $\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}$.

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

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6. \qquad (64)$$

Материальный баланс составляется на единицу массы целевого продукта или на отдельный аппарат (реактор) и выражается в массовых единицах (кг, т) или массовых долях (μ). Для периодических процессов материальный баланс составляется на одну операцию, для непрерывных процессов – на единицу времени. Результаты расчета материального баланса оформляются в таблицу. Например, для процесса, представленного в виде МПГ на рис. 58, таблица материального баланса имеет вид табл. 9.

Таблица 9

Материальный баланс

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

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

Закон сохранения энергии формулируется так: в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; энергия не может ни исчезнуть бесследно, ни возникнуть из ничего; она может только перейти в строго эквивалентное количество другого вида энергии. Так как теплота представляет собой один из видов энергии, то в случае, если она в данном аппарате не превращается в другой вид энергии, этот закон может быть сформулирован следующим образом: приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле. При этом должно быть учтено теплосодержание каждого компонента, как входящего, так и выходящего из процесса или аппарата, а также теплообмен с окружающей средой.

Изменение, которое претерпевает в процессе производства вещество, может быть или физическим, в результате которого вещество меняет только свои физические свойства или же химическим, в результате которого вещество претерпевает изменения химического состава. [25, с. 4].

Частным и наиболее распространенным в химическом производстве видом энергетического баланса является тепловой баланс: приход тепла в данной технологической операции равен расходу тепла в ней, что записывается в форме уравнения теплового баланса:

$$\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}. \qquad (65)$$

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

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \Delta H^1 + Q_1^1 + Q_2^1 + Q_3^1 + Q_4^1 \qquad (66)$$

где индекс (1) относится к статьям расхода.

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

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} + \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}, \qquad (67)$$

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

Теплосодержание веществ рассчитывают по формуле

$$Q_2 = m \cdot c \cdot t, \qquad (68)$$

где m – масса вещества;

c – его теплоемкость;

t – температура.

Теплоту фазовых переходов рассчитывают по формуле:

$$Q_1 = m \cdot q, \qquad (69)$$

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

m – масса вещества.

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

$$Q_3 = m \cdot C \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{к}}) \qquad (70)$$

где m – масса теплоносителя;

C – теплоемкость теплоносителя;

$t_{\text{н}}$ и $t_{\text{к}}$ – начальная и конечная температура теплоносителя, и по формуле теплопередачи через стенку:

$$Q_3 = K_{\text{т}} \cdot F \cdot (t_{\text{т}} - t_{\text{пр}}) \cdot \tau \qquad (71)$$

где $K_{\text{т}}$ – коэффициент теплопередачи;

F – поверхность теплообмена;

$t_{\text{т}}$ – температура теплоносителя, обогревающего аппарат;

$t_{\text{пр}}$ – температура подогреваемого продукта;

τ – время.

Тепловой баланс составляется по результатам материального баланса на единицу производимого продукта или на цикл ра-

боты аппарата. Данные теплового баланса используются для определения расхода теплоносителя и хладоагента, расчета поверхности греющих и охлаждающих элементов и подбора оптимального теплового режима процесса.

6.3. Технико-экономические показатели химического производства

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

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

Технико-экономический уровень химического производства определяется совокупностью *технико-экономических показателей* (ТЭП). К ним относятся расходные коэффициенты по сырью и энергии, выход готового продукта и степень превращения сырья, селективность процесса, производительность, интенсивность работы аппарата, качество продукции, производительность труда, себестоимость продукции [17].

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

ТЭП отражают возможности предприятия выпускать продукцию заданной номенклатуры и качества, удовлетворяющей

требованиям заказчика (ГОСТ, ОСТ, ТУ), и в заданном количестве. Они являются критериями, позволяющими установить экономическую целесообразность организации данного производства и его рентабельность, а также сравнивать по эффективности различные производства одного профиля. ТЭП используются для текущей оценки состояния производства, его планирования и обновления технической базы предприятия.

Расходным коэффициентом (РК) называется количество сырья или энергии каждого вида, затрачиваемое на производство единицы массы или объема готовой продукции. По сырью РК выражается в т/т, $нм^3$/т, $нм^3$/$нм^3$; по энергии, соответственно, в кВт · ч/т, кВт · ч/$нм^3$.

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

$$\eta_в = m_B / m_A. \qquad (72)$$

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

$$\eta_\Sigma = \eta_A \cdot \eta_B \cdot \eta_n. \qquad (73)$$

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

$$\eta_в = m_{B(пр)} / m_{B(теор)}. \qquad (74)$$

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

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

$$X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}, \qquad (75)$$

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

Выход продукта и степень превращения сырья выражаются в долях единицы или процентах.

Селективностью называется отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за время *τ*. Селективность характеризует преобладание одного из направлений процесса, если превращение сырья приводит к образованию нескольких конечных продуктов [17]. Так, если процесс протекает по схеме:



где *B* – целевой продукт, то селективность по продукту *B* равна:

$$\sigma_B = \frac{m_B}{m_B + m_D} \quad \text{или} \quad \sigma_B = \frac{m_B}{m_{a_0} + m_{a_\tau}} \qquad (76)$$

Выход продукта, степень превращения сырья и селективность характеризуют глубину протекания химико-технологического процесса, его полноту и направленность в сторону образования целевого продукта.

Производительностью называется количество произведенного целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени:

$$П = m / \tau, \qquad (77)$$

где *m* – количество продукта, произведенного за время τ.

Производительность может быть отнесена к отдельному аппарату, технологической линии, цеху, предприятию в целом.

Максимально возможная в данных условиях производства производительность называется *мощностью*. Производительность и мощность выражаются в кг/ч, т/ч, нм^3/сут, т/год в зависимости от масштабов производства. В ряде производств количество выработанного продукта измеряется его объемом V, тогда $П = V/\tau$ (м^3/ч).

Повышение производительности работы аппарата может быть достигнуто увеличением его размеров или интенсивности работы. Обычно комбинируются оба приема увеличения производительности. Увеличение объема аппарата, как правило, приводит к экономии металла. В связи с этим уменьшаются расходы на строительство зданий, сооружений и вспомогательного оборудования. В конечном счете, уменьшаются расходы на капитальное строительство и на ремонт существующих заводов. Повышение размеров и производительности работы аппаратов также снижают эксплуатационные расходы. Прежде всего, уменьшаются потери тепла в окружающую среду, обычно повышается интенсивность работы аппарата, и снижаются расходные коэффициенты по сырью, а главное повышается производительность труда работников производства.

Интенсивностью аппарата (машины, реактора) называется его производительность, отнесенная к единице величины, характеризующей размеры рабочей части аппарата – его реакционного объема V или площади сечения S:

$$И = П / V \qquad \text{или} \qquad И = П / S. \tag{78}$$

Интенсивность – это критерий эффективности работы аппарата. Она позволяет сравнивать по эффективности аппараты различной мощности. Выражается интенсивность в кг/м^3 и кг/м^2.

Интенсификация в химической технологии достигается двумя путями:

1. улучшением конструкций машин или аппаратов;
2. совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида.

Интенсивность работы аппарата пропорциональна скорости процесса, поэтому, изучая кинетику технологических процессов, стремятся создать такую конструкцию аппарата и технологиче-

ский режим в нем, которые обеспечили бы максимальную скорость процесса.

При разработке улучшенных или принципиально новых конструкций аппаратов интенсивность химического процесса повышается, главным образом, усилением перемешивания реагирующих компонентов и увеличением поверхности соприкосновения взаимодействующих веществ, находящихся в разных фазах. Улучшение конструкций аппаратов часто связано с механизацией и автоматизацией их обслуживания. Основными технологическими путями интенсификации работы аппаратов являются повышение температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, а также применение катализаторов и перемешивание реагирующих масс. Однако для ускорения некоторых процессов необходимо, наоборот, понижение температуры, применение вакуума и снижение концентраций веществ. Исходя из этого, в химической технике применяют самые различные параметры технологического режима: температуры от близких к абсолютному нулю до нескольких тысяч градусов, давление в производственных аппаратах бывают от почти абсолютного вакуума до 2000 ат. Нередко применяются электрические напряжения свыше 10 000 в.

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

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные технико-экономические показатели (ТЭП) химического производства и дайте им определение.

2. Чем отличается интенсивность аппарата от его производительности?

3. Дайте определение понятиям: основные и оборотные фонды предприятия, себестоимость продукции, производительность труда.

4. Как влияет увеличение единичной мощности аппаратов химического производства на капитальные затраты и себестоимость продукции?

5. Что такое материальный баланс химического производства? Расшифруйте его структуру на примере одного из производств.

6. Что такое материальный поток и материально-потоковый граф? Какие виды материальных потоков существуют в химическом производстве?

7. Что определяется на основе теплового баланса аппаратуры?

8. В чем значение энергосберегающих технологий для химического производства?

7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

7.1. Производственная деятельность человека и ресурсы планеты

Долгое время масштабы деятельности человека были ничтожными по сравнению с природными процессами. Человечество было малочисленно (8 тысяч лет назад на Земле обитало 5–10 млн. человек, меньше чем сегодня в таких мегаполисах как Токио, Мехико, Москва) и его технические возможности были крайне ограничены. Люди были органической частью самой природы, ее детьми, жили по ее законам и подчинялись ее правилам. По прогнозам к 2030 г. ожидается, что 84 % населения планеты будет жить в развивающихся странах, в которых рост населения опережает данный показатель в развитых странах.

Научно-техническая революция XX в. стремительно увеличила воздействие человека на природу. Масштабы антропогенной деятельности приблизились к масштабам природных процессов.

Если до начала XX в. деятельность человека на планете носила локальный характер, то уже во второй ее половине она достигла глобальных размеров. Биосфера начала разрушаться. Одним из первых, кто серьезно задумался о происходящих на Земле биологических и геохимических процессах и их взаимосвязи был выдающийся советский ученый В. И. Вернадский. Он писал: «Лик планеты – биосфера – химически резко меняется человеком сознательно и главным образом бессознательно. Меняется человеком физически и химически воздушная оболочка суши, все ее природные воды. В результате роста человеческой культуры в XX в. все более резко стали меняться (химически и биологически) прибрежные моря и части океана. Человек должен теперь принимать все большие и большие меры к тому, чтобы сохранять для будущих поколений никому не принадлежащие морские богатства». Его слова, сказанные более полувека назад, и сегодня звучат актуально [8].

Иллюзия беспредельного могущества человека и неисчерпаемости природы возникла в значительной степени благодаря

огромной пластичности биосферы, ее способности претерпевать глубокие изменения своей структуры при сохранении направления протекания основных природных процессов. Эта пластичность дает серьезные козыри в руки человека, т. к. позволяет ему в широком масштабе преобразовывать биосферу и использовать некоторые ее элементы для своих потребностей. Человек и человеческое общество являются составной частью биосферы, и всецело зависит от ее ресурсов.

Выбросы промышленных предприятий, энергетических систем и транспорта в атмосферу, водоемы и недра на современном этапе развития достигли таких размеров, что в ряде районов земного шара, особенно в крупных промышленных центрах, уровни загрязнений существенно превышают допустимые санитарные нормы. Множество разработанных во второй половине XX в. технологических процессов и появление новых видов продукции, особенно в химической промышленности, привели не только к увеличению количества загрязнений, но и к существенному увеличению числа токсичных примесей, поступающих в окружающую среду. Все возрастающее разрушительное воздействие антропогенных факторов на окружающую среду привело ее на грань кризиса, поэтому проблема защиты и охрана биосферы представляет собой одну из важнейших задач современности [23].

В этой связи в 1992 г. в Рио-де-Жанейро (Бразилия) состоялась Конференция ООН по окружающей среде, на которой были проанализированы негативные глобальные изменения в окружающей среде, намечены тенденции развития человеческой цивилизации. Главами всех государств была одобрена Декларация, в основу которой были положены ряд принципов. Основной вывод, который вытекает из этих принципов следующий: «устойчивое развитие страны невозможно без широкого внедрения ресурсосберегающих технологий и реализации концепции инновационного производства» [18].

Следует иметь в виду, что человек живет и развивается в условиях непрерывного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. В системе «человек – окружающая среда» человек представляет не только объект, но и ее субъект, так как обладает возможностью целенаправленного

изменения окружающей среды и приспособления ее к своим потребностям. Следствием этого является существование в такой системе разнообразных одно- и двусторонних связей, характер которых исторически меняется с развитием общества (рис. 59).



Рис. 59. Человек в структуре окружающей среды

Связи первого типа (I) характерны для всей истории человечества, возникая с момента появления на Земле человека как биологического вида.

Связи второго типа (II) обусловлены появлением техногенной физической среды. Они приобрели особое значение в нашу эпоху вследствие ускоренного развития производства, широкого использования природных богатств в качестве сырья, увеличения объема производства синтетических материалов, возникновения новых процессов в технологии и энергетике.

Связи третьего типа (III) характерны для второй половины XX века. Их возникновение связано с все возрастающим влиянием антропогенной деятельности на природу, что в конечном итоге приводит к трансформации Земли как планеты, и уже носит космический характер. К подобным факторам можно отнести создание искусственных водоемов большой площади, истребление лесных массивов, радиоактивное заражение планеты [8].

Таким образом, на разных исторических этапах развития общества человек приспособил среду обитания к себе так, что производственная деятельность привела к ее изменению. Из шести энергетических факторов, определяющих динамическое равновесие в природе Земли, – энергия солнца, сила гравитации, тектонические силы, химическая энергия, биологическая энергия, энергия планетной индустрии, все большее значение

приобретает последний фактор, определяя в значительной мере состояние этого равновесия. При этом действие этого техногенного фактора возрастает в два раза каждые 15 лет.

Производственная деятельность человека и ресурсы планеты

Условием существования и развития человечества является материальное производство, т. е. общественно-практическое отношение человека к природе. Разнообразие и гигантские масштабы промышленного производства приводят к весьма существенному воздействию его на окружающую среду и вызывают изменение атмосферы и климата, состояния гидросферы, литосферы и биосферы.

Атмосфера – естественная внешняя газообразная оболочка Земли, которая обеспечивает физиологические процессы дыхания, регулирует интенсивность солнечной радиации, служит источником атмосферной влаги и средой, поглощающей газообразные продукты жизнедеятельности живых организмов. Поэтому состав, температура, характер перемещения воздушных масс в атмосфере являются необходимыми условиями существования на Земле живой материи. Воздействие промышленного производства на атмосферу приводит к изменению ее состояния: загрязнению вредными веществами, шумами и электромагнитными излучениями, снижению количества кислорода, разрушению озонового слоя.

Гидросфера – водная оболочка Земли, включающая океаны, моря, континентальные водоемы и ледяные покровы материков. Гидросфера обуславливает существование биологической жизни на планете, т. к. вода – необходимый компонент всех биологических процессов. Естественные водоемы, входящие в состав гидросферы, служат источниками промышленного и бытового снабжения водой, источниками энергии, путями сообщения. Свыше 95 % всех вод гидросферы приходится на долю Мирового океана, играющего важную роль в поддержании жизни на Земле путем синтеза белковых веществ и жиров в массе фитопланктона, насыщения атмосферы кислородом, регуляции обмена веществ и поддержания динамического равновесия в природе. Промышленное производство приводит к загрязнению,

засорению и истощению (континентальные водоемы) гидросферы, в т. ч. и вод Мирового океана.

Литосфера – твердая оболочка Земли, источник минерального сырья и ископаемого топлива, а также почвенного слоя, обуславливающего плодородие планеты за счет аккумуляции энергии и минерализации остатков органических веществ. В литосфере формируется сток речных вод и химический состав суши. Хозяйственная и производственная деятельность человека приводит к истощению запасов природных ископаемых, загрязнению поверхности земли отходами производства, сокращению площади пахотной земли.

Важнейшим результатом функционирования системы «человек – окружающая среда» является потребление человеком ресурсов планеты. Все ресурсы планеты подразделяются на природные и социальные [24].

Социальные ресурсы – это население, условия воспроизводства человеческого контингента, научный потенциал общества и т. п.

Природные ресурсы делятся на *неисчерпаемые* и *исчерпаемые*. Неисчерпаемыми ресурсами называют те физические тела, процессы и явления, количество и качество которых практически не изменяются за время существования человечества. К ним относятся солнечная энергия, планетарные запасы воды, энергия ветра, атмосферный воздух, энергия приливов, тепло земных недр.

К исчерпаемым ресурсам относят физические тела, процессы и явления, количество и качество которых существенно изменяются в процессе деятельности человека. Классификация природных ресурсов представлена на рис. 60 [8].

Исчерпаемые природные ресурсы подразделяются на *возобновляемые*, т. е. воспроизводящиеся в результате природных процессов и целенаправленной деятельности человека (почва, флора, фауна), и *невозобновляемые*, пополнение которых практически невозможно за человеческую историю (минеральные и органические ископаемые).

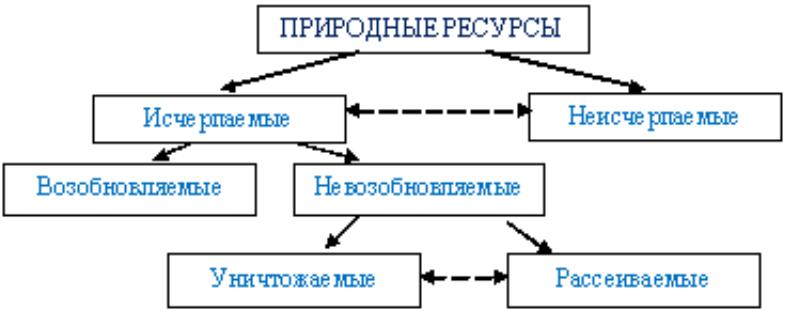


Рис. 60. Классификация природных ресурсов

В процессе производственной деятельности невозобновляемые ресурсы полностью уничтожаются (например, ископаемое топливо) или рассеиваются (например, металлы).

Отнесение ресурсов к той или иной группе зависит от их масштабов. Если пресная вода в масштабе планеты является ресурсом неисчерпаемым, то для отдельных регионов запасы ее могут исчерпываться. Кроме того, в процессе потребления отдельные виды ресурсов могут переходить один в другой.

Влияние промышленного производства на истощение природных ресурсов планеты и его последствия можно проследить на следующих примерах.

1) Добыча полезных ископаемых (руд, строительных материалов, топлива) на Земле составляет в настоящее время $120 \cdot 10^9$ т/год. Это приводит к быстрому истощению невозобновляемых ресурсов, потерям пахотной земли, образованию пустот и оползней, нарушению гидрологии, рассеиванию концентрированных залежей металлов, загрязнению и изменению состава литосферы и атмосферы.

2) Сжигание химического топлива и обжиг сернистых руд вызывают попадание в атмосферу более 100 тысяч различных химических соединений, превышая в 10–100 раз их естественное поступление за счет вулканической деятельности и процессов выветривания. Так, только за счет сжигания химического топлива, масса которого достигает $9 \cdot 10^9$ т/год в расчете на условное топливо, в атмосферу планеты ежегодно выбрасывает-

ся свыше $20 \cdot 10^6$ тонн оксида углерода (IV), следствием чего становится загрязнение атмосферы, парниковый эффект и разрушение озонового слоя.

3) Потребление пресной воды. Мировые запасы воды составляют 1 385 984 600 куб. км, однако, из них только 0,027 % падает на пресные континентальные водоемы. В то же время, промышленное производство потребляет до 13 % всего стока рек и в 2000 г. потребление пресной воды составило 37 600 куб. км в год, т. е. объем, равный ресурсам мирового речного стока. Это приводит к исчерпанию доступных запасов пресной воды на планете. Одновременно с потреблением воды увеличивается сброс в водоемы промышленных стоков, достигающих $6 \cdot 10^{11}$ $м^3$/год, что приводит к интенсивному загрязнению гидросферы.

4) Земледелие. Нерациональная организация крупного земледелия приводит к уничтожению природного растительного покрова и изменению биологического круговорота веществ и ландшафта, обогащению почвы солями за счет вносимых минеральных удобрений, загрязнению водоемов стоками животноводческих предприятий. Следствием становится эрозия почвы, образование пустынь, изменение климата отдельных регионов. За всю историю человеческой цивилизации была запущена и вышла из употребления пашня, равная по площади сейчас эксплуатируемой, т. е. около $1{,}5 \cdot 10^9$ га.

Важнейшим следствием промышленного производства стало его влияние на природный энергетический баланс и на состояние окружающей среды. Потребление энергии человеком зависит от исторической ступени развития общества и непрерывно возрастает. В настоящее время человечество потребляет в год $22{,}1 \cdot 10^{19}$ Дж энергии, что эквивалентно $7{,}5–9{,}0 \cdot 10^9$ тонн условного топлива. Из них до 70 % возвращается в окружающую среду в виде тепловых потерь, создавая излучение $9{,}5 \cdot 10^{-7}$ Дж/$см^2$·сек, что, особенно в промышленных районах, сопоставимо с такими природными процессами как приливы ($7{,}5 \cdot 10^{-6}$ Дж/$см^2$·сек) и излучение солнца ($13{,}5 \cdot 10^{-2}$ Дж/$см^2$·сек).

Таким образом, «тепловой вклад» человеческой деятельности составляет в настоящее время 0,006 % солнечной радиации и, предположительно, должен возрасти в ближайшие 40 лет до

1 %. Следствием этого станет повышение средней температуры планеты на 1°, что может вызвать глобальную катастрофу. Учитывая, что прирост энергопроизводства составляет 3 % в год, можно ожидать, что безопасный предел поступления энергии, равный 0,1 %, может быть достигнут через 75 лет.

К последствиям все возрастающего потребления и нерационального использования энергии относится исчерпание невозобновляемых ресурсов, загрязнение и снижение прозрачности атмосферы, повышение температуры приземного слоя атмосферы, загрязнение гидросферы, создание обширных водохранилищ, приводящее к увеличению альбедо Земли.

В этой связи в области охраны окружающей среды стоят задачи по совершенствованию технологических процессов с целью сокращения выбросов вредных веществ в окружающую среду и улучшению очистки отходящих газов от вредных примесей, увеличению выпуска высокоэффективных газопылеулавливающих аппаратов, водоочистного оборудования, а также приборов и автоматических станций контроля за состоянием окружающей природной среды, проведению работ по созданию и развитию системы кадастров природных ресурсов и др.

Коренное решение проблемы защиты окружающей среды от выбросов промышленных предприятий состоит в создании замкнутых технологических циклов (так называемые безотходные системы), однако их разработка и внедрение требуют новых технологических и конструктивных решений, а также больших капиталовложений.

Проблема охраны окружающей среды носит глобальный характер и поэтому должна решаться не только применительно к конкретному предприятию или производственному циклу, но и в масштабах отдельных городов и промышленных центров, регионов, всей территории страны, групп стран, отдельных континентов и всего земного шара. В этой связи в каждом государстве существует правовая охрана природы, которая представлена совокупностью государственных мероприятий, направленных на сохранение и улучшение благоприятных природных условий для жизни человека, предупреждение вредного влияния общества на окружающую среду.

Правовые нормы представляют собой законы и подзаконные акты (постановления, приказы, инструкции и т. п.). Разновидностью правовых норм в области охраны окружающей среды служат различные технические нормы и стандарты.

Основными задачами стандартизации в области охраны природы являются:

- обеспечение сохранности природных комплексов;
- содействие восстановлению и рациональному использованию природных ресурсов;
- содействие равновесию между развитием производства и устойчивостью окружающей природной среды;
- совершенствование управления качеством окружающей природной среды в интересах человечества.

Объектами стандартизации в химической технологии являются:

- предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в природных средах;
- методы расчета предельно допустимых выбросов и сбросов загрязняющих веществ;
- нормы, правила и методы рационального использования природных ресурсов;
- правила ведения работ и использования природных ресурсов, предотвращающие вредные влияния на окружающую среду;
- требования к устройствам, аппаратам и сооружениям по контролю и защите окружающей среды от загрязнений и др.

Таким образом, проблема охраны окружающей среды – комплексная проблема. Планируя дальнейшее развитие индустриального производства, необходимо оценивать эффективность его развития не только с позиций интересов данного предприятия или отрасли, но и с позиций интересов всего общества, в т. ч. населения каждого региона. Комплексный характер проблемы охраны окружающей среды определяется сложностью системы, состоящей из природы, общества и производства. Оптимальное развитие этой системы невозможно без комплексного учета социальных, экологических, технических, экономических, правовых и международных аспектов проблемы.

7.2 Классификация основных видов техногенных загрязнений

Загрязнение биосферы – комплекс разнообразных воздействий человека на биосферу, в результате которых в ней увеличивается уровень содержания вредных веществ, появляются новые химические соединения, чужеродные частицы и предметы, повышается температура, радиоактивность, шум и т. п.

Источники загрязнения химического производства в зависимости от ситуации возникновения делят на *эксплуатационные* и *аварийные*. Эксплуатационные источники загрязнения включают три большие группы [24].

Первая группа объединяет источники загрязнений, возникающие в результате несовершенства технологии. Например, в нефтеперерабатывающей отрасли первая группа загрязнений связана, прежде всего, с процессами каталитического крекинга (выжигание кокса), производством элементарной серы (сжигание остаточного H_2S) и др. Основными источниками загрязнения воды технологическими отходами являются: электрообессоливание нефти, процессы щелочной сернокислотной очистки нефтепродуктов (сернисто-щелочные стоки), перегонка с водяным паром (стоки с содержанием нефтепродуктов), процессы алкилирования (кислые стоки), селективная очистка меди и др.

Вторую группу загрязнений составляют оборудование основных технологических цехов и вспомогательных производств. Загрязняющее действие оборудования не зависит от технологии, а связано с недостатками конструкции и спецификой функционирования оборудования. В этой группе относятся: печи технологических установок, барометрические конденсаторы, резервуары хранения нефти, градирни, пруды-отстойники, шламонакопители, насосы и компрессоры и т. д. Эта группа является самой многочисленной как по количеству точек-источников, так и по объему выделяемых загрязнений.

Третья группа источников загрязнения – результат низкой культуры эксплуатации оборудования. Такого рода загрязнения появляются как в аварийных ситуациях, так и в условиях нормальной эксплуатации при низкой ответственности и

квалификации кадров или недостатках организационного характера. Причинами могут быть, например, утечка нефти и нефтепродуктов при отборе проб, переливы при заполнении резервуаров или цистерн, разгерметизация аппаратуры или арматуры из-за ее неисправности, спуск реагентов и нефтепродуктов в канализацию при аварийных ситуациях или при подготовке аппаратуры к ремонту. Таким образом, вредные выбросы химического производства можно разделить на три группы:

1) технологические отходы, источниками которых служат процессы-загрязнители;

2) потери продуктов в результате несовершенства оборудования и низкой культуры его эксплуатации;

3) дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в печах технологических установок, при сжигании газов на факеле и др.

Классификация промышленных загрязнений биосферы показана на рис. 61.



Рис. 61. Классификация промышленных загрязнений биосферы

Как видно из приведенной классификации, все промышленные загрязнения подразделяются на две основные

группы: *материальные* (вещества), включающие механические, химические и биологические загрязнения, и *энергетические* (физические) загрязнения.

К *механическим* загрязнениям относятся аэрозоли, твердые частицы в воде и почве. *Химические* загрязнения – разнообразные газовые, жидкие и твердые химические соединения, вступающие во взаимодействие с биосферой. *Биологические* загрязнения – микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности.

К *энергетическим* загрязнениям относятся все виды энергии – тепловой, механической (вибрации, шум, ультразвук), световой (видимое, инфракрасное, ультрафиолетовое излучение), электромагнитные поля, ионизирующие излучения (альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское и нейтронное) – как отходы разнообразных производств. Некоторые виды загрязнений, например, радиоактивные отходы и выбросы, образующиеся при взрывах ядерных зарядов и авариях на АЭС и предприятиях, являются одновременно материальными и энергетическими.

На рис. 62 показаны относительные расстояния в распространении отходов производства в окружающей среде.

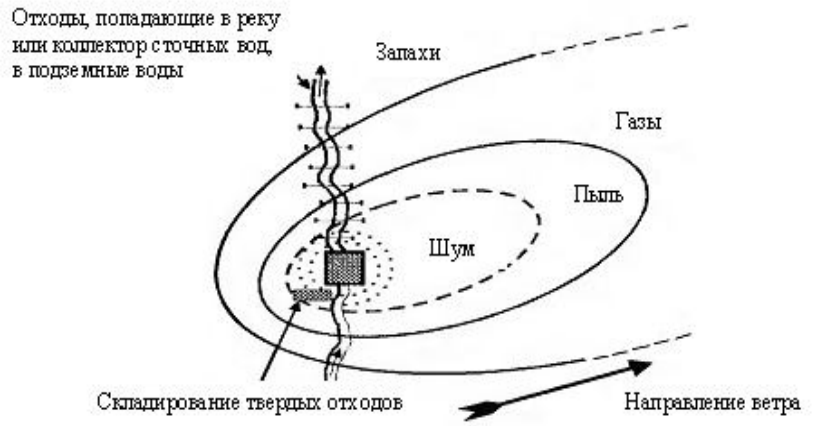


Рис. 62. Относительные расстояния в распространении отходов производства

Техногенные загрязнения атмосферы.

Каждый год в атмосферу Земли выбрасывается около $3 \cdot 10^{12}$ кг твердых, жидких и газообразных загрязняющих веществ (без учета CO_2). Основное загрязнение атмосферы создают шесть отраслей промышленности и автотранспорт. Их относительное участие в загрязнении атмосферы (%): теплоэнергетика – 24; черная и цветная металлургия – 26; нефтедобыча и нефтехимия – 13; автотранспорт – 32; на долю химической промышленности – 2,1. Как видно из данных, теплоэнергетика и предприятия металлургии, а также автомобильный транспорт поставляют более половины всех выбросов в атмосферу. Выбросы от химических производств меньше по общему количеству, но и разнообразие и высокая токсичность ставят химическую промышленность в ряд основных загрязнителей атмосферы. При этом газовые выбросы являются самыми многотоннажными среди промышленных отходов. На их долю приходится более 80 % от общего числа антропогенных отходов [18].

Известно более 200 загрязняющих атмосферу веществ, при этом самыми распространенными веществами являются: оксид углерода, диоксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, летучие растворители (ароматические углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, галогенпроизводные углеводороды и др.), а также пыль. Следует иметь в виду, что по мере освоения новых технологических процессов их число неуклонно возрастает.

Атмосферные загрязнения не имеют никаких границ. Испытание ядерного оружия в одной стране вызывает увеличение радиоактивного заражения воздуха в ряде других стран, расположенных от нее на значительном расстоянии и даже на другом континенте.

Известно, что пыль может переноситься на расстояние более 6000 км, дальность распространения выбросов промышленных предприятий достигает сотен километров. От загрязнений страдают не только страны – «производители» загрязнения, но и страны-соседи. Например, загрязненный воздух с территории США нередко оказывается над территорией Мексики,

загрязнения из ФРГ распространяются на территории Норвегии, Швеции, Дании.

Согласно ГОСТ 17.2.1.01-76 выбросы в атмосферу классифицируют:

1) по агрегатному состоянию вредных веществ в выбросах на газообразные и парообразные (NO_x, CO, SO_2, углеводороды и др.); жидкие (кислоты, щелочи, растворы солей, растворы жидких металлов и солей, органические соединения); твердые (канцерогенные вещества, свинец и его соединения, органическая и неорганическая пыль, сажа, смолистые вещества и пр.);

2) по массовому выбросу (т/сут) на 6 групп: 1 – менее 0,01 вкл.; 2 – св. 0,01 до 0,1 вкл.; 3 – св. 0,1 до 1,0 вкл.; 4 – св. 1,0 до 10 вкл.; 5 – св. 10 до 100 вкл.; 6 – св. 100.

В зависимости от размера частиц (мкм) жидкие выбросы делятся на подгруппы: супертонкий туман – до 0,5 вкл.; тонкодисперсный туман – св. 0,5 до 3; грубодисперсный туман – св. 3 до 10 и брызги – св. 10. Твердые выбросы делятся на 4 подгруппы (1 – до 1 вкл.; 2 – св. 1 до 10 вкл.; 3 – св. 10 до 50 вкл.; 4 – св. 50).

В настоящее время многие ученые озабочены такой проблемой как возможный перегрев земного шара, связанный с увеличением в атмосфере концентрации углекислого газа. Увеличение концентрации CO_2 может повысить температуру низших слоев атмосферы в результате так называемого тепличного эффекта: CO_2 сравнительно хорошо пропускает коротковолновое солнечное излучение, но не пропускает обратно рассеянное поверхностью Земли тепловое излучение. Слой CO_2 как бы укутывает Землю одеялом, и чем толще одеяло, тем теплее под ним. Это явление таит в себе возможность глобальных климатических изменений. Перегрев земной поверхности может привести к интенсивному таянию полярных льдов, что вызовет подъем уровня Мирового океана на 6 метров.

Другой не менее актуальной экологической проблемой атмосферы является проблема кислых газов – оксидов серы и азота. Ежегодно на Земле выбрасывается в атмосферу около 150 млн. т диоксида серы. В результате таких гигантских выбросов средняя концентрация SO_2 в воздухе промышленных городов значительно выше, чем в отдаленных сельских районах и над океаном. Проблема кислых газов осложняется еще и тем, что

оксиды серы и азота могут задерживаться в атмосфере до 15 дней. За это время они переносятся ветром на расстояние более 1000 км. Воздушные массы, содержащие пары воды и SO_2, ох-лаждаются, образуя сначала маленькие капельки (0,1–1,0 мкм), а затем кислые дожди, фактически представляющие собой слабый раствор сернистой и серной кислот с pH ≤ 5,6. Последние годы характеризуются существенным понижением значения pH осад-ков во всем мире иногда до pH 4,0. Так, в Германии кислотность осадков повысилась с pH 5,2 (1965 г.) до pH 4,1. В связи с этим растет кислотность водоемов. Таким образом, проблема кислых газов состоит не только в опасном повышении их концентрации на месте выделения, но и в явлении так называемого *трансграничного переноса*.

При этом продукты загрязнения, попадая в атмосферу, претерпевают физические превращения (происходит перемешивание и распространение в пространстве, разбавление и т. д.). Упрощенная схема превращений газовых выбросов в атмосфере приведена на рис. 63.

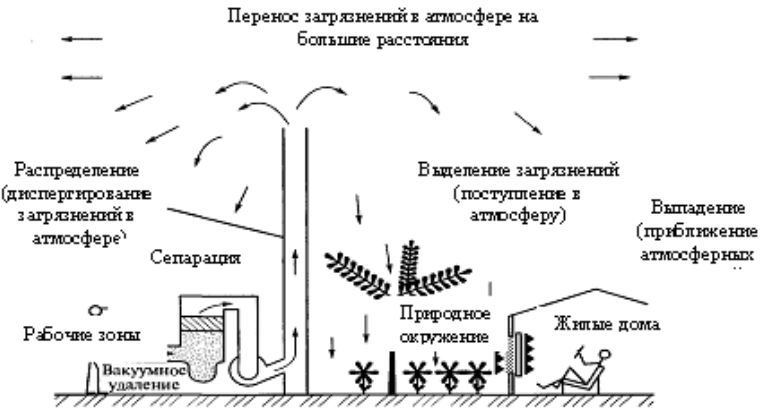


Рис. 63. Динамика загрязнения атмосферы: от формирования до воздействия (выделение-распределение/ перенос-выпадение)

Наиболее распространенными превращениями, протекающими в атмосфере с участием компонентов газовых выбросов, являются процессы конденсации, окисления и фотохимические

реакции. В отдельных случаях решающее влияние оказывают температурные изменения, приводящие к конденсации газов и паров. Этим объясняются образование туманов, капель и т. д.

В последние годы значительно возросли масштабы переработки минеральных ресурсов, что привело к миграции и рассеиванию различных элементов, в том числе и тяжелых металлов. Из 77 металлов Периодической системы Д. И. Менделеева 53 вовлечены в сферу современной человеческой деятельности, причем не менее 20 из них токсичны и таят серьезную опасность для живых организмов. Главными из определяемых элементов по степени их токсического воздействия являются мышьяк, фтор, марганец, кадмий, никель, ртуть, бериллий, хром, медь. Степень перехода фтора и ртути в воздух во время горения топлива достигает 80–90 % от их содержания в исходном топливе, летучих форм свинца, кадмия и хлора – более 50 %, мышьяка и никеля – около 20 %. Так в странах ЕС с отходящими газами в атмосферу выбрасывается порядка 100 т мышьяка и фтора и кол0 50 т кадмия ежегодно.

Масштабы ежегодного загрязнения можно оценить по данным табл. 10.

Таблица 10

Загрязнение окружающей среды металлами (тыс.т/год)

Источники загрязнения	Токсичные металлы				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Цветная металлургия	5,31	21,1	9,6	77,3	116,2
Черная металлургия	0,07	5,9	1,2	50,3	35,0
Сжигание мусора и отходов	1,4	5,3	3,4	8,9	37,0
Всего от антропогенных источников	7,3	32,3	47,4	449,2	314,4

Техногенные загрязнения гидросферы.

Огромную опасность таит в себе загрязнение рек, озер и Мирового океана. Существовавшая ранее практика бесконтрольного сброса отходов в атмосферу, водоемы, отвалы сегодня оборачивается ужасными последствиями. Так, река Рейн (ее название происходит от немецкого слова «чистая») сегодня

стала сточной канавой Западной Европы – ее воды ежегодно несут в море 24 млн. т вредных отходов промышленных предприятий минеральных солей, нефтяных продуктов и других отходов. В США 20 млн. т отходов в виде различных химических веществ ежегодно сбрасывается в озеро Верхнее, а озеро Эри превращено в отстойник сточных вод.

Сточные воды – это вторичные продукты производственной или хозяйственной деятельности, содержащие дополнительные примеси, изменившие их первоначальный состав и физические свойства.

В настоящее время в водоемы Земного шара в год выпускается более 500 км^3 сточных вод, в т. ч. около 200 км^3 промышленных стоков. Объем воды для химической промышленности составляет около 30 % от общего объема промышленного потребления. Производство товарной продукции связано с большим потреблением воды. Ниже приведены данные расхода воды на производство 1 т некоторых видов продукции, м^3:

растительные продукты – 1;
аммиак – 1000;
сталь – 270;
лавсан – 200;
бумага – 400 [18].

В зависимости от происхождения сточные воды подразделяют на 4 основные категории: бытовые, промышленные, сельскохозяйственные, атмосферные (ливневые). В загрязнение гидросферы существенный вклад вносит сельское хозяйство. Количество удобрений ежегодно вносимых в почву увеличивается, а их эффективность – уменьшается. Существенная часть удобрений не усваивается растениями, смывается дождями, талыми потоками, сбегает в реки и водохранилища. В последних, при обильном питании, бурно размножаются водоросли (явление *эвтрофикации водоемов*), в особенности коротко живущие синезеленые. При их разложении выделяется большое количество сероводорода, отравляющего водоемы. Загрязнение водоемов снижает запасы качественной пресной воды и наносит огромный ущерб рыбному хозяйству. Помимо удобрений большой вред водным ресурсам наносят пестициды. Применению пестицидов, в частности ДДТ, мы обязаны победе человечества над

малярией, однако его применение привело к уничтожению полезных насекомых и птиц, появлению устойчивых популяций вредителей. По усредненной оценке на 40 % состоят из сточных вод. В промышленно развитых районах речная вода успевает многократно пройти через антропогенный цикл использования.

Очень актуальна проблема загрязнения Мирового океана. Помимо загрязнений промышленными стоками, неисчислимые беды приносят ему аварии крупных нефтяных танкеров. Авария каждого из них оборачивается загрязнением пляжей, гибелью рыб, планктона ракообразных и птиц. Даже одна капля нефти покрывает огромные площади и затрудняет обмен кислородом между поверхностью океана и атмосферой.

7. 3. Методы борьбы с последствиями экологических загрязнений

Уменьшить экологические последствия развития современных производств, в том числе химических можно следующими способами:

- уменьшением вредных выбросов на действующих предприятиях путем замены устаревших процессов и улучшения контроля и санитарной очистки выбросов;
- созданием и внедрением новых мало- и безотходных технологий.

Методы очистки газовых выбросов.

В состав загрязняющих компонентов газа могут входить гетерогенные (твердые и жидкие частицы) и гомогенные примеси. Твердые загрязняющие вещества образуются в результате природных явлений и техногенной деятельности человека. Источниками промышленной пыли служат крупные производства, например топливная промышленность. Кроме этого при работе обогатительных фабрик, проведении операций грохочения, сепарации, измельчения, сушки и гранулирования твердых материалов образуются мелкие частицы, которые уносятся потоком воздуха. Еще одним источником твердых загрязняющих материалов являются предприятия строительной промышленности (производство цемента, кирпича и других строительных материалов). Самые крупные поставщики пыли в атмосферу – це-

ментные заводы, известковые печи, установки по производству магнезита. В химической же промышленности значительное количество пыли образуется при производстве соды, карбида кальция, минеральных удобрений, сажи, пигментов органических красителей.

Различают четыре основные группы методов очистки промышленных газов от взвешенных частиц: сухая механическая газоочистка; мокрая газоочистка – промывка газа жидкостью, которая поглощает взвешенные в газе частицы; фильтрация газа; электрическая очистка газа.

Механические методы основаны на использовании в аппаратах силы тяжести или сил инерции. Сухие механические сепараторы (рис. 64) основаны на действии силы тяжести, просты в конструкции и легки в обслуживании.

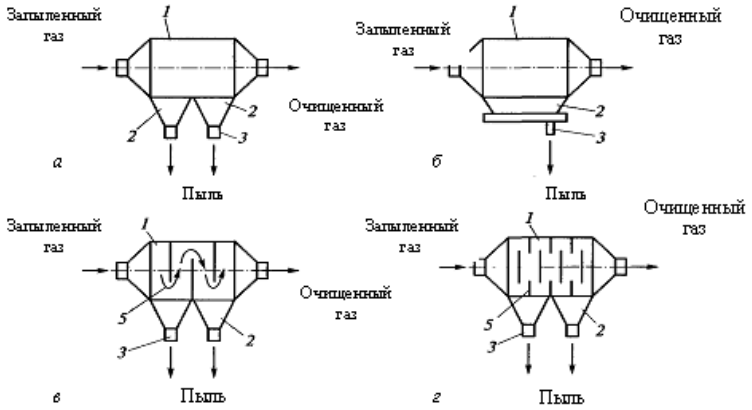


Рис. 64. Пылеосадительные камеры:
(а – полая; б – с горизонтальными полками; в и г – с вертикальными перегородками): 1 – корпус; 2 – бункер; 3 – штуцер для удаления пыли; 4 – полки; 5 – перегородки

На рис. 65 представлены различные типы мокрых скрубберов Вентури. Их применяют для очистки газов от тонкодисперсной пыли. Скруббер Вентури представляют собой трубу с плавным сужением на входе газа (конфузор) и плавным расширением на выходе (диффузор). Узкая часть трубы Вентури получила название горловины. Принцип действия этих аппаратов

основан на интенсивном дроблении газовым потоком, движущимся с высокой скоростью, орошающей его жидкостью. Аппараты характеризуются высокой степенью очистки, большими гидравлическими потерями и необходимостью установки каплеуловителя.

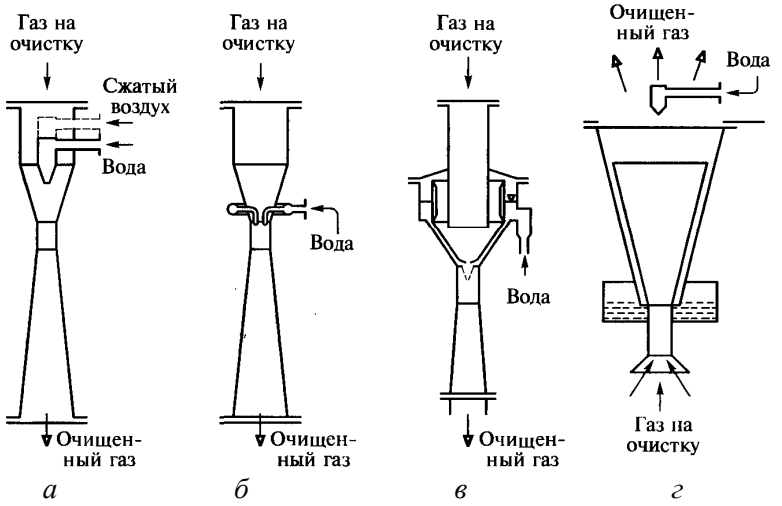


Рис. 65. Различные типы скрубберов Вентури с мокрой системой очистки:
а – с инжектором; б – Иматра-Вентури; в – SF Вентури с дополнительным потоком; г – Бег-Вентури

В настоящее время существует довольно много технологических схем очистки газовых выбросов с различными характеристиками, основанными на использовании адсорбционных процессов. К примеру, известковый способ очистки отходящих газов от диоксида серы, отличается малыми капитальными затратами, доступностью и дешевизной сорбента:

$$SO_2 + CaCO_3 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2. \qquad (79)$$

Однако этот процесс является периодическим и связан с образованием большого количества неиспользуемого шлама. Кроме известкового существует целый ряд других способов, основанный на применении других, более эффективных сорбентов.

Сорбционные процессы осуществляются в аппаратах адсорберах и абсорберах. Некоторые процессы, например, очистка отходящих газов от оксидов азота основана на их превращении в азот, которые идут на различных катализаторах. Установки такого типа работают на всех предприятиях по получению азотной кислоты. Схема адсорбционно-каталитической очистки газов от оксидов азота представлена на рис. 66. Первоначально газ пропускают через адсорбционный аппарат *1*. После завершения цикла адсорбции поглощенную примесь выделяют из сорбента, продувая через аппарат нагретый воздух. Небольшое количество примесей вместе с восстановителем поступает в реактор каталитической очистки *2*, по завершению которой отходящие газы выбрасывают в атмосферу через дымовую трубу *5*.

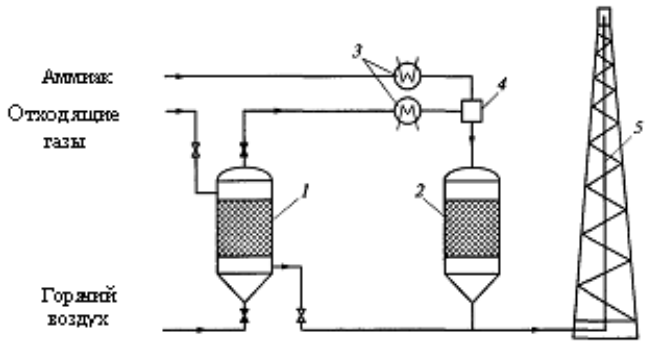


Рис. 66. Схема адсорбционно-каталитической очистки газов от оксидов азота:
1 – адсорбер; 2 – реактор; 3 – подогреватель; 4 –смеситель; 5 – дымовая труба

Особенностью процессов каталитической очистки газов состоит в том, что они протекают при малых концентрациях удаляемых примесей. Основным достоинством метода является высокая степень очистки.

Методы каталитической очистки широко применяют для удаления органических примесей.

Методы очистки природных и сточных вод. Существует много методов удаления солей из природных и сточных вод.

Наиболее широко применяемым и освоенным методом является дистилляция. Самые мощные установки такого типа очищают 15–36 тыс $м^3$ воды в сутки. Главный их недостаток – большие энергозатраты.

Определенные технологические, экономические и энергетические преимущества имеет способ вымораживания: не надо проводить предварительную подготовку воды, бороться с накипью, можно использовать дешевые конструкционные материалы. Однако сложность аппаратурного оформления ограничивает использование этого метода. На рис. 67 показан аппарат осветлитель ЦНИИ-3, который применяется для очистки рассолов.

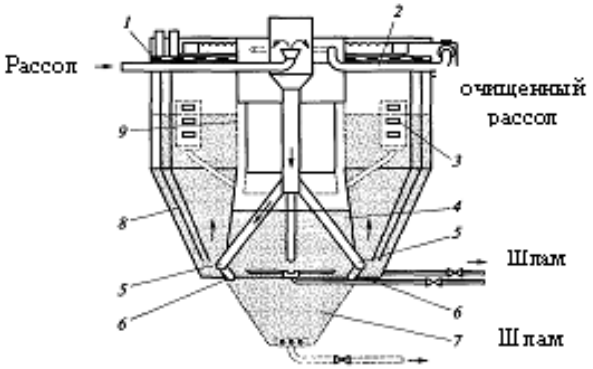


Рис. 67. Осветлитель ЦНИИ-3:
1 – дренажная решетка; 2 – труба для отвода осветленного рассола; 3 – дополнительные шламоотводящие устройства; 4 – шламоуплотнитель; 5 – сопла; 6 – донные клапаны; 7 – бункер; 8 – трубопровод для подачи реагентов; 9 – окно для отвода избытка взвеси из среды

Принцип его работы таков: по трубопроводу в верхнюю часть осветлителя поступает рассол, который через центральную трубу в нижней части аппарата встречается со шламом, а затем поднимается медленно вверх. Взвешенные частицы рассола, сталкиваясь с частицами шлама, замедляют движение и более крупные частицы начинают оседать на дно и удаляются. Осветленный рассол собирается в верхней части и выводится из аппарата.

Другим методом обессоливания является электродиализ, основанный на направленном переносе ионов диссоциированных солей в поле постоянного тока через селективные мембраны из естественных или синтетических материалов. В результате исходный раствор электролита удается разделить на два потока – обессоленный и концентрированный.

Перспективным методом обессоливания является обратный осмос – разделение водных растворов путем фильтрования через полупроницаемые мембраны под давлением.

Один из самых распространенных способов очистки воды – метод ионного обмена, который используется обычно на завершающей стадии очистки сточных вод. Данный метод годен для очистки растворов от неорганических соединений, диссоциированных на ионы. Типовая конструкция ионно-обменного аппарата приведена на рис. 68. Он представляет собой емкость, заполненную смолой.

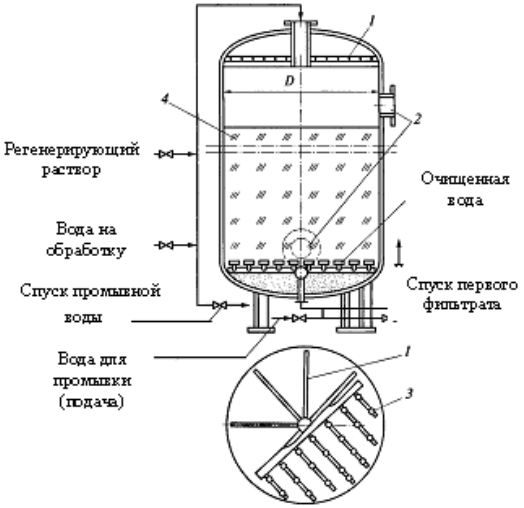


Рис. 68. Ионитовый вертикальный фильтр:
1 – верхнее распределительное устройство; 2 – люки;
3 – нижнее дренажное устройство; 4 – слой ионитовой смолы

В нижней части аппарата находится дренажное устройство, которое обеспечивает распределение смолы. В верхней части

расположено устройство для подачи воды. Очищенная воды выводится их нижней части аппарата. В фильтре предусмотрены устройства для промывки и регенерации смолы.

Использование методов очистки воды позволит создавать водооборотные или замкнутые системы водного хозяйства – единственный путь рационального использования запасов пресной воды и защиты водоемов от загрязнений сточными водами.

Контрольные вопросы:

1. Источники загрязнения окружающей среды в химическом производстве, их виды.
2. Классификация промышленных загрязнений.
3. На какие группы подразделяют вредные выбросы химических предприятий?
4. Какие причины приводят к загрязнению экосферы?
5. Что такое явление трансграничного переноса?
6. Каковы превращения диоксида серы в атмосфере?
7. Что такое химические загрязнения окружающей среды?
8. Что такое механические загрязнения окружающей среды?
9. Что такое биологические загрязнения окружающей среды?
10. Что такое энергетические загрязнения окружающей среды?
11. Виды жидких выбросов химических предприятий.
12. Что такое эвтрофикация водоемов, причины ее возникновения.
13. Основные источники образования твердых отходов промышленных предприятий.
14. Какие методы очистки промышленных сточных вод Вы знаете?
15. Что представляет собой метод ионного обмена?
16. Какие методы очистки отходящих газов вам известны?
17. Охарактеризуйте метод адсорбция. Какова конструкция адсорберов?

8. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ БЕЗОТХОДНЫХ И МАЛООТХОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В настоящее время перед человечеством все острее встают такие глобальные проблемы как сохранение мира, обеспечение человечества пищей и энергией, охрана окружающей среды от последствий промышленного развития. Важная роль в решении этих проблем принадлежит химии и химической технологии, поскольку их возможности в освоении новых видов энергии, повышении эффективности сельского хозяйства, разработке безотходных технологических процессов, обезвреживании и очистке отходов различных производств беспредельны.

Оптимальным вариантом современного производства, не нарушающего экологического равновесия, является *безотходное производство*, главные особенности которого – создание замкнутых циклов веществ и энергии, а также комплексное использование природных ресурсов, исключая образование каких-либо отходов [24–25]. Создание безотходных химико-технологических процессов и основанных на них производств является одной из наиболее актуальных проблем химической технологии. Химия и химическая технология являются ключевыми в решении этих задач, так как именно они способны превратить в ресурсы отходы не только своих собственных производств, но и других отраслей. Следует отметить, что термин «безотходное производство» в некоторой степени является условным, так как в реальных условиях нельзя полностью избавиться от отходов. Д. И. Менделеев в свое время сказал, что «…в химии нет отходов. Есть недоиспользованное сырье». Поэтому более точным определением является не безотходное, а малоотходное производство, дающее такие минимальные выбросы, при котором самоочищающая способность природы в достаточной степени препятствует возникновению необратимых экологических изменений.

Принципиально новые экономические и технологические процессы уже существуют, но глобальное создание и развитие безотходных производств – это огромная работа ученых и инженеров всего мира.

Теоретические основы создания безотходных производств были разработаны российскими учеными-академиками. В настоящее время термин «безотходное производство», предложенный академиками Н. Н. Семеновым и И. В. Петряновым-Соколовым признан во всем мире и получил широкое распространение. Н. Н. Семеновым, И. В. Петряновым-Соколовым, В. Н. Ласкориным.

Новое определение понятия безотходного производства было принято на семинаре Европейской экономической комиссии по малоотходной технологии в Ташкенте (1984 г.). Рекомендации семинара были одобрены на заседании представителей правительств ЕЭК по окружающей среде. Новая формулировка звучит так: *безотходная технология* – это такой способ производства продукции (процесс, цех, территориально-производственный комплекс), при котором наиболее рационально и комплексно используются сырье и энергия в цикле «сырьевые ресурсы – производство – потребление – вторичные сырьевые ресурсы» таким образом, что любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормального функционирования [18].

Производственная деятельность человека вплоть до самого последнего времени строилась по принципу – максимальной эксплуатации природных ресурсов и игнорирования проблемы деструкции отходов производства и потребления. Это путь был возможен до тех пор, пока масштабы отходов не превышали границ способности экологических систем к самовосстановлению. В настоящее время же назрела необходимость перехода к принципиально новой форме связи между производством и окружающей средой – к замкнутым системам производства, предполагающим возможно большую встроенность производственных процессов во всеобщий круговорот вещества в природе.

При *замкнутой системе производство строится, опираясь на следующие фундаментальные принципы*:

1) возможно более полное использование исходного природного вещества;

2) возможно более полное использование отходов производства и потребления (регенерация отходов и

превращение их в исходное сырье для последующих ступеней производства):

3) создание конечных продуктов производства с такими свойствами, чтобы используемые отходы производства и потребления могли быть ассимилированы экологическими системами.

Имеется только один путь решение проблемы оптимального потребления природных ресурсов и охраны окружающей среды – создание экологически безвредных технологических процессов, или безотходных, а на первое время – малоотходных.

Стратегия безотходных технологий исходит из того, что неиспользуемые отходы производства являются одновременно не полностью использованными природными ресурсами и источниками загрязнения окружающей среды (рис. 69).

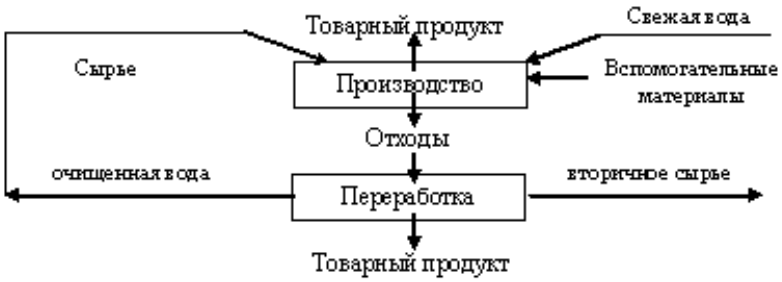


Рис. 69. Схема безотходного производства товарного продукта

Организация безотходного производства предусматривает проведение организационных и технологических мероприятий по переработке отходов для получения товарной продукции, комплексной очистке сточных вод и их многократного использования в производстве.

Снижение удельного выхода неиспользуемых отходов в расчете не товарный продукт технологии позволит произвести больше продукции из того же количества сырья и явится вместе с тем действенной мерой по охране окружающей среды. Если по техническим или технологическим причинам невозможно или

экономически невыгодно перерабатывать отходы, то их необходимо выводить в биосферу таким образом, чтобы по возможности не наносить вреда окружающей среде. Можно составить баланс сферам производства и потребления, исходя из закона сохранения материи:

$$R = A\ (1 - \varphi_m) + S, \qquad (80)$$

где R – расход природных ресурсов, кг/с;

A – масса образующихся отходов в сферах производства и потребления, кг/с;

φ_m – средний коэффициент использования отходов, кг/кг;

S – масса веществ, накапливающихся в сферах производства и потребления вследствие постоянного роста производства, кг/с.

Анализ показывает, что снижение удельного количества неиспользуемых отходов $A(1 - \varphi_m)$ и тем самым R возможно при уменьшении удельного выхода отходов производства A и при повышении коэффициента φ_m.

Таким образом, в создании безотходной технологии определились следующие четыре принципа:

1) разработка и внедрение различных бессточных технологических схем и водооборотных циклов на базе эффективных методов очистки;

2) разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов, исключающих образование любых видов отходов;

3) создание территориально-промышленных комплексов, т. е. экономических районов, в которых реализована замкнутая система материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса;

4) широкое использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов.

В определении безотходных производств, прежде всего, подчеркивается необходимость использования сырьевых ресурсов в цикле, включающем также и сферу потребления, а это означает, что замкнутым такой цикл может быть только на уровне территориально-производственного комплекса (ТПК). Следовательно, безотходное производство (БОП) должно быть практи-

чески замкнутой системой, организованной по аналогии с природными экологическими системами. Так, в природных системах продукты жизнедеятельности одних организмов используются другими организмами и в целом осуществляют саморегулирующийся биогеохимический круговорот веществ [25].

Основу же БОП составляет сознательно организованный и регулируемый человеком техногенный круговорот сырья, продукции и отходов.

Вторым основным положением БОП является обязательное включение в производство и потребление всех компонентов сырья. При этом должно быть обеспечено максимально возможное использование потенциала энергетических ресурсов, естественно, ограниченное вторым законом термодинамики. Здесь также проводится прямая аналогия с природными экосистемами, которые, будучи практически замкнутыми, не являются изолированными, т. к. через них проходит поток энергии, которую экосистемы получают от Солнца, поглощают, трансформируют и излучают в космическое пространство. Таким образом, и БОП является практически замкнутым, но неизолированным.

И, наконец, третьей составной частью концепции БОП является сохранение (с учетом возможного теплового загрязнения) сложившегося экологического равновесия, т. е. ущерб окружающей среде, наносимый производством, не должен быть выше допустимого уровня. Под ущербом понимают фактические и возможные потери в результате отрицательных изменений окружающей среды, которые обусловлены антропическими факторами.

По мнению В. А. Радкевича, антропогенные факторы управляют процессами формирования человека и не имеют никакого отношения к воздействию на другие организмы и к изменению, а тем более загрязнению окружающей среды. Последнее обусловливается антропическими факторами.

Создание БОП – длительный процесс, требующий решения взаимосвязанных технологических, экономических, организационных и других задач. Поэтому в качестве промежуточного этапа для практических целей допустимо использование малоотходного производства (МОП). Под малоотходным производством понимается такой способ производства продукции (процесс,

предприятие, ТПК), при котором вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами. При этом по техническим, организационным, экономическим и другим причинам часть сырья и материалов переходит в отходы и направляется на длительное хранение или захоронение.

Безотходная технология является наиболее активной формой защиты окружающей среды от вредного воздействия выбросов предприятий химической промышленности. Разработка МОП и БОП предполагает комплекс мероприятий, в которые входят:

1) создание и внедрение новых процессов получения продукции с образованием наименьшего количества отходов;

2) разработка различных типов бессточных технологических систем и водооборотных циклов на базе способов очистки сточных вод;

3) разработка систем переработки отходов производства во вторичные материальные ресурсы;

4) создание территориально-промышленных комплексов, имеющих замкнутую структуру материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса.

В настоящее время достигнуты успехи в области создания и внедрения безотходной технологии в ряде отраслей промышленности, однако полный переход на безотходную технологию потребует решения большого комплекса сложных технологических, конструкторских и организационных задач, основанных на использовании новейших научно-технических достижений. Поэтому для внедрения безотходной технологии в промышленность важными направлениями экологизации химической технологии следует считать:

1) совершенствование технологических процессов и разработку нового оборудования с меньшим уровнем выбросов примесей и отходов в окружающую среду;

2) замена токсичных отходов на нетоксичные;

3) замена неутилизируемых отходов на утилизируемые;

4) применение пассивных методов защиты окружающей среды.

Пассивные методы защиты окружающей среды включают комплекс мероприятий по ограничению выбросов промышленного производства с последующей утилизацией или захоронением отходов. К их числу относятся: очистка сточных вод от примесей; очистка вредных выбросов от вредных примесей; рассеивание газовых выбросов в атмосфере; экранирование источников энергетического загрязнения окружающей среды; захоронение токсичных и радиоактивных отходов.

Важная роль в защите окружающей среды отводится мероприятиям по рациональному размещению источников загрязнений. К ним относятся: 1) вынесение промышленных предприятий из крупных городов и сооружение новых в малонаселенных районах с непригодными и малопригодными для сельскохозяйственного использования землями; 2) оптимальное расположение промышленных предприятий с учетом топографии местности и розы ветров; 3) установление санитарных охранных зон вокруг промышленных предприятий; 4) рациональная планировка городской застройки, обеспечивающая оптимальные экологические условия для человека и растений.

Защита окружающей среды – это комплексная проблема, требующая усилий ученых многих специальностей. Особое значение имеет количественная оценка последствий загрязнения окружающей среды. Важную роль при этом играют службы контроля качества окружающей среды, призванные вести систематизированные наблюдения за состоянием атмосферы, воды и почв для получения фактических уровней загрязнения окружающей среды. Полученная информация о загрязнениях позволяет быстро выявлять причины повышения концентраций вредных веществ в окружающей среде и активно их устранять [21].

На основе оценки степени вреда, приносимого природе индустриализацией производства, разрабатываются и совершенствуются инженерно-технические средства защиты окружающей среды, всемерно развиваются основы создания замкнутых и безотходных технологических циклов и производств. Важное место в деле охраны окружающей среды отводится воспитанию всех членов общества, в т. ч. и инженерно-технических кадров, в духе бережного отношения к окружающей среде. На современном этапе развития любое техническое решение должно принимать-

ся не только с учетом технологических и экономических требований, но и в обязательном порядке должно учитывать экологические аспекты.

Комплексное, рациональное использование природного сырья, полное и экономически оправданное извлечение всех его компонентов, а также утилизация отходов является *основным принципом безотходного производства.* В качества примера рассмотрим комплексную переработку минеральной руды. При переработке некоторых руд до 30–40 % полезных компонентов уходит в отвалы.

Следует учитывать, что в настоящее время в переработку поступают все более бедные минералы с низким содержанием ценного компонента. Например, содержание меди в сульфидных рудах снизилось за последние 20 лет с 4 до 0,5 %. В большинстве случаев для получения 1 т металла надо переработать 100–200 т руды. Другой особенностью минерального сырья является содержание в них значительного количества высокотоксичных веществ, которые затем переходят в отвалы. Например, соединения серы, мышьяка, сурьмы, селена, теллура и других цветных металлов.

Рассмотрим в качестве примера технологию переработки сульфидных руд, содержащих медь и другие цветные металлы. В Казахстане медь получают из медно-свинцово-цинковых тонко вкрапленных руд. Более 80 % меди из медно-цинкового сырья производят по пирометаллургическому методу. Он состоит из следующих основных операций:

- флотационная обработка руд с получением медного концентрата; - окислительный обжиг;

- плавка, после которой получают штейн – сплав сульфидов меди и железа, и шлаки – расплав оксидов металлов. Применяемый метод не может решить проблему комплексного использования сырья. Степень извлечения меди из сырья не превышает 75–78 %. Кроме того, в медный концентрат переходит до 40–50 % цинка, а еще до 20 % цинка находится в отвальных и пиритных хвостах. В настоящее время разработана и промышленно освоена технология коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд, по ней извлекается медный и цинковый концентрат (рис. 70).

Согласно этой схеме первоначально руду измельчают и направляют на сульфидную флотацию. Получают сульфиды металлов, а пустая порода уходит в отвал. Далее сульфидный концентрат после измельчения направляют на медно-цинковую флотацию, в результате проведения которой получают медный, цинковый и пиритный концентраты. Медный концентрат подвергают пирометаллургической переработке. В качестве конечного продукта получают рафинированную медь.

Все виды природного сырья содержат несколько ценных компонентов. Полнота их извлечения и использования – категория историческая и зависит от потребностей в них общества и уровня развития техники. Так, например, вольфрам, молибден, тантал, ниобий и другие были открыты еще в XVIII в., но практического применения в то время не нашли, поэтому их назвали редкими металлами. Сейчас же все редкие металлы находят широкое применение в производстве различных прочных сплавов, материалов современной электротехники и электроники и т. д. Сырьем для получения редких металлов являются зачастую отвалы шлаков старых и действующих металлургических заводов, содержащие большое количество таких элементов как селен, теллур, германий, рений, осмий, кадмий и др. Для комплексного извлечения металлов из природного сырья широко используется экстрагирование, основанное на обработке жидких смесей растворителями, избирательными по отношению к отдельным компонентам. Экстракционные процессы широко применяют для извлечения редких металлов: разделяют и извлекают тантал и ниобий, цирконий и гафний, скандий, иттрий, таллий и индий, вольфрам, молибден, рений и другие редкоземельные металлы.

Ценным сырьем являются золы и шлаки ТЭС, отходы производства экстракционной фосфорной кислоты и элементного фосфора и др. На основе отходов ТЭС можно получать такие материалы как наполнители для бетона в дорожном строительстве, теплоизоляционные засыпки, гидравлические добавки к цементу, сырье для керамзитов, золоситаллы и золошлакоситаллы.

Особенность химической технологии состоит в том, что она способна превратить в ресурсы не только свои собственно отходы, но и отходы других производств. Химия и химическая

технология способствует решению таких коренных проблем охраны природы, как комплексное использование сырья и утилизация отходов, обезвреживание производственных выбросов.

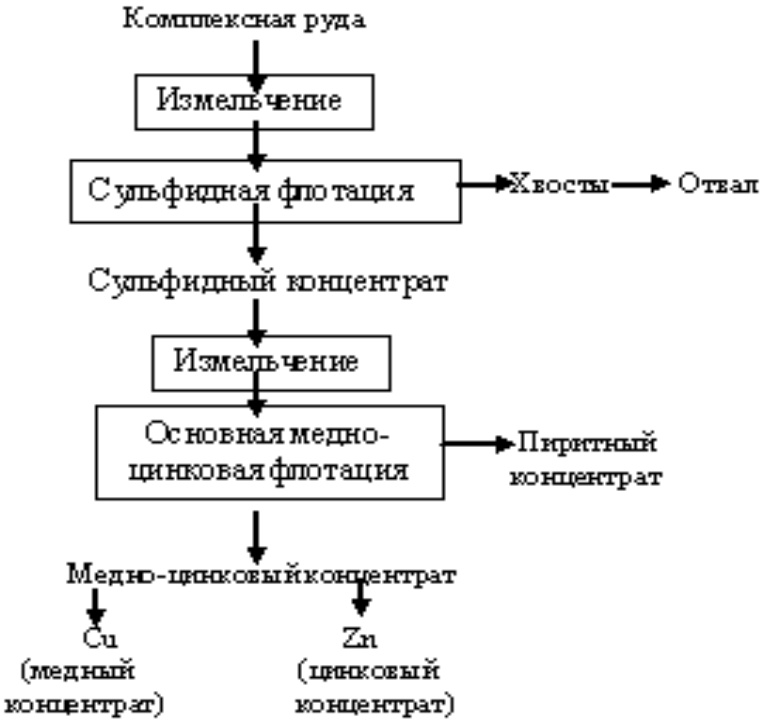


Рис. 70. Схема коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд

Одной из актуальных проблем переработки отходов химической промышленности является разработка экономически и технологически целесообразных технологий переработки фосфогипса – крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты сернокислотным способом. На одну тонну P_2O_5 образуется 4,6 т фосфогипса. Фосфогипс представляет собой дигидрат сульфата кальция, содержащий примеси, присутствующие в

фосфатном сырье, в том числе фтор, тяжелые металлы, радиоактивные элементы и др. Содержание РЗЭ в фосфогипсе составляет величину 0,4–0,6 %, что позволяет отнести его к перспективным нетрадиционным источником сырья для получения этих элементов.

В химической промышленности на основе фосфогипса возможно получение серной кислоты, путем его восстановительного обжига до сульфида кальция, получение сероводорода из сульфида кальция с дальнейшей переработкой H_2S на серу, с ее последующим окислением до оксида либо восстановлением фосфогипса окисью углерода до сернистого газа, и превращение его в серную кислоту. Также возможно получение серной кислоты и цемента путем обжига фосфогипса с клинкерообразующими добавками.

Контрольные вопросы:

1. Что такое безотходные технологии? Дайте определения безотходной технологии.
2. Дайте определения малоотходной технологии.
3. Можно ли полностью исключить отходы при организации химико-технологических процессов?
4. Для чего применяют водооборотные циклы?
5. На каких фундаментальных принципах основываются безотходные технологии?
6. Приведите примеры безотходных химических производств.
7. Что понимают под организацией замкнутых производственных циклов?
8. Что такое комплексная переработка сырья и отходов?
9. Какие основные направления заложены в проблеме комплексной переработки сырья? Приведите примеры реализации технологических процессов комплексной переработки сырья?
10. Приведите примеры разработки новых природоохранных технологий.

9. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

9.1. Способы выражения концентрации растворов

Единицы концентраций

Концентрацию раствора выражают:

- массовыми процентами – число граммов вещества, растворенного в 100 г раствора;

- массовыми отношениями – число граммов вещества, растворенного в 100 (1000) г растворителя;

- объемно-массовыми отношениями или объемными про-центами – число граммов вещества, растворенного в 100 (1000) $см^3$ раствора;

- мольными отношениями – число молей вещества, растворенного в 100 (1000) моль растворителя;

- атомными или ионными процентами – числом грамм – атомов или грамм – ионов вещества, растворенного в 100 г атомов или 100 г ион раствора [массой атомов (ионов) в 100 г раствора];

- мольными процентами – числом молей вещества, растворенного в 100 моль раствора;

- ион – эквивалентными процентами [% (ион-экв.)] – числом ион –эквивалентов, приходящихся на 100 ион – эквивалент растворенных веществ (сухого остатка раствора); число ионов вещества, при этом относятся порознь к сумме катионов и анионов, а количество растворителя выражают в молях;

- мольно-объемными или мольно-массовыми единицами – числом молей вещества, растворенного в 1000 $см^3$ раствора (молярность раствора) или 1000 г растворителя (моляльность раствора) (раствор, содержащий в 1000 $см^3$ 1 моль растворенного вещества, называют молярным. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя, называется моляльным);

- эквивалентно объемными единицами – числом грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1000 $см^3$ раствора (нормальность раствора); иногда объемно-эквивалентную концентрацию выражают в нормальных делениях.

Одно нормальное деление (н. д.) равно 1/20 г. экв. вещества в 1 дм^3 раствора;

- эквивалентными процентами – числом г. экв. вещества, приходящегося на 100 г. экв. массы растворенных веществ, т. е. сухого остатка раствора [% (экв.)]. Аналогично в мольных процентах – числом молей вещества, приходящегося на 100 моль массы растворенных веществ, т. е. сухого остатка раствора [% (моль)]; в обоих случаях количество растворителя выражают в молях на 100 моль (или 100 г. экв.) сухого остатка раствора.

Пересчет состава раствора

Если состав раствора задан в массовых процентах A, то число кг вещества, содержащегося в 100 кг растворителя B, находят по формуле:

$$B = \frac{100A}{100 - A}. \tag{81}$$

Формула (82)

$$A = \frac{100B}{100 + B} \tag{82}$$

служит для обратного пересчета.

Когда в растворе присутствует несколько веществ, то вместо величин A и B в формулы (81) и (82) подставляют суммы концентраций ΣA_i и ΣB_i веществ в растворе:

$$B_i = \frac{100A_i}{100 - \sum A_i} \quad \text{и} \quad A_i = \frac{100B_i}{100 + \sum B_i} \tag{83}$$

В 1 м^3 раствора с концентрацией А % (масс.) вещества содержится:

$$C_в = \frac{A \cdot \rho}{100} \tag{84}$$

килограммов этого вещества, (ρ – плотность, кг/м^3).

Приводим формулы для пересчета концентрации, выраженной в массовых процентах A в концентрацию:

- мольно-массовую (моляльную) *m* (Кмоль /100 кг растворителя):

$$m_i = \frac{1000A_i}{M_i(100 - \sum A_i)} = 10\frac{B_i}{M_i} \qquad (85)$$

- мольную *n* (Кмоль /1000 Кмоль растворителя):

$$n = \frac{A_i \cdot M_p}{M_i(100 - \sum A_i)} \cdot 1000 = \frac{10M_p}{M_i} B_i \qquad (86)$$

- мольно-объемную *c* (молярную) (Кмоль/м^3 раствора):

$$c = \frac{A_i - 100^\circ}{M_i \cdot 100} \cdot \rho = \frac{10A_i}{M_i} \cdot \rho \qquad (87)$$

где M_i и M_p – молекулярные массы вещества и растворителя.

Для перехода от выражения концентрации в единицах моляльности *m* к единицам нормальности $C_э$ (кг·экв./м^3 раствора) пользуются формулой:

$$C_{эi} = \frac{m_i \cdot a_i \cdot \rho}{\sum M_i m_i + 1000} \qquad (88)$$

где a_i – число эквивалентов в одной молекуле.

Концентрацию растворенного вещества, выраженную в единицах нормальности (кг, экв./1м^3 раствора, *С*э) можно пересчитать в мольно-процентную концентрацию (кмоль/1000 кмоль раствора, *N*) по соотношению:

$$N = \frac{100(C_Э / a_i)}{(C_Э \Big/ a_i + \frac{\rho - \sum M_i(C_Э / a_i)}{M_p})} \qquad (89)$$

Пересчет состава многокомпонентного водного раствора, выраженного в кг экв. ионов на концентрацию, выраженную в кг экв. отдельных солей, производят при допущении, что в рас-

творе действительно присутствуют те или иные соли. Между солями в четвертной водной взаимной системе существует равновесие:

$$AM + BN \leftrightarrow AN + BM,$$

отсюда: [A] + [B] = [M] + [N], где [A], [B], [M] и [N] – концентрации ионов.

Состав раствора в г·экв. солей может быть представлен следующими четырьмя вариантами:

[AM] = [M];[BN] = [N] и [AN] = [A] – [M] = [N] – [B];
[AM] = [A]; [BN] = [N] и [BM] = [B] – [N] = [M] – [A];
[AN] = [N]; [BM] = [B] и [AM] = [A] – [N] = [M] – [B];
[AN] = [A]; [BM] = [M] и [BN] = [B] – [M] = [N] – [A].

В зависимости от соотношения ионов обычно только две из этих физических комбинаций приводят к решению, соответствующему физическому смыслу задачи. Таким образом, формулы перехода от одних выражений концентраций в растворах к другим можно представить в следующем виде:

$$A = \frac{C}{10\rho} = \frac{100B}{100+B} = \frac{7 \cdot экв.вес}{10\rho} = \frac{\text{М} \cdot \text{мол.вес}}{10\rho} \qquad (90)$$

$$\text{В} = \frac{100\text{А}}{100 - \text{А}} = \frac{100 \cdot C}{(1000\rho) - C} = \frac{m \cdot мол.вес}{10} \qquad (91)$$

$$C = A \cdot 10 \cdot \rho = \frac{1000 \cdot \text{В} \cdot \rho}{100 + \text{В}} = Э \cdot экв.вес = \text{М} \cdot \text{мол.вес} \qquad (92)$$

$$Э = \frac{C}{экв.вес} = \frac{\text{А} \cdot 10 \cdot \rho}{\text{экв.вес}} = \frac{\text{М} \cdot \text{мол.вес}}{\text{экв.вес}} \qquad (93)$$

$$\text{М} = \frac{C}{экв.вес} = \frac{A \cdot 10 \cdot \rho}{\text{экв.вес}} = \frac{Э \cdot мол.вес}{экв.вес} \qquad (94)$$

$$m = \frac{10\text{B}}{\text{мол.вес}} = \frac{M \cdot 1000}{(1000\rho) - C}; A = \frac{\text{N}_\text{A} \cdot M_A \cdot 100}{N_A M_A + N_B M_B}, \quad (95)$$

где A – количество растворенного вещества (в г.) в 100 г растворителя, вес %;

B – количество растворенного вещества на 100 г растворителя, г;

C – количество растворенного вещества в 1 дм^3 раствора, г/л;

$Э$ – число г. экв. растворенного вещества в 1 дм^3 раствора;

M – число молей растворенного вещества в 1 дм^3 раствора;

M – число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя;

Экв. вес – эквивалентный вес растворенного вещества;

Мол. вес – молекулярный вес растворенного вещества;

ρ – плотность раствора;

N_A, N_P, M_A, M_B – молярные доли и молекулярные веса компонентов раствора A и B.

9.2. Разбавление и смешение растворов и других веществ

Количественные соотношения, устанавливающиеся при разбавлении растворов водой, смешении растворов, газов или твердых материалов различных концентраций можно найти на основании материального баланса.

Для случая смешения двух растворов одного вещества этот баланс представляется в виде следующего уравнения:

$$GC = \text{G}_1\text{C}_1 + G_2C_2 \quad (96)$$

где G – количество смешанного раствора с концентрацией C;

G_1 и G_2 – количества смешанных растворов с концентрацией C_1 и C_2.

Из уравнения материального баланса определяется любая из искомых величин, если заданы остальные. Например:

$$G = G_1 + G_2,$$

$$C = \frac{G_1C_1 + G_2C_2}{G_1 + G_2}; \quad \frac{G_1}{G_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C}. \qquad (97)$$

Количества G_1 растворяемого вещества (при C_1 = 100 %) и растворителя G_2 (при C_2 = 0), необходимое для получения раствора концентрации C (в %):

$$G_1 = GC/100; \; G_2 = G[(100 - C)/100]. \qquad (98)$$

Для разбавления G_1 частей раствора с начальной концентрацией C_1 (%) до требуемой концентрации C (%), необходимо растворителя (воды) G_2 (C_2 = 0):

$$G_2 = G_1 (C_1/C - 1). \qquad (99)$$

Количество кристаллогидрата G_1, которое следует растворить в 100 частях воды для получения раствора с концентрацией, в расчете на безводное вещество, равной C %:

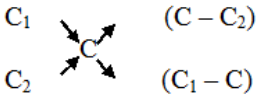
$$G_1 = \frac{100C}{100\frac{M}{M_K} - C} \qquad (100)$$

где M и $Mк$ – молекулярные массы безводного вещества кристаллогидрата.

Если C >100 ($M/Mк$), то получить раствор заданной концентрации из кристаллогидрата невозможно.

Правило «креста»

Расчеты при разбавлении и смешении двух растворов или других веществ удобно производить с помощью, так называемого правила креста, наглядное представление о котором дает приводимая ниже схема:



В точке C пересечение прямых записывают содержание вещества в смешанном растворе (в смеси) C (в %). Содержание

вещества в исходных смешиваемых растворах C_1 и C_2 (в %) указывают с левой стороны креста, причем $C_1 > C_2$. Разница $C_1 - C$ соответствует количеству частей C_2 %-ного раствора, необходимого для смешивания с $C - C_2$ частями C_1 %-ного разбавляемого раствора.

При разбавлении раствора водой $C_2 = 0$.

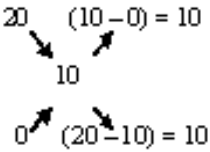
Решение типовых задач.

Пример 1.

Сколько нужно воды для разбавления 20 % раствора $NaNO_3$ до 10 %?

Решение:

Пользуясь правилом креста, получим



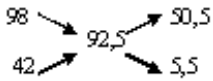
Для разбавления раствора в два раза необходимо добавлять к нему равное количество воды. (Это ясно априори и наглядно иллюстрирует применение правило креста).

При смешении двух кислот различной концентрации или кислоты с водой расчет производят аналогично. Для приготовления растворов серной кислоты с применением олеума расчет ведут также на основе материального баланса моногидрата.

Пример 2.

В каком соотношении следует смешать кислоты, содержащие 42 и 98 % H_2SO_4, чтобы приготовить кислоту концентрацией 92,5 % H_2SO_4?

Решение:



По правилу креста

Следовательно, необходимо смешать 50,5 масс. ч. 98 % H_2SO_4 и 5,5 масс. ч. 42 % H_2SO_4.

Смешение двух растворов различных веществ:

$$a = \frac{m'c}{m}; \quad b = \frac{n'c}{n}; \; a + b = c;$$

$$m = \frac{m'c}{a}; \; m' = \frac{a \cdot m}{c}; \quad n = \frac{n'c}{b}; \; n' = \frac{b \cdot n}{c}; \; m' + n' + l = 100,$$

где a и b – соответственно весовые количества раствора вещества A и раствора вещества B, необходимые для приготовления смеси;

m – концентрация раствора вещества A (вес %);

m' – процентное содержание вещества A в смеси;

c – весовое количество смеси;

n - концентрация раствора вещества B (вес %);

n' – процентное содержание вещества B в смеси;

l – процентное содержание растворителя в смеси.

Пример 3.

Определить какой концентрации (m) и в каком весовом количестве (a) следует взять H_2SO_4, чтобы при смешении ее с 75 % HNO_3 приготовить 1500 кг смеси состава: 57 % H_2SO_4, 30 % HNO_3 и 13 % H_2O.

Решение:

1) $n' = 30 = \frac{b \cdot 75}{1500}$; $b = 600$ кг;

2) $a = 1500 - 600 = 900$ кг;

3) $m = \frac{57 \cdot 1500}{900} = 95\%$

Концентрирование раствора выпариванием растворителя:

$$x = \frac{a(n-m)}{n}; \; a = x + b,$$

где x – весовое количество растворителя, которое необходимо удалить выпариванием из $\underline{a}$ вес. ч. раствора с данной концентрацией $\underline{m}$, чтобы получить раствор с требуемой концентрацией $\underline{n}$;

a – весовое количество раствора до выпаривания растворителя;

b – весовое количество раствора после выпаривания растворителя;

m и *n* – концентрации раствора (в вес. %) до и после выпаривания *x* вес. ч. растворителя: $n > m$.

Смешение твердых материалов. Расчеты при составлении смесей из двух твердых веществ, например, при смешении удобрений, ничем не отличаются от расчетов смешения газов и жидкостей.

Пример 4.

Сколько хлористого калия (92 % KCl) и сильвинита (22 % KCl) необходимо смешать для получения калийной удобрительной соли, содержащей 30 % K_2O?

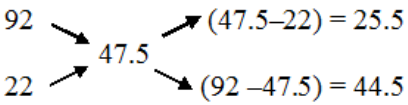
Решение:

Пересчитаем предварительно концентрацию калия в удобрительной смеси, равную 30 % K_2O, на процентное содержание KCl.

Из пропорции $K_2O/ K_2Cl_2 = 30/x$ находим

$$X = 30[K_2Cl_2] /[K_2O] = 30 \cdot 149{,}2 / 94{,}2 = 47{,}5\ \%.$$

Применяя правило креста, получим:



Таким образом, для получения требуемой смеси необходимо взять 25,5 масс. ч. 92 % KCl и 44,5 масс. ч. сильвинита.

9. 3. Расчет составов и характеристик твердых материалов

Состав твердых веществ и их смесей можно определять в тех же единицах концентраций, какие применяют для растворов. Однако в этом случае практически неудобны объемно-массовые, мольно-объемные и объемные единицы; поэтому их редко используют.

Обычно состав твердых материалов выражают в следующих единицах концентраций:

- в массовых отношениях (мас/мас) или массовых процентах;
- мольно-массовых (число моль на единицу массы);

- мольных; атомных; эквивалентных.

Пересчет состава твердых материалов, выраженного в одних единицах концентраций, в другие производят теми же методами, как и для растворов.

Наиболее часто для твердых материалов приходится их молекулярный состав, т. е. записанный в виде тех или иных соединений, пересчитывать в массы (проценты) этих соединений и обратно, а также пересчитывать их состав на безводный

Пересчет состава влажного материала на сухое вещество и обратно производят следующим образом.

Формулы для расчета:

$$P_{сух} = \frac{100P'_W}{100 - W};$$

$$P_{сух} = \frac{100^2 P'_W}{(100 - W)\sum P'_W};$$

$$P_W = \frac{P_{сух.}}{100 - \mathrm{W}} \cdot 100, \qquad (101)$$

где P_W и P'_W – процентное содержание отдельных частей влажного материала, соответственно для состава, приведенного и не приведенного к %;

W – процентное содержание влаги в данном материале;

$\Sigma P'_W$ – общая сумма составных частей во влажном материале, в процентах, по анализу;

$P_{сух.}$ – искомая величина процентного содержания отдельных составных частей сухого материала.

Пример 5.

Апатитонефелиновая руда, согласно анализу, содержит 20,3 % P_2O_5 и 8 % Al_2O_3. Вычислить содержание в руде апатита и нефелина, если принять химическую формулу первого $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, второго $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, а вся P_2O_5 в руде связана в виде апатита, а Al_2O_3 – в виде нефелина.

Решение:

Молекулярные массы: апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ – 100,8; нефелина $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – 498,3; Al_2O_3 – 101,9; P_2O_5 – 142,1.

В 1000 кг руды содержится, кг:

$$\text{апатита } \frac{100{,}8 \cdot 206}{141{,}2 \cdot 3} = 48{,}7(\%);$$

$$\text{нефелина } \frac{498{,}3 \cdot 8}{101{,}9} = 39{,}1(\%);$$

Содержание в 100 кг руды других составных частей находим по разности:

$$100 - 48{,}7 - 39{,}1 = 12{,}2 \text{ кг}.$$

9.4. Расчет расходных коэффициентов химического производства

Материальные расчеты, в частности составление материального баланса, начинают с расчета расходных коэффициентов [26–29].

Расходный коэффициент – это величина, характеризующая расход различного вида сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу вырабатываемой продукции. Для расчета расходного коэффициента знать все стадии технологического процесса, в результате которых осуществляется превращение исходного сырья в готовый продукт.

Теоретические расходные коэффициенты A_T учитывают стехиометрические соотношения, по которым происходит превращение исходных веществ в целевой продукт.

Практические расходные коэффициенты $A_{ПР}$ кроме этого учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеются.

Расходный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$A_T \text{ (либо } A_{ПР}) = m_C/m_{ПР}, \qquad (102)$$

где m_C – количество сырья, кг, необходимое для получения продукции массой $m_{ПР}$, кг.

Решение типовых задач.

Пример 1. Определить теоретический расходный коэффициент для шпатового железняка, применяемого при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 92 % железа при условии, что руда не содержит пустой породы и примесей.

Решение:

Молекулярная масса шпатового железняка $FeCO_3$ равна 115,8 г/моль.

Из 1 кмоль $FeCO_3$ можно получить 1 кмоль Fe или можно записать:

115,8 кг $FeCO_3$ → 55,9 кг Fe (где 55,9 – молекулярная масса железа).

Отсюда для получения 1000 кг чугуна с содержанием железа 92 % необходимо:

$A_T = (1000 \cdot 0{,}92 \cdot 115{,}8)/55{,}9 = 1905$ кг шпатового железняка.

Пример 2. Рассчитать практический расходный коэффициент алунитовой руды, содержащей 23 % Al_2O_3, для получения 1000 кг алюминия, если потери алюминия на всех технологических стадиях составляют 12 масс. %. Алунит имеет состав $3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ (молекулярная масса = 828 г/моль). Схематично процесс получения алюминия можно отобразить следующим образом:

$$Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al$$

Решение:

Для получения 1000 кг алюминия теоретически потребуется следующее количество оксида алюминия:

$$A_T = (102 \cdot 1000)/(2 \cdot 27) = 1888{,}9 \text{ кг}$$

или чистого алунита:

$$A_T = 1888{,}9 \cdot 828/(3 \cdot 102) = 5111{,}1 \text{ кг}.$$

Содержание Al_2O_3 в алуните составляет:

$$G = (3 \cdot 102 \cdot 100\ \%)/828 = 37\ \%.$$

По условию в алунитовой руде содержится 23 % Al_2O_3. Следовательно, расход алунитовой руды заданного состава на 1000 кг алюминия при условии полного ее использования составит:

$$A_T = 5111{,}1 \text{ кг} \cdot 37\,\%/23\% = 8222{,}2 \text{ кг}$$

Практический расход, учитывающий производственные потери алюминия на всех стадиях составит:

$$A_{ПР} = 8222{,}2/0{,}88 = 9343{,}4 \text{ кг}.$$

9. 5. Составление материального баланса химико-технологического процесса

При разработке химико-технологических процессов проводятся разнообразные расчеты для количественной оценки протекающих операций, а также для определения оптимальных значений параметров технологического процесса. Во всех случаях при расчетах учитываются законы гидродинамики, тепло- и массопередачи и химической кинетики, поэтому расчеты материальных потоков обычно сочетаются с энергетическими расчетами, для этого составляют материальный и энергетический балансы [26–29].

Материальный баланс – это вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате этого взаимодействия, т. е. приход вещества $\sum B_{прих}$ равен его расходу $\sum B_{расх}$. Таким образом, уравнение материального баланса можно представить в виде:

$$\sum B_{прих} = \sum B_{расх}. \qquad (103)$$

Для периодических процессов материальный баланс составляют в расчете на одну операцию, для непрерывных процессов – за единицу времени.

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

отходов производства (m_5) и потерь (m_6), поступивших в производство или на данную операцию:

$$m_1 + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6. \qquad (104)$$

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Он может быть составлен для всех веществ, участвующих в процессе, или только для одного какого-либо вещества. Обычно учитываются не все протекающие реакции и получаемые побочные продукты, а лишь те, которые имеют существенное значение, т. е. материальный баланс носит приближенный характер.

Материальный баланс составляют для процесса в целом или для отдельных его стадий. При этом учет массы веществ производится отдельно для твердой, жидкой и газовой фаз, поэтому, в общем виде, материальные балансы выражаются обычно в виде уравнения:

$$B_т + B_ж + B_г = B'_т + B'_ж + B'_г, \qquad (105)$$

где $B_т$, $B_ж$, $B_г$ – массы твердых, жидких и газообразных веществ, поступающих в производство или на данную операцию в едницу времени;

$B'_т$, $B'_ж$, $B'_г$ – массы получаемых продуктов.

Пример решения задач.

Составить материальный баланс процесса сжигания серы в печи производительностью G_S = 2500 кг/час. Степень окисления серы X_S = 0,95. Коэффициент избытка воздуха ά = 1,5. Расчет вести в кг/час и м^3/час. Процесс описывается уравнением $S + O_2 = SO_2$

Решение:

Масса серы:

- окисленной до SO_2 $G_S^{окис} = G_S \cdot X_S = 2375$ кг/час,
- не окисленной $G_S \cdot (1 - X_S) = 125$ кг/час.

Израсходовано кислорода на окисление:

$G_S \cdot 22{,}4/M_S = =1663$ м^3/час. С учетом коэффициента избытка воздуха: $1{,}5 \cdot 1663 = 2495$ м^3/час или $2495 \cdot 32/22{,}4 = 3564$ кг/час.

Поступило азота с кислородом: $2495 \cdot 79/21 = 9386$ м^3/час или $9380 \cdot 28/22{,}4 = 11700$ кг/час.

Образовалось SO_2 по реакции: 2375 · 64/32 = 4750 кг/час или 4750 · 22,4/64 = 1663 м^3/час.

Осталось неизрасходованного кислорода: 1663(1,5 – 1) = 832 м^3/час или 1189 кг/час.

Результаты расчетов сводим в таблицу.

Материальный баланс процесса сжигания серы

Приход			Расход		
вещество	количество		Вещество	количество	
	кг/час	м^3/час		кг/час	м^3/час
Сера	2500	-	Сера	125	-
воздух, в т.ч.			Воздух, в т.ч.		
O_2	3564	2495	SO_2	4750	1663
N_2	11700	9380	O_2	1189	832
			N_2	11700	9380
Итого	17764	11875	Итого	17764	11875

9.6. Составление теплового баланса химико-технологического процесса

Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии (тепла) процесса (аппарата). Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно для химических процессов составляется тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

$$\Sigma Q_{пр} = \Sigma Q_{расх} \qquad (106)$$

или

$$\Sigma Q_{пр} - \Sigma Q_{расх} = 0. \qquad (107)$$

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данном аппарате (или производственной операции) должен быть равен расходу теплоты в том же аппарате (или операции).

Для аппаратов (процессов) непрерывного действия тепловой баланс, как правило, составляют на единицу времени, а для

аппаратов (процессов) периодического действия – на время цикла (или отдельного перехода) обработки.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и т. п.), происходящих в аппарате с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс подобно материальному выражают в виде таблиц, диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение:

$$Q_т + Q_ж + Q_г + Q_ф + Q_р + Q_п = Q'_т + Q'_ж + Q'_г + Q'_ф + Q'_р + Q'_п \quad (108)$$

где $Q_т$,$Q_ж$,$Q_г$ – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно;

$Q'_т$, $Q'_ж$, $Q'_г$ – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и не прореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде;

$Q_ф$ и $Q'_ф$ – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ($Q'_ф$) теплоты;

$Q_р$ и $Q'_р$ – количество теплоты, выделяющееся в результате экзо- и эндотермических реакций ($Q'_р$);

$Q_п$ – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (в виде дымовых газов, нагретого воздуха, сжигания топлива, электроэнергии и т. п.);

$Q'_п$ – потери тепла в окружающую среду, а также отвод тепла через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины $Q_т$,$Q_ж$,$Q_г$, $Q'_т$, $Q'_ж$, $Q'_г$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него по формуле:

$$Q = Gct, \quad (109)$$

где G – количество вещества,

c – средняя теплоемкость этого вещества;

t – температура, отсчитанная от какой-либо точки (обычно от 0 °С).

Теплоемкости газов в Дж/(кмоль·К), участвующих в процессе, для данной температуры в градусах °С (или Т, К) можно подсчитать, пользуясь формулой:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 . \qquad (110)$$

Коэффициенты a_0, a_1, a_2 – приведены в справочниках.

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в формулу (110) подставляют теплоемкость смеси $C_{см}$, которая может быть вычислена по закону аддитивности. Так, для смеси трех веществ в количестве G_1, G_2 и G_3, имеющих теплоемкости c_1, c_2 и c_3, теплоемкость смеси равна:

$$c_{см} = G_1 c_1 + G_2 c_2 + G_3 c_3 / (G_1 + G_2 + G_3). \qquad (111)$$

Суммарная теплота физических процессов, происходящих в аппаратах, может быть рассчитана по уравнению:

$$Q_ф = G_1 r_1 + G_2 r_2 + G_3 r_3, \qquad (112)$$

где r_1, r_2 и r_3 – теплота фазовых переходов;

G_1, G_2 и G_3 – количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате.

Количество членов в правой части уравнения (112) должно соответствовать числу индивидуальных компонентов, изменивших в аппарате свое фазовое состояние.

Тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплоты образования или теплоты сгорания веществ, участвующих в реакции. Так, по закону Гесса тепловой эффект реакции определяется как разность между теплотой образования всех веществ в правой части уравнения реакции и теплотой образования всех веществ, входящих в левую часть уравнения [25].

Изобарные теплоты образования из элементов различных веществ (или $-\Delta H^0$) приведены в справочниках физико-химических, термохимических или термодинамических величин. При этом в качестве стандартных условий приняты: темпе-

ратура 25 ^{0}C, давление $1{,}01 \cdot 10^5$ Па и для растворенных веществ концентрация 1 моль на 1 кг растворителя. Газы и растворы предполагаются идеальными.

Тепловой эффект реакции также равен сумме теплоты образования исходных веществ за вычетом суммы теплоты образования продуктов реакции:

$$\Delta H = \Sigma(\Delta H_{обр})_{исх} - (\Delta H_{обр})_{прод}. \qquad (113)$$

Пример решения задач.

Подсчитать тепловой баланс контактного аппарата для частичного окисления SO_2 производительностью 25000 м^3/ч, если состав газовой смеси: SO_2 – 9 % (об), O_2 – 11 %(об), N_2 – 80 % (об). Степень окисления диоксида серы 88%. Температура входящего газа 460 ^{0}C; выходящего – 580 ^{0}C. Средняя теплоемкость смеси (условно считаем ее неизменной) с = 2,052 кДж/(м^3 /град). Потери тепла в окружающую среду принимаем 5 % от прихода теплоты.

Решение:

$$SO_2 + ½O_2 \leftrightarrow SO_3 + 94207 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем приход теплоты. Физическая теплота газа по формуле (112):

$$Q_1 = 25000 \cdot 2.052 \cdot 460 = 23598000 \text{ кДж}.$$

Теплоты реакции:

$$Q_2 = 94207 \cdot (2250/22.4) \cdot 0.88 = 8327226 \text{ кДж}.$$

Всего приход теплоты составит $\Sigma Q_{пр}$ = 31925226 кДж.

Рассчитаем расход теплоты. Теплота, уносимая отходящими газами:

$$Q_3 = 24010 \cdot 2.052 \cdot 580 = 28564000 \text{ кДж}.$$

Потери теплоты составляют $Q_{пот}$ = 24430722 · 0.05 = =1221536 кДж.

Всего расход теплоты составит $\Sigma Q_{расх}$ = 29785536 кДж.

Следовательно, необходимо отвести теплоты:

$$\Sigma Q_{пр} - \Sigma Q_{расх} = 31925226 - 29785536 = 2139690 \text{ кДж}.$$

Материальный баланс процесса сводим в таблицу:

До контактного аппарата		После контактного аппарата	
Состав газа	$м^3$	Состав газа	$м^3$
SO_2	2250	$SO_2 = 2250 – (2250 \cdot 0{,}88)$	270
SO_3	0	$SO_3 = 2250 \cdot 0{,}88$	1980
N_2	20000	N_2	20000
O_2	2750	$O_2 = 2750 – (1980/2)$	1760
Итого	25000	Итого	24010

Невязка баланса, возникающая из-за округлений в вычислениях составляет 3,96%.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какой концентрации получается раствор KNO_3 после смешения 5 масс. ч. 40 %-ного раствора с 10 масс. ч. 25 % раствора?

2. Какой крепости получается кислота, если смешивают 2350 кг 90 % H_2SO_4 и 1150 кг 75 % H_2SO_4?

3. Смешивается 1000 кг 90 % H_2SO_4 и 800 кг 60 % HNO_3. Определить состав смеси.

4. Определить сколько вес. ч. $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ следует растворить в 100 вес. ч. H_2O, чтобы приготовить 20 % раствор $Cu(NO_3)_2$.

5. Имеется раствор, 100 кг которого содержит [в %(масс.)]: 10,0 KCl, 36,5NH_4Cl и 53,5 H_2O. Плотность раствора 1250 кг/м^3. Выразить состав раствора:

- в массовых отношениях, т. е. кг/100 кг H_2O;
- в массово-объемной концентрации, т. е. кг/1 м^3 раствора;
- в мольных отношениях, т. е. Кмоль/1000 Кмоль H_2O;
- в мольных процентах, т. е. Кмоль/100 Кмоль массы растворенных веществ;
- в ионных процентах;
- в ион-эквивалентных процентах.

6. Состав раствора взаимной системы:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \leftrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

в эквивалентах на 1000 Кмоль H_2O [Cl^- –137, $HCO3^-$ – 9, Na^+ –48, NH_4^+ –98].

Требуется выразить состав этого раствора в кг солей на 100 кг H_2O.

7. В состав алюмината натрия $NaAlO_2$ входят по 1 Кмоль Na_2O и Al_2O_3. Определить массовый процент Na_2O и Al_2O_3 в алюминате натрия.

8. Определить содержание воды и сульфата кальция в гипсе (двухводном сульфате кальция).

9. Состав влажного магнезита: 0,08 % SiO_2; 0,01 % Fe_2O_3; 40,16 % MgO; 0,36 % CaO и 6,24 % H_2O, потери при прокалива-

нии – 53,18 % (Σ=100,03 %). Пересчитать указанный состав на безводный.

10. Определить количество воды, удаляемой в 1 г при сушке аммофосной пульпы от начальной влажности 40 % до конечного влагосодержания, равного 2,5 %, для завода производительностью 640000 т продукта в год, если из 1000 кг фосфорной кислоты (32,5 % P_2O_5) получается 588,7 кг сухих солей, а соответствующее им количество пульпы равно 990 кг.

11. Рассчитать количество CaO, связанной в виде фторапатита и доломита в фосфорите Каратау, содержащем 27,5 % P_2O_5; 2,5 % фтора; 43,5 % CaO и 3,6 % MgO. (Фторапатит $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ можно представить в виде $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF$, а трехкальциевый фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ –в виде $3CaO \cdot P_2O_5$.

12. Определить теоретический расходный коэффициент для лимонита $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, применяемого при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 90 % железа при условии, что руда не содержит пустой породы и примесей.

13. Определить теоретический расходный коэффициент для гетита $HFeO_2 \cdot H_2O$, применяемого при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 91 % железа при условии, что руда не содержит пустой породы и примесей.

14. Определить теоретический расходный коэффициент для красного железняка Fe_2O_3, применяемого при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 92 % железа при условии, что руда не содержит пустой породы и примесей.

15. Определить теоретический расходный коэффициент для магнитного железняка Fe_3O_4, применяемого при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 93 % железа при условии, что руда не содержит пустой породы и примесей.

16. Рассчитать практический расходный коэффициент фосфорита, содержащего 21 % P_2O_5, для получения 1000 кг элементного фосфора, если потери фосфора на всех технологических стадиях составляют 15 масс. %. Фосфорит имеет состав $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Схематично процесс получения фосфора можно отобразить следующим образом:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \rightarrow P_2.$$

17. Рассчитать практический расходный коэффициент нефелиновой руды, содержащей 7,5 % Al_2O_3, для получения 1000 кг алюминия, если потери алюминия на всех технологических стадиях составляют 17 масс. %. Нефелин имеет состав $KNa_3[AlSiO_4]_4$. Схематично процесс получения алюминия можно отобразить следующим образом:

$$KNa_3[AlSiO_4]_4 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al.$$

18. Химический состав оконного (силикатного) стекла выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, т. е. сырьем является сода, известняк, песок. Рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью, если сода содержит 93,8 % Na_2CO_3, известняк 90,5 % $CaCO_3$, песок 99,0 % SiO_2.

19. Составить материальный баланс процесса получения водорода конверсией метана водяным паром, описываемого реакциями:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Количество паров воды в киломолях поступает в 6 раз больше, чем метана. Степень превращения метана $X_{CH4} = 0{,}98$, выход оксида углерода $\Phi_{CO} = 0{,}96$. Расчет провести на 1000 м^3/час водорода. Расчет произвести в кг/час и м^3/час. Материальный баланс выразить в табличной форме и в виде схемы материальных потоков.

20. Составить материальный баланс процесса сжигания 1000 м^3/час сероводородного газа в производстве серной кислоты по методу «мокрого катализа», если газ содержит 85 об. % H_2S и 4 об. % H_2O. Воздух содержит 1,5 об. % H_2O. отношение объемов воздуха и сероводородного газа равно 10. Степень превращения H_2S 99,5 %. Расчет произвести в кг/час и м^3/час. Процесс описывается уравнением:

$$H_2S + 1{,}5\ O_2 = H_2O + SO_2.$$

Материальный баланс выразить в табличной форме и в виде схемы материальных потоков (материально-потокового графа).

21. Составить материальный баланс процесса паровой конверсии метана

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

если степень превращения метана равна 0,95, мольное отношение $H_2O/CH_4 = 3$. Расчет вести на 1000 м^3 исходной парогазовой смеси. Расчет произвести в кг/час и м^3/час. Материальный баланс выразить в табличной форме и в виде схемы материальных потоков.

22. Составить материальный баланс процесса обжига колчедана, содержащего 45 % серы и 5,6 % влаги, если коэффициент избытка воздуха равен 1,5, а сера колчедана выгорает полностью. Горение колчедана идет с образованием оксида железа (III). Расчет произвести на 1 т колчедана. Материальный баланс представить в табличной форме и в виде материально-потокового графа.

23. Подсчитать тепловой баланс контактного аппарата для окисления SO_2 производительностью 32000 м^3/ч, если состав газовой смеси: SO_2 – 8,5 %(об), O_2 – 10,5 %(об), N_2 – 81 %(об). Расчет вести по реакции: $SO_2 + ½O_2 \leftrightarrow SO_3 + 94207$ кДж. Степень окисления диоксида серы 92 %. Температура входящего газа 450 ^{0}C; выходящего – 560 ^{0}C. Средняя теплоемкость смеси (условно считать ее неизменной) с = 2,052 кДж/(м^3/град). Потери тепла в окружающую среду принять 6 % от прихода теплоты.

24. Составить тепловой баланс реактора для получения водорода каталитической конверсией метана. Расчет вести на 1000 м^3 H_2. Потери теплоты в окружающую среду принять 6 % от прихода теплоты. Расчет вести по реакции: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 – 206200$ кДж. Соотношение компонентов в исходной газовой смеси $CH_4 : H_2O = 1:2$. Температура поступающих в реактор реагентов 105 ^{0}C; температура в зоне реакции 900 ^{0}C. Теплоемкости в кДж/(кмоль ·град^{0}C) приведены в таблице:

Температура, ^{o}C	Компоненты			
	CH_4	H_2O	CO	H_2
100	36,72	33,29	28,97	29,10
900	-	38,14	31,36	29,90

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Указ Президента Республики Казахстан от 17 мая 2003 года № 1096 «О Стратегии индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2003-2015 гг.»

2. Послание Президента Республики Казахстан – Лидера нации Нурсултана Назарбаева народу Казахстана «Стратегия «Казахстан-2050»: Новый политический курс состоявшегося государства». –Астана: Акорда, 14.12.2012 г.

3. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Том 7. Новые технологии в производстве редких металлов / Под ред. акад. *А. А. Жарменова* – Астаны: ФОЛИАНТ, 2003. – 372 с.

4. Общая химическая технология. Часть 1/ Под ред. проф. *И. П. Мухленова*. – М.: Высш. шк., 1984. –328 с.

5. Общая химическая технология. Часть 2/ Под ред. проф. *И. П. Мухленова*. – М.: Высш. шк., 1977. –328 с.

6. *Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г.* Общая химическая технология. –М.: Химия, 1990. –520 с.

7. *Белоцветов А. В., Бесков С. Д., Ключников Н. Г.* Химическая технология. – М.: Просвещение, 1976. –319 с.

8. *Соколов Р. С.* Химическая технология: Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. Т. 1 –М.: ВЛАДОС, 2000. –368 с.

9. Программа по развитию химической промышленности Республики Казахстан на 2010–2014 гг. Утверждена постановлением Правительства Республики Казахстан от 30 сентября 2010 года № 1001.

10. *Муканов Д.* Казахстан: прорыв в инновационную экономику. – Алматы, 2007. – 272 с.

11. Маркетинговые исследования «Российский рынок минеральных удобрений 2008–2013 гг.; Прогноз на 2014–2018 гг.». – М.: Консалтинговая компания «Амико», 2014. –153 с.

12. Обзор рынка фосфорсодержащих минеральных удобрений в Казахстане. – М.: Инфомайн, 2013. – 60 с.

13. *Каландаришвили А. Г.* Химические технологии в историческом развитии. Энциклопедия: Фонд знаний «Ломоносов». – 2011.

14. *Штрубе В.* Пути развития химии. Пер. с нем. в 2-х томах. – М.: Мир, 1984.

15. Развитие химической промышленности в СССР. 1917–1980 гг. в 2-х томах Т.1. Развитие научной и материально-технической базы химической промышленности / Под ред. *М. Г. Васильева* – М.: Наука, 1984.

16. *Васильев М. Г.* Химический комплекс России (Этапы развития, состояние, направления структурной перестройки). – М.: 2002. – 365 с.

17. *Бесков В. С., Жуков А. П.* Введение в химическую технологию (сырьевые и энергетические ресурсы): Учеб. пособие. –М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. – 59 с.

18. *Бесков В. С., Сафронов В. С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1999.

19. *Гужулев Э. П.* Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике: Учеб. пособие. – Омск: ОмГТУ, 2005. –384 с.

20. *Дытнерский Ю. И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. Часть 1, 2. – М.: Химия, 1995.

21. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. –278 с.

22. *Мухленов И. П. и др.* Технология катализаторов. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.

23. *Семенова И. В.* Промышленная экология: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Академия, 2009. – 528 с.

24. *Ягодин Г. А., Третьякова Л. Г.* Химическая технология и охрана окружающей среды. – М.: Знание, 1984. – 64 с.

25. *Ахметов Т. Г. и др.* Химическая технология неорганических веществ, в 2-х томах, 2002.

26. Расчеты по технологии неорганических веществ /*Под ред. М. Е.* Позина. –М.: Высш. шк., 1979.

27. Расчеты химико-технологических процессов /*Под ред. И. П. Мухленова.* – Л.: Химия, 1976. – 326 с.

28. *Бесков С. Д.* Техно-химические расчеты. – М.: Высш. шк., 1966. – 520 с.

29. *Грошева Л. П.* Принцип составления энергетического (теплового) баланса и тепловые расчеты химико-технологических процессов (учебное пособие). – В. Новгород: НГУ, 2006. – 14 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1.	Место и роль химической промышленности	7
1.1	Структура химической промышленности, ее отраслевой состав	7
1.2	Рациональное размещение химической промышленности	19
1.3	Особенности химической технологии как науки и ее связь с другими науками	23
1.4	Возникновение и основные этапы развития химической технологии	28
1.5	Роль научных исследований в развитии химической технологии	36
1.6	Основные тенденции развития химической технологии неорганических веществ	38
2.	Основные компоненты химического производства	46
2.1	Сырье химической промышленности	46
2.2	Подготовка химического сырья к переработке	55
2.3	Вода и воздух в химической промышленности	70
2.3.1	Характеристика водных ресурсов и промышленная водоподготовка	70
2.3.2	Воздух в химической промышленности	80
2.4	Энергетика химической промышленности	82
2.4.1	Классификация энергетических ресурсов	82
2.4.2	Рациональное использование энергии и новые виды энергии в химической промышленности	91
3.	Основы энерготехнологии	103
3.1	Понятие и назначение энерготехнологии	103
4.	Основные процессы химической технологии	109
4.1	Общая характеристика и классификация процессов химической технологии	109
4.2	Промышленный катализ	131
4.3	Технологические характеристики твердых катализаторов	134
4.4	Контактные аппараты	138
5.	Основы организации химического производства	144
5.1	Химическое производство как система	144

5.2	Моделирование химико-технологической системы ..	147
6.	Экономика химического производства	152
6.1	Структура экономики химического производства	152
6.2	Материальный и тепловой баланс химического процесса	157
6.3	Технико-экономические показатели химического производства	162
7.	Экологические последствия развития химических производств	168
7.1	Производственная деятельность человека и ресурсы планеты	168
7.2	Классификация основных видов техногенных загрязнений	177
7.3	Методы борьбы с последствиями экологических загрязнений	185
8.	Основные принципы создания безотходных и малоотходных производств	192
9.	Химико-технологические расчеты	203
9.1	Способы выражения концентрации растворов	203
9.2	Разбавление и смешение растворов и других веществ	207
9.3	Расчет составов и характеристик твердых материалов	211
9.4	Расчет расходных коэффициентов химического производства	213
9.5	Составление материального баланса химико-технологического процесса	215
9.6	Составление теплового баланса химико-технологического процесса	217
	Контрольные задания	222
	Библиографический список	226

Учебное издание

Виктория Игоревна Капралова
Шолпан Накишбековна Кубекова
Шарбану Уметаевна Мырзабекова

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

Учебное пособие

Нач. ОППНИ РУ *З. А. Губайдулина*
Редактор *Г. М. Дюсенбаева*
Компьютерная верстка *С. Е. Орысбекова*

Подписано в печать 25.11.2016 г.
Тираж 500 экз. Формат 60x84 1/16 Бумага типогр. № 1.
Объем 14. п.л. 13. Заказ №769. Цена договорная

Издание Казахского национального исследовательского
технического университета имени К. И. Сатпаева
Департамент по связям с общественностью КазНИТУ
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-323-006-1

